



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

208789

(11)

(B2)

[51] Int. Cl.³
A 01 N 57/32

[22] Přihlášeno 05 10 79

[21] [PV 6799-79]

[32] [31] [33] Právo přednosti od 07 10 78

[P 28 43 823.5]

Německá spolková republika

[40] Zveřejněno 30 01 81

[45] Vydáno 15 04 84

[72]

Autor vynálezu

MAURER FRITZ dr., WUPPERTAL, HOMEYER BERNHARD dr.,
LEVERKUSEN a HAMMANN INGEBORG dr., KÖLN (NSR)

[73]

Majitel patentu

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

(54) Insekticidní, akaricidní a nematocidní prostředek a způsob výroby účinné složky

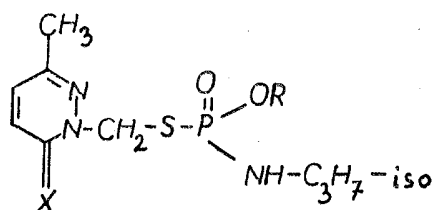
1

Vynález se týká insekticidních, akaricidních a nematocidních prostředků, které obsahují jako účinnou složku nové N-isopropyl-S-[1,6-dihydro-6-(thioxopyridazin-1-ylmethyl)esteramidy thiofosforečné kyseliny. Dále se vynález týká způsobu výroby těchto nových účinných látek.

Je již známo, že určité S-[1,6-dihydro-6-(thioxopyridazin-1-ylmethyl)esteramidy (thiono)thiofosforečné kyseliny, jako například N-allyl-O-ethyl-S-[1,6-dihydro-3-methyl-6-oxopyridazin-1-ylmethyl]esteramid thiono-thiofosforečné kyseliny, N,N-dimethyl-O-ethyl-S-[1,6-dihydro-3-methyl-6-oxopyridazin-1-ylmethyl]esteramid thiofosforečné kyseliny a N-isopropyl-O-n-propyl-S-[1,6-dihydro-3-methyl-6-thioxopyridazin-1-ylmethyl]esteramid thiono-thiofosforečné kyseliny, mají insekticidní, akaricidní a nematocidní vlastnosti (srov. DOS 2 348 736 a 2 603 052). Účinek těchto sloučenin není však, zejména při nízkých koncentracích účinné látky a při nízkých aplikovaných množstvích, vždy zcela uspokojivý.

Nyní byly nalezeny nové N-isopropyl-S-[1,6-dihydro-6-(thioxopyridazin-1-ylmethyl)esteramidy thiono-thiofosforečné kyseliny obecného vzorce I

2



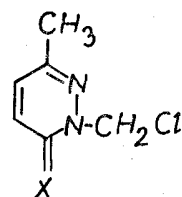
v němž

R znamená alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku a

X znamená kyslík nebo síru,

přičemž v případě, že X znamená síru, znamená symbol R pouze methylovou skupinu.

Sloučeniny obecného vzorce I se připravují tím, že se nechají reagovat 1,6-dihydro-1-chlormethyl-3-methyl-6-(thioxopyridazin-1-ylmethyl)esteramid thiono-thiofosforečné kyseliny obecného vzorce II

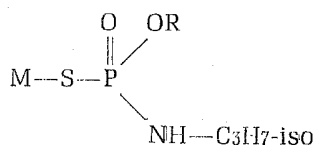


(II)

v němž

X má shora uvedený význam,

se solemi N-isopropyl-esteramidů thiofosforečné kyseliny obecného vzorce III



(III),

v němž

R má shora uvedený význam a

M znamená ekvivalent alkálického kovu, kovu alkalické zeminy nebo amoniový ekvivalent,

popřípadě za použití ředidla, při teplotách od 0 do 100 °C.

Nové sloučeniny vzorce I se vyznačují vynikající insekticidní, akaricidní a nematocidní účinností.

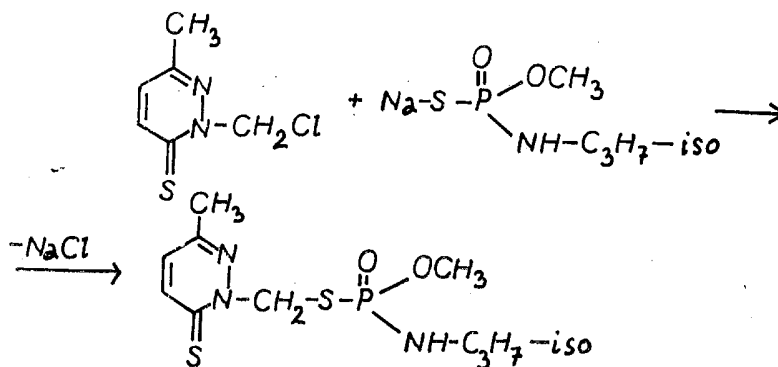
S překvapením vykazují N-isopropyl-S-[1,6-dihydro-6-(thi)oxypyridazin-1-ylmethyl]esteramidy thiofosforečné kyseliny podle vynálezu obecného vzorce I značně vyšší insekticidní, akaricidní a nematocidní účinek než ze stavu techniky známé sloučeniny analogické struktury a stejného typu účinku.

Vynález se týká zejména sloučenin obecného vzorce I, v němž

R znamená přímou alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku a

X znamená kyslík nebo síru, přičemž v případě, že X znamená síru, znamená symbol R pouze methylovou skupinu.

Použije-li se jako výchozích látek například 1,6-dihydro-1-chlormethyl-3-methyl-6-thioxypyridazinu a sodné soli N-isopropyl-O-methylesteramidu thiofosforečné kyseliny, pak lze reakci těchto sloučenin znázornit následujícím reakčním schématem:



1,6-dihydro-1-chlormethyl-3-methyl-6-(thi)oxypyridaziny, které se používají jako výchozí látky, jsou definovány vzorcem II, v němž X znamená kyslík nebo síru.

Sloučeniny vzorce II jsou již známy (srov. DOS 2 343 736 a 2 603 052).

Jako příklady lze uvést:

1,6-dihydro-1-chlormethyl-3-methyl-6-oxypyridazin a

1,6-dihydro-1-chlormethyl-3-methyl-6-thioxypyridazin.

Soli N-isopropylesteramidů thiofosforečné kyseliny, které se používají jako další výchozí látky, jsou definovány vzorcem III. V tomto vzorci mají obecné symboly následující výhodné významy:

R znamená přímou alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku a

M znamená sodík nebo draslík.

Jako příklady lze uvést:

sodnou a draselnou sůl

O-methyl-6-isopropylesteramidu thiofosforečné kyseliny,

sodnou a draselnou sůl

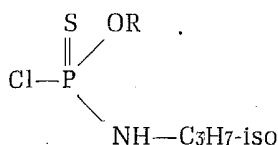
O-ethyl-N-isopropylesteramidu thiofosforečné kyseliny a

sodnou a draselnou sůl

O-n-propyl-N-isopropylesteramidu thiofosforečné kyseliny.

Výchozí sloučeniny vzorce III jsou nové.

Tyto sloučeniny vzorce III se získají tím, že se uvedou v reakci N-isopropylesterchloridy thionofosforečné kyseliny obecného vzorce IV

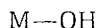


(IV),

v němž

R má shora uvedený význam a výhodně znamená přímou alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku,

s alespoň dvěma ekvivalenty hydroxysloučeniny obecného vzorce V



(V),

v němž

M má shora uvedený význam (výhodně sodík nebo draslík),

popřípadě za použití ředidla, jako například vody a methanolu, při teplotách mezi 0 a 100 °C, výhodně při 20 až 80 °C. Reakční produkty se získají například extrakcí toluenem a odpařením vodné fáze ve vakuu.

Meziprodukty vzorce IV jsou známé nebo se mohou vyrábět analogicky podle známých postupů (srov. DOS 2 348 736).

Jako příklady těchto seloučenin lze uvést: O-methyl-, O-ethyl- a O-n-propyl-N-isopropylesteramidchlorid thionofosforečné kyseliny.

Jako příklady těchto sloučenin lze uvést: vzorce V lze uvést hydroxid sodný a hydroxid draselný.

Způsob výroby N-isopropyl-S-[1,6-dihydro-6-(thi)oxypyridazin-1-ylmethyl]esteramidů thiofosforečné kyseliny se provádí výhodně za použití vhodných rozpouštědel nebo ředidel. Jako taková přicházejí v úvahu prakticky všechna inertní organická rozpouštědla. K těm náleží zejména alifatické a aromatické, popřípadě chlorované uhlovodíky, jako benzin, benzen, toluen, xylol, methylenchlorid, chloroform, tetrachlormethan, chlorbenzen a o-dichlorbenzen, ethery, jako diethylether a dibutylether, tetrahydrofuran a dioxan, ketony, jako aceton, methylethylketon, methylisopropylketon a methylisobutylketon, jakož i nitrily, jako acetonitril a propionitril.

Reakční teplota se může měnit v širokém rozmezí. Obecně se pracuje při teplotách mezi 0 a 100 °C, výhodně při 20 až 80 °C.

Postup podle vynálezu se provádí obecně při atmosférickém tlaku.

Na 1 mol 1,6-dihydro-1-chlormethyl-3-methyl-6-(thi)oxypyridazinu vzorce II se používá obecně mezi 1,0 a 1,2 mol, výhodně mezi 1,05 a 1,15 mol solí N-isopropylesteramidů thiofosforečné kyseliny vzorce III.

Reakce se provádí obecně v některém se shora uvedených ředidel a reakční směs se míchá několik hodin při potřebné teplotě. Potom se reakční směs zředí organickým rozpouštědlem, jako například toluenem a organická fáze se zpracuje jako obvykle promytím, vysušením a oddestilováním rozpouštědla. K charakterizování produktů, které se obecně získávají v olejovité formě, slouží index lomu.

Nové N-isopropyl-S-[1,6-dihydro-6-(thi)-

oxypyridazin-1-ylmethyl]esteramidy thiofosforečné kyseliny se vyznačují, jak již bylo uvedeno, vynikající insekticidní, akaricidní a nematocidní účinností. Při dobré fyto toxicitě mají dobrý účinek proti savému a žravému hmyzu, jakož i proti roztočům a nematodům.

Sloučeniny vzorce I podle vynálezu se mohou tudíž s úspěchem používat při ochraně rostlin jako prostředky k potírání škůdců.

Účinné látky mají dobrou snášitelnost pro rostliny a příznivou toxicitu pro teplokrevné, a hodí se k hubení škůdců, zejména hmyzu, sviluškovitých a nematodů v zemědělství, lesním hospodářství, při ochraně zásob a materiálů, jakož i v oblasti hygieny. Zmíněné látky jsou účinné proti normálně citlivým i rezistentním druhům, jakož i proti všem nebo jen jednotlivým vývojovým stádiím škůdců. K výše zmíněným škůdcům patří:

z řádu stejnonožců (Isopoda), například

stínka zední (*Oniscus asellus*),
svinka obecná (*Armadillidium vulgare*),
stínka obecná (*Porcellio scaber*);

z třídy mnohonožek (Diplopoda), například

mnohonožka slepá (*Blaniulus guttulatus*);

z třídy stonožek (Chilopoda), například

zemivka (*Geophilus carpophagus*),
strašník (*Scutigera spec.*);

z třídy stonoženek (Symphyla), například

Scutigerebella immaculata;

z řádu šupinušek (Thysanura), například

rybenka domácí (*Lepisma saccharina*);

z řádu chvostoskoků (Collembola), například

larvénka obecná (*Onychiurus armatus*);

z řádu rovnokřídlých (Orthoptera), například

šváb obecný (*Blatta orientalis*),
šváb americký (*Periplaneta americana*),
Leucophaea maderae,
rus domácí (*Blattella germanica*),
cvrček domácí (*Acheta domesticus*),
krtonožka (*Gryllotalpa spec.*),
saranče stěhovavá (*Locusta migratoria migratorioides*),
Melanoplus differentialis,
saranče pustinná (*Schistocerca gregaria*);

z řádu škvorů (*Dermaptera*), například

škvor obecný (*Forficula auricularia*);

z řádu všekazů (*Isoptera*), například

všekaz (*Reticulitermes spec.*);

z řádu vši (*Anoplura*), například

mšička (*Phylloxera vastatrix*),

dutilka (*Pemphigus spec.*),

veš šatní (*Pediculus humanus corporis*),

Haematopinus spec.,

Linognathus spec.;

z řádu všenek (*Mallophaga*), například

všenka (*Trichodectes spec.*),

Damalinae spec.;

z řádu třásnokřídých (*Thysanoptera*), například

třásněnka hnědonohá (*Hercinothrips femoralis*),

třásněnka zahradní (*Thrips tabaci*);

z řádu ploštic (*Heteroptera*), například

kněžice (*Eurygaster spec.*),

Dysdercus intermedius,

sítěnka řepná (*Piesma quadrata*),

štěnice domácí (*Cimex lectularius*),

Rhodnius prolixus,

Triatoma spec.;

z řádu stejnokřídých (*Homoptera*), například

molice zelná (*Aleurodes brassicae*),

Bemisia tabaci,

molice skleníková (*Trialeurodes vaporariorum*),

mšice bavlníková (*Aphis gossypii*),

mšice zelná (*Brevicoryne brassicae*),

mšice rybízová (*Cryptomyzus ribis*),

mšice maková (*Doralis fabae*),

mšice jabloňová (*Doralis pomi*),

vlnatka krvavá (*Eriosoma lanigerum*),

mšice (*Hyalopterus arundinis*),

Macrosiphum avenae,

Myzus spec.,

mšice chmelová (*Phorodon humuli*),

mšice stremchová (*Rhopalosiphum padi*),

pidikřísek (*Empoasca spec.*),

křísek (*Euscelis bilobatus*),

Nephotettix cincticeps,

Lecanium corni,

puklice (*Saissetia oleae*),

Laodelphax striatellus,

Nilaparvata lugens,

Aonidiella aurantii,

štítenka břečťanová (*Aspidiotus hederae*),

červec (*Pseudococcus spec.*),

mera (*Psylla spec.*),

z řádu motýlů (*Lepidoptera*), například

Pectinophora gossypiella,

pídalka tmavoskvrnác (*Bupalus piniarius*),

Cheimatobia brumata,

klíněnka jabloňová (*Lithocolletis blancardella*),

mol jabloňový (*Hyponomeuta padella*),

předivka polní (*Plutella maculipennis*),

bourovec prstěnitý (*Malacosoma neustria*),

bekyně pižmová (*Euproctis*

chrysorrhoea),

bekyně (*Lymantria spec.*),

Bucculatrix thurberiella,

listovníček (*Phyllocnistis citrella*),

Agrotis spec.,

osenice (*Euxoa spec.*),

Feltia spec.,

Earias insulana,

šedavka (*Heliothis spec.*),

blýskavka červicová (*Laphygma exigua*),

můra zelná (*Mamestra brassicae*),

můra sosnokaz (*Panolis flammea*),

Prodenia litura,

Spodoptera spec.,

Trichoplusia ni,

Carpocapsa pomonella,

bělásek (*Pieris spec.*),

Chilo spec.,

zavíječ kukuřičný (*Pyrausta nubilalis*),

mol moučný (*Ephestia kühniella*),

zavíječ voskový (*Galleria mellonella*),

obaleč (*Cacoecia podana*),

Capua reticulana,

Choristoneura fumiferana,

Clysia ambiguella,

Homona magnanima,

obaleč dubový (*Tortrix viridana*),

z řádu brouků (*Coleoptera*) například

červotoč proužkovaný (*Anobium*

punctatum),

korovník (*Rhizopertha dominica*),

Bruchidius obtectus,

zrnokaz (*Acanthoscelides obtectus*),

tesářík krovový (*Hylotrupes bajulus*),

bázlivec olšový (*Agelastica alni*),

mandelinka bramborová (*Leptinotarsa*

decemlineata),

mandelinka řepičnicová (*Phaedon*

cochleariae),

Diabrotica spec.,

dřepčík olejkový (*Psylliodes*

chrysocephala),

Epilachna varivestis,

maločlenec (*Atomaria spec.*),

lesák skladištní (*Oryzaephilus*

surinamensis),

květopas (*Anthonomus spec.*),

pilous (*Sitophilus spec.*),

lalokonosec rýhovaný (*Otiorrhynchus*

sulcatus),

Cosmopolites sordidus,

krytonosec šešulový (*Ceuthorrhynchus*

assimilis),

Hypera postica,

kožojed (*Dermestes spec.*),

Trogoderma spec.,

rušník (*Anthrenus spec.*),

kožojed (*Attagenus spec.*),

hrbohlav (*Lyctus spec.*),
 blýskáček řepkový (*Meligethes aeneus*),
 vrtavec (*Ptinus spec.*),
 vrtavec plstnatý (*Niptus hololeucus*),
Gibbium psylloides,
 potěmník (*Tribolium spec.*),
 potěmník moučný (*Tenebrio molitor*),
 kovařík (*Agriotes spec.*),
Conderus spec.,
 chroust obecný (*Melolontha melolontha*),
 chroustek letní (*Amphimallon solstitialis*),
Costelytra zealandica,
 z řádu blanokřídlých (*Hymenoptera*),
 například
 hřebenule (*Diprion spec.*),
 pilatka (*Hoplocampa spec.*),
 mravenec (*Lasius spec.*),
Monomorium pharaonis,
 sršeň (*Vespa spec.*),
 z řádu dvoukřídlých (*Diptera*),
 například
 komár (*Aedes spec.*),
 anofeles (*Anopheles spec.*),
 komár (*Culex spec.*),
 octomilka obecná (*Drosophila melanogaster*),
 moucha (*Musca spec.*),
 slunilka (*Fannia spec.*),
 bzučivka obecná (*Calliphora erythrocephala*),
 bzučivka (*Lucilia spec.*),
Chrysomya spec.,
Cuterebra spec.,
 střeček (*Gastrophilus spec.*),
Hyppobosca spec.,
 bodalka (*Stomoxys spec.*),
 střeček (*Oestrus spec.*),
 střeček (*Hypoderma spec.*),
 ovád (*Tabanus spec.*),
Tannia spec.,
 muchnice zahradní (*Bibio hortulanus*),
 bzunka ječná (*Oscinella frit*),
Phorbia spec.,
 květilka řepná (*Pegomyia hyoscyami*),
 vrtula obecná (*Ceratitis capitata*),
Dacus oleae,
 tiplíce bahenní (*Tipula paludosa*),
 z řádu Siphonaptera, například
 blecha morová (*Xenopsylla cheopis*),
 blecha (*Ceratophyllus spec.*),
 z řádu Arachnida, například
Scorpio maurus,
 snovačka (*Latrodectus mactans*),
 z řádu roztočů (*Acarina*), například
 zákožka svrabová (*Acarus siro*),
 klíšťák (*Argas spec.*),
Ornithodoros spec.,
 čmelík kuří (*Dermanyssus gallinae*),
 vlnovník rybízový (*Eriophyes ribis*),
Phyllocoptruta oleivora,
 klíšť (*Boophilus spec.*),
 piják (*Rhipicephalus spec.*),
 piják (*Amblyomma spec.*);
Hyalomma spec.,
 klíště (*Ixodes spec.*),
 prašivka (*Psoroptes spec.*),

strupovka (*Chorioptes spec.*),
Sarcoptes spec.,
 roztočík (*Tarsonemus spec.*),
 sviluška rybízová (*Bryobia praetiosa*),
 sviluška (*Panonychus spec.*),
 sviluška (*Tetranychus spec.*).

K nematodům škodícím rostlinám náleží rody:

hádátka (*Pratylenchus spec.*),
Radopholus similis,
 hádátka zhoubné (*Ditylenchus dipsaci*),
Tylenchulus semipenetrans,
 hádátka (*Heterodera spec.*),
Meloidogyne spec.,
 hádátka (*Aphelenchoides spec.*),
Longidorus spec.,
Xiphinema spec.,
Trichodorus spec.

Účinné látky se mohou převádět na obvyklé prostředky, jako jsou roztoky, emulze, suspenze, prášky, pěny, pasty, granuláty, aerosoly, přírodní a syntetické látky impregnované účinnými látkami, malé částice obalené polymerními látkami a obalovací hmoty pro osivo, dále na prostředky se zápalnými přísadami, jako jsou kouřové patrony, kouřové dózy, kouřové spirály apod., jakož i na prostředky ve formě koncentrátů účinné látky pro rozptýl mlhou za studena nebo za tepla.

Tyto prostředky se připravují známým způsobem, například smísením účinné látky s plnidly, tedy kapalnými rozpouštědly, zkapalněnými plyny nacházejícími se pod tlakem nebo/a pevnými nosnými látkami, popřípadě za použití povrchově aktivních činidel, tedy emulgátorů nebo/a dispergátorů nebo/a zpěňovacích činidel. V případě použití vody jako plnidla je možno jako pomocná rozpouštědla používat např. také organická rozpouštědla. Jako kapalná rozpouštědla přicházejí v úvahu: aromáty, jako xylen, toluen nebo alkylnaftaleny, chlorované aromáty nebo chlorované alifatické uhlovodíky, jako chlorbenzeny, chlorethyleny nebo methylenchlorid, alifatické uhlovodíky, jako cyklohexan nebo parafiny, například ropné frakce, alkoholy, jako butanol nebo glykol, jakož i jejich ethery a estery, dále ketony, jako aceton, methylethylketon, methylisobutylketon nebo cyklohexanon, silně polární rozpouštědla, jako dimethylformamid a dimethylsulfoxid, jakož i voda. Zkapalněnými plynými plnidly nebo nosnými látkami se míní takové kapaliny, které jsou za normální teploty a normálního tlaku plynny, například aerosolové propelanty, jako halogenované uhlovodíky, jakož i butan, propan, dusík a kysličník uhličitý. Jako pevné nosné látky přicházejí v úvahu: přírodní kamenné moučky, jako kaoliny, aluminy, mastek, křída, křemen, attapulgit, montmorillonit nebo křemelina, a syntetické kamenné moučky, jako vysoce disperzní kyselina křemičitá,

kysličník. hlinitý a křemičitany. Jako pevné nosné látky pro přípravu granulátů přicházejí v úvahu drcené a frakcionované přírodní kamenné materiály, jako vápenec, mramor, pemza, sepiolit a dolomit, jakož i syntetické granuláty z anorganických a organických mouček a granuláty z organického materiálu, jako z pilin, skořápek kokosových ořechů, kukuřičných palic a tabákových stonků. Jako emulgátory nebo/a zpěňovací činidla přicházejí v úvahu neionogenní a anionické emulgátory, jako polyoxyethylenestery mastných kyselin, polyoxyethylenethery mastných alkoholů, například alkylarylpolyglykolether, alkylsulfonáty, alkylsulfáty, arylsulfonáty a hydrolyzáty bílkovin, a jako dispergátory například lignin, sulfity a jiné oxidující látky a methylelulóza.

Prostředky podle vynálezu mohou obsahovat adheziva, jako karboxymethylcelulózu, přírodní a syntetické práškové, zrnité nebo latexovité polymery, jako arabskou gumu, polyvinylalkohol a polyvinylacetát.

Dále mohou tyto prostředky obsahovat barviva, jako anorganické pigmenty, například kysličník železitý, kysličník titaničitý a ferrokyanidovou modř, a organická barviva, jako alizarinová barviva a kovová azo-ftalocyaninová barviva, jakož i stopové prvky, například soli železa, manganu, boru, mědi, kobaltu, molybdenu a zinku.

Koncentráty obsahují obecně mezi 0,1 a 95 % hmotnostními, s výhodou mezi 0,5 a 90 % hmotnostními, účinné látky.

Účinné látky podle vynálezu je možno používat ve formě obchodních preparátů nebo/a v aplikačních formách připravených z těchto preparátů.

Obsah účinné látky v aplikačních formách připravených z obchodních preparátů se může pohybovat v širokých mezích. Koncentrace účinné látky v aplikačních formách se může pohybovat od 0,0000001 až do 100 % hmotnostních, s výhodou od 0,01 do 10 % hmotnostních.

Aplikace se provádí běžným způsobem přizpůsobeným použité aplikační formě.

Při použití proti škůdcům v oblasti hygieny a proti skladištním škůdcům se účinné látky podle vynálezu vyznačují vynikajícím reziduálním účinkem na dřevě a hlíně a dobrou stabilitou vůči alkáliím na vápených podkladech.

Příklad A

Test mezní koncentrace/nematody

pokusný nematod:

hádátka *Meloidogyne incognita*

rozpouštědlo:

3 hmotnostní díly acetonu

emulgátor:

1 hmotnostní díl alkylarylpolyglykoletheru

K přípravě vhodného účinného prostředku se smísí 1 hmotnostní díl účinné látky s uvedeným množstvím rozpouštědla, přidá se udané množství emulgátoru a koncentrát se zředí vodou na žádanou koncentraci.

Účinný prostředek se důkladně promísí s půdou silně zamořenou pokusnými nematody. Koncentrace účinné látky v prostředku nehraje prakticky žádnou roli, rozhodující je pouze množství účinné látky na jednotku objemu půdy, které se udává v ppm. Ošetřenou půdou se naplní květináče, do půdy se zaseje salát a květináče se dále uchovávají ve skleníku při teplotě 27 °C.

Po 4 týdnech se zjistí napadení kořínků salátu nematody (háčky na kořenech) a vyhodnotí se účinek účinné látky v %. Účinek je 100% v případě, že napadení je úplně zabráněno, a 0 % v případě, že napadení je přesně tak vysoké jako u kontrolních rostlin rostoucích v neošetřené, ale stejným způsobem zamořené půdě.

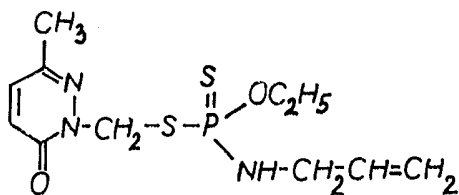
Účinné látky, použité množství a výsledky vyplývají z následující tabulky A:

Tabulka A

Test mezní koncentrace (Meloidogyne incognita)

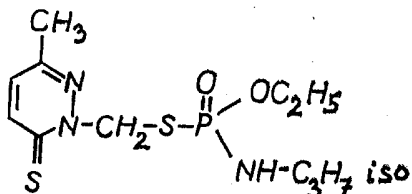
Účinná látka

Mortalita v % při koncentraci účinné látky 5 ppm

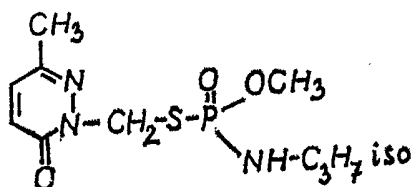


0 %

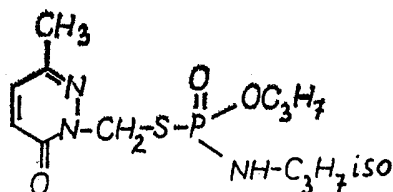
[známá]



100 %



100 %



100 %

Příklad B

Test na larvy mandelinky řeřišnicové (Phaedon cochleariae)

rozpouštědlo:

3 hmotnostní díly acetonu

emulgátor:

1 hmotnostní díl alkylarylpolglykoetheru

Za účelem přípravy vhodného účinného prostředku se smísí 1 hmotnostní díl účinné látky s uvedeným množstvím rozpouštědla a s uvedeným množstvím emulgátoru a kon-

centrát se zředí vodou na požadovanou koncentraci.

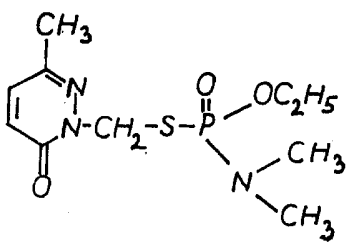
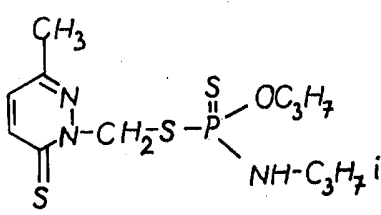
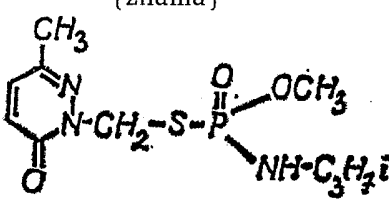
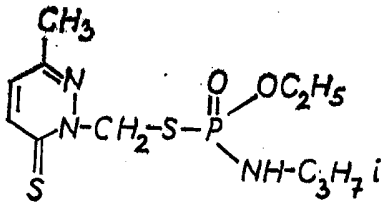
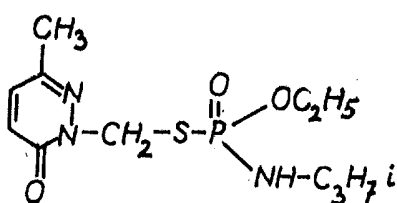
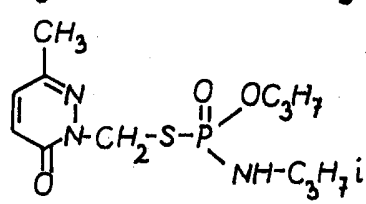
Listy kapusty (Brassica oleracea) se ošetří ponořením do účinného přípravku žádané koncentrace a takto ošetřené listy se ob-
sadí larvami mandelinky řeřišnicové (Phaedon cochleariae) pokud jsou ještě vlhké.

Po požadovaném čase se určí mortalita v proc. Přitom znamená 100 %, že byly usmr-
ceny všechny larvy a 0 % znamená, že žád-
ná z larev nebyla usmrcena.

Při tomto testu vykazují například násle-
dující sloučeniny podle vynálezu vyšší úči-
než než sloučeniny známé ze stavu techniky
(srov. tabulku B):

Tabulka B

Test na larvy Phaeton

Účinné látky	Koncentrace účinné látky v %	Mortalita v % po 3 dnech
 [známá]	0,1 0,01	100 0
 [známá]	0,1 0,01	100 0
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100

Příklad C

Test na rezistentní svilušku snovací (Tetranychus urticae)

rozpouštědlo:

3 hmotnostní díly acetonu

emulgátor:

1 hmotnostní díl alkylarylpolyglykoetheru

K přípravě vhodného účinného prostředku se smísí 1 hmotnostní díl příslušné účinné látky s uvedeným množstvím rozpouštědla

a uvedeným množstvím emulgátoru, a koncentrát se zředí vodou na žádanou koncentraci.

Rostliny fazolu obecného (Phaseolus vulgaris), silně zamořené všemi vývojovými stadii svilušky snovací (Tetranychus urticae), se ošetří ponořením do připraveného prostředku obsahujícího účinnou látku v žádané koncentraci.

Po příslušné době se zjistí mortalita v %, 100 % znamená, že byly usmrčeny všechny svilušky, 0 % znamená, že žádná ze svlušek nebyla usmrčena.

Při tomto testu vykazují například následující sloučeniny podle vynálezu lepší úč-

činek než sloučeniny známé z dosavadního stavu techniky (srov. tabulku C):

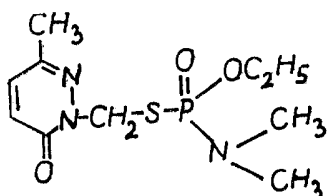
Tabulka C

Test na rezistentní kmen svilušky (Tetranychus)

Účinné látky

Koncentrace
účinné látky v %

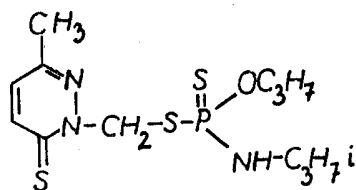
Mortalita v %
po 2 dnech



0,1
0,01

20
0

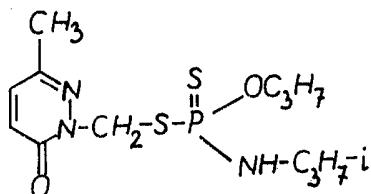
(známá)



0,1
0,01

60
0

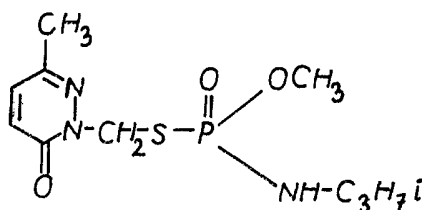
(známá)



0,1
0,01

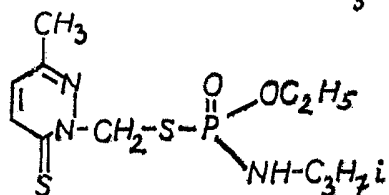
70
20

(známá)



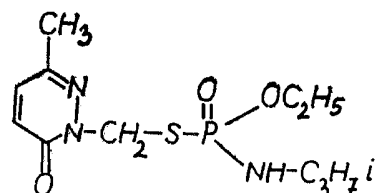
0,1
0,01

100
100



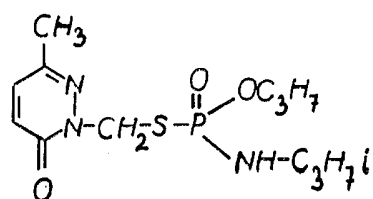
0,1
0,01

100
40



0,1
0,01

100
98



0,1
0,01

100
80

Příklad D

Test na blýskavku (Laphygma)

rozpuštědlo:

3 hmotnostní díly acetonu

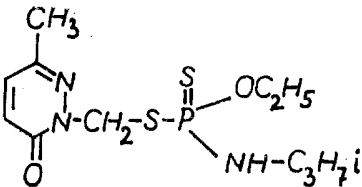
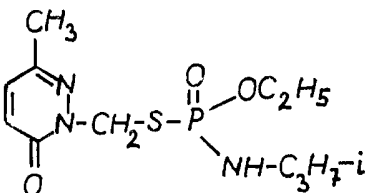
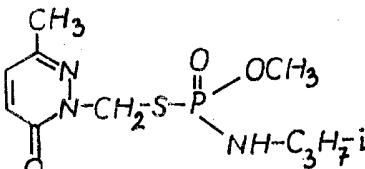
emulgátor:

1 hmotnostní díl alkylarylpolyglykoetheru

K přípravě vhodného účinného prostředku se smísí 1 hmotnostní díl účinné látky s uvedeným množstvím rozpouštědla a uvedeným množstvím emulgátoru a koncentrát se zředí vodou na požadovanou koncentraci.

Tabulka D

Test na blýskavku (Laphygma)

Účinné látky	Koncentrace účinné látky v %	Mortalita v % po 3 dnech
 (známá)	0,1 0,01	75 0
	0,1 0,01	100 70
	0,1 0,01	100 90

Příklad E

Test na mšici makovou (Doralis fabae)

rozpuštědlo:

3 díly hmotnostní acetonu

emulgátor:

1 díl hmotnostní alkylarylpolyglykoetheru

K přípravě vhodného účinného prostředku se smísí 1 díl hmotnostní účinné látky s uvedeným množstvím rozpouštědla a uvedeným množstvím emulgátoru a koncentrát se zředí vodou na požadovanou koncentraci.

Vždy 20 ml účinného prostředku žádané

Listy kapusty (Brassica oleracea) se ošetří ponořením do účinného prostředku žádané koncentrace a obsadí se housenkami blýskavky (Laphygma frugiperda) dokud jsou ještě vlhké.

Po požadované době se určí mortalita v proc. Přitom znamená 100 % stav, kdy byly všechny housenky usmrceny, zatímco 0 % znamená stav, kdy žádná z housenek nebyla usmrcena.

Při tomto testu vykazují například následující sloučeniny podle vynálezu lepší účinek než látka známá ze stavu techniky:

koncentrace se zalijí rostliny bobu (Vicia faba), které jsou silně napadeny mšicí makovou (Doralis fabae), tak aby účinný prostředek vniknul do půdy, aniž by smáčel nadzemní část rostliny. Účinná látka je přijímána kořeny a odtud je dopravována do výhonku.

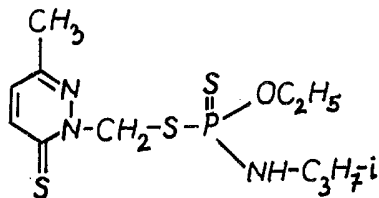
Po požadované době se určí mortalita v proc. Přitom znamená 100 %, že byly usmrceny všechny mšice, zatímco 0 % znamená, že žádná mšice nebyla usmrcena.

Při tomto testu vykazují například následující sloučeniny podle vynálezu vyšší účinek, než sloučenina známá ze stavu techniky.

Tabulka E

Test na mšici makovou (*Doralis fabae*) — systemický účinek

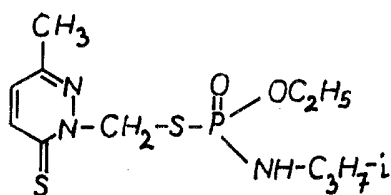
Účinné látky

Koncentrace
účinné látky v %Mortalita v % po
4 dnech

[známá]

0,1

0

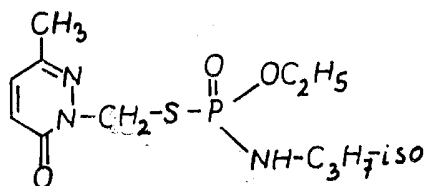


0,1

70

Příklady ilustrující způsob výroby účinných látek:

Příklad 1

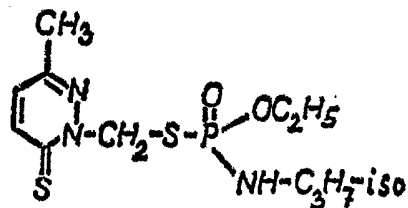


(1)

Směs 15,8 g (0,1 mol) 1,6-dihydro-1-chlor-methyl-3-methyl-6-oxopyridazinu a 24,3 g

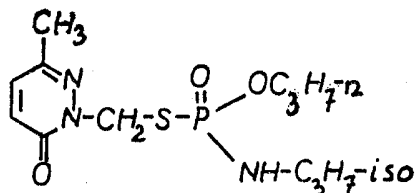
(0,11 mol) draselné soli O-ethyl-N-isopropyl-esteramidu thiofosforečné kyseliny se zahřívá ve 200 ml acetonitrilu 13 hodin na teplotu 50 °C a potom se reakční směs vymyje do 500 ml toluenu. Toluenový roztok se promyje 50 ml nasyceného roztoku kyselého uhličitanu sodného, vysuší se síranem sodným a potom se odpaří. Získá se 25 gramů (82 % teorie) O-ethyl-N-isopropyl-S-(1,6-dihydro-3-methyl-6-oxopyridazin-1-ylmethyl)esteramidu thiofosforečné kyseliny ve formě žlutého oleje o indexu lomu $n_D^{22} = 1,5396$.

Analogickým způsobem se vyrobí následující sloučeniny:



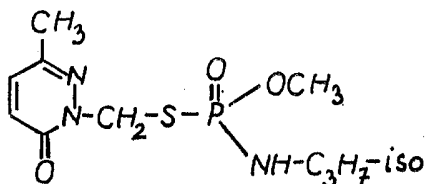
výtěžek:
74 % teorie,
index lomu:
 $n_D^{21} = 1,6031$

(2)



výtěžek:
82 % teorie,
index lomu:
 $n_D^{22} = 1,5280$

(3)

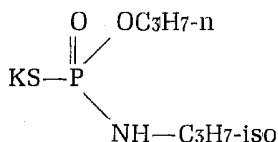


výtěžek:
89 % teorie,
index lomu:
 $n_D^{22} = 1,5495$

(4)

Soli esteramidů thiofosforečné kyseliny s alkalickými kovy, které se používají jako výchozí látky, se mohou vyrobit například následujícím způsobem:

Příklad a

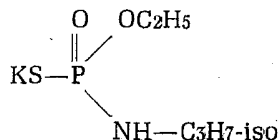


(5)

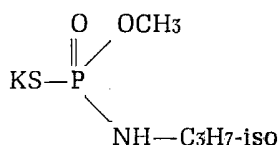
Směs 150 ml vody, 100 ml methanolu, 61,6 gramů (1,1 mol) hydroxidu draselného a 107,8 g (0,5 mol) O-propylester-N-isopropylamidchloridu thionthiofosforečné kyseliny se vaří 1 hodinu pod zpětným chladičem a potom se ochladí na teplotu místnosti. Roztok se extrahuje 200 ml toluenu, vodná fáze se oddělí a odpaří se ve vakuu k suchu. Zbytek se roztírá s acetonem, odfiltruje se ne-

rozpuštěný zbytek a z filtrátu se oddestiluje rozpouštědlo ve vakuu. Zbude 59 g (53 proc. teorie) draselné soli O-n-propyl-N-isopropylesteramidů thiofosforečné kyseliny o teplotě tání 144 °C.

Analogickým způsobem se mohou vyrobit následující sloučeniny:



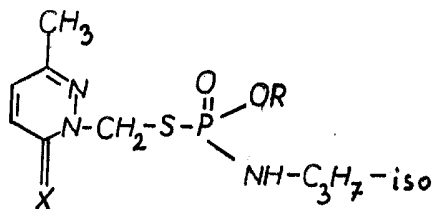
(6)



(7)

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Insekticidní, akaricidní a nematocidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jeden N-isopropyl-S-[1,6-dihydro-6-(thi)oxypyridazin-1-ylmethyl]esteramid thiofosforečné kyseliny obecného vzorce I

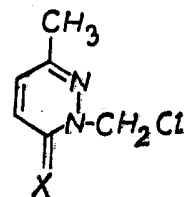


v němž

R znamená alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku a

X znamená kyslík nebo síru, přičemž v případě, že X znamená síru, znamená symbol R pouze methylovou skupinu.

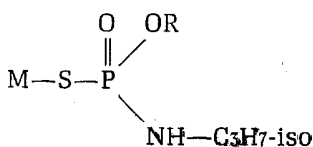
2. Způsob výroby účinné složky podle bodu 1, obecného vzorce I, vyznačující se tím, že se na 1,6-dihydro-1-chlormethyl-3-methyl-6-(thi)oxypyridazin obecného vzorce II



(II)

v němž

X má shora uvedený význam, působí solemi N-isopropylesteramidů thiofosforečné kyseliny obecného vzorce III



(III),

v němž

R má shora uvedený význam, M znamená ekvivalent alkalického kovu, kovu alkalické zeminy nebo amoniový ekvivalent, popřípadě za použití ředidla při teplotách mezi 0 a 100 °C.