

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

199743
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

- (22) Přihlášeno 25 08 78
(21) (PV 5554-78)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 26 08 77
(P 27 38 508.6)
Německá spolková republika
(40) Zveřejněno 31 10 79
(45) Vydáno 15 07 83

(51) Int. Cl.³
A 01 N 57/28

- (72) Autor vynálezu HOFFMANN HELLMUT, WÜPPERTAL, ARLT DIETER, HAMMANN INGENBORG, KÖLN, HOMEYER BERNHARD, LEVERKUSEN a STENDEL WILHELM, WUPPERTAL (NSR)
(73) Majitel patentu BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

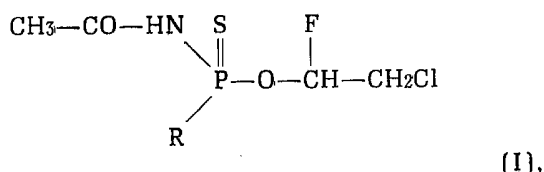
(54) Insekticidní, akaricidní a nematocidní prostředky
a způsob výroby účinné složky

1

Vynález se týká insekticidních, akaricidních a nematocidních prostředků, které obsahují jako účinnou složku nové N-acetyl-O-(1-fluor-2-chlorethyl)esteramidy thionofosforečné nebo thionofosfonové kyseliny. Dále se vynález týká způsobu výroby těchto nových, insekticidně, akaricidně a nematocidně účinných látek.

Je již známo, že estery chlórs substituované alkylfosfonové kyseliny, například O,O-dimethylester 2,2,2-trichlor-1-hydroxyethylfosfonové kyseliny, se vyznačují insekticidní a akaricidní účinností (srov. americký patentový spis č. 2 701 225).

Nyní byly nalezeny nové N-acetyl-O-(1-fluor-2-chlorethyl)esteramidy thionofosforečné nebo thionofosfonové kyseliny obecného vzorce I,



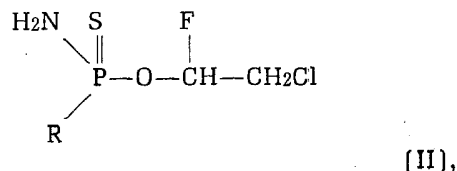
v němž

R znamená alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku nebo alkokyskupinu s 1 až 3 atomy uhlíku.

2

Nové sloučeniny se vyznačují silnými insekticidními, akaricidními a nematocidními vlastnostmi.

Podle vynálezu se nové N-acetyl-O-(1-fluor-2-chlorethyl)esteramidy thionofosforečné nebo thionofosfonové kyseliny obecného vzorce I získají tím, že se O-(1-fluor-2-chlorethyl)esteramid thionofosforečné kyseliny nebo thionofosfonové kyseliny obecného vzorce II,



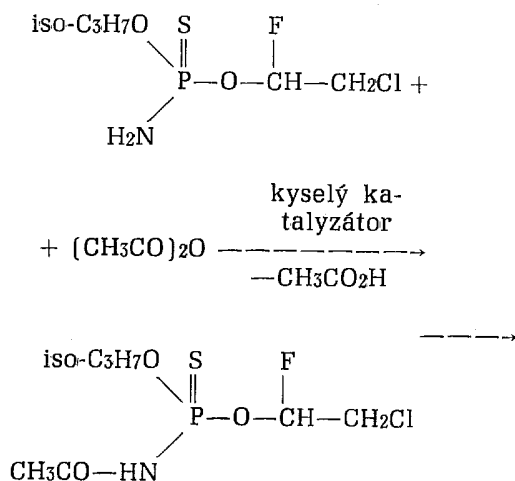
v němž

R má shora uvedený význam, nechá reagovat s acetanhydridem, popřípadě v přítomnosti rozpouštědla nebo ředidla a popřípadě v přítomnosti kyselého katalyzátoru.

N-Acetyl-O-(1-fluor-2-chlorethyl)esteramidy thionofosforečné nebo thionofosfonové kyseliny podle vynálezu vykazují s překvapením lepší insekticidní, akaricidní a nematocidní účinek než odpovídající estery chlórs substituované alkylfosfonové kyseliny

analogické struktury a stejného typu účinku. Látky podle vynálezu tak představují skutečně obohacení stavu techniky.

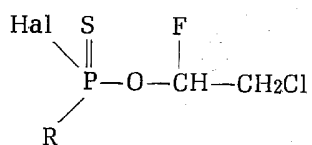
Použije-li se jako výchozích látek například O-isopropyl-O-(2-chlor-1-fluorethyl)diesteramidu kyseliny thionofosforečné a acethanhydridu, lze průběh reakce znázornit následujícím reakčním schématem:



Používané výchozí látky jsou obecně definovány vzorcem II. Obecné symboly v tomto vzorci pak mají následující významy:

R znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku nebo přímou nebo rozvětvenou alkoxykupinu s 1 až 3 atomy uhlíku.

Jakožto výchozí látky používané O-(2-chlor-1-fluorethyl)esteramidy thionofosforečné nebo thionofosfonové kyseliny vzorce II jsou předmětem starší nezveřejněné přihlášky vynálezu č. P 26 29 016.4 a mohou se vyrábět tím, že se O-(2-chlor-1-fluorethyl)esterhalogenidy kyseliny thionofosforečné nebo thionofosfonové obecného vzorce III,



(III),

v němž

Hal znamená halogen, výhodně chlor a

R má shora uvedený význam, uvádějí v reakci s amoniakem, popřípadě v přítomnosti rozpouštědla.

Jako příklady výchozích látek vzorce II lze jednotlivě uvést:

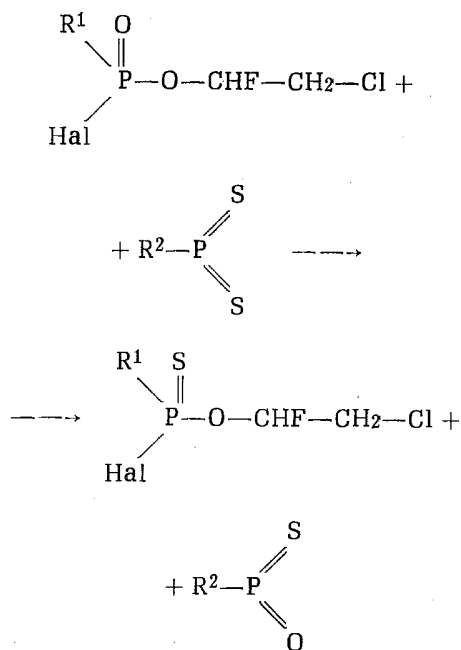
O-(2-chlor-1-fluorethyl)esteramid methan-, ethan-, n- nebo isopropanthionofosfonové kyseliny, dále O-methyl-, O-ethyl-, O-n-propyl- nebo O-isopropyl-O-(2-chlor-1-fluorethyl)-diesteramid thionofosforečné kyseliny.

O-(2-chlor-1-fluorethyl)diesterhalogenidy, které slouží jako výchozí látky pro výrobu sloučenin obecného vzorce II, se mohou vyrábět o sobě známým způsobem re-

akcí O-(1-fluor-2-chlorethyl)esterdichloridu thionofosforečné kyseliny s odpovídajícími alkoholy.

Zde jakožto výchozí látky používané O-(1-fluor-2-chlorethyl)esterdihalogenidy thionofosforečné kyseliny, jakož i O-(1-fluor-2-chlorethyl)estermonohalogenidy thionofosfonové kyseliny se mohou získat z odpovídajících O-sloučenin reakcí s anhydridy

alkan-, popřípadě aryldithiofosfonové kyseliny, popřípadě ve směsi se sulfochloridem fosforečným a popřípadě v přítomnosti rozpouštědla podle následujícího reakčního schématu:



v němž znamená

Hal totéž co uvedeno shora,

R¹ Hal nebo alkylovou skupinu a

R² alkylovou skupinu nebo arylovou skupinu.

Jako příklady O-(1-fluor-2-chlorethyl)esterdihalogenidů thionofosforečné kyseliny, popřípadě

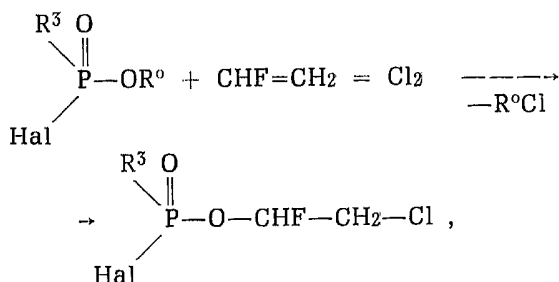
O-(1-fluor-2-chlorethyl)estermonohalogenidů kyseliny thionofosfonové lze jednotlivě uvést:

O-(2-chlor-1-fluorethyl)esterchlorid methan-, ethan-, n-propan- a isopropanthionofosfonové kyseliny a

O-(2-chlor-1-fluorethyl)esterdichlorid thionofosforečné kyseliny.

Pro tento účel jakožto výchozí látky používané O-(1-fluor-2-chlorethyl)esterhalogenidy fosfonové kyseliny, O-(1-fluor-2-chlorethyl)esterdihalogenidy fosfonové kyseliny a O-alkyl-O-(1-fluor-2-chlorethyl)diesterhalogenidy fosforečné kyseliny lze vyrobit postupem dosud nenáležícím ke stavu techniky tím, že se ester fosforečné nebo fos-

fonové kyseliny a vinylfluorid nechají reagovat za současného použití chloračních činidel, jako chloru, při teplotách mezi -50°C Celsia a $+120^{\circ}\text{C}$, popřípadě v přítomnosti Friedel-Craftsova katalyzátoru a popřípadě v přítomnosti rozpouštědla za vzniku odpovídajících O-(1-fluor-2-chlorethyl)esterhalogenidů fosforečné nebo fosfonové kyseliny podle následujícího schématu:



kde

Hal má shora uvedený význam, a

R^3 znamená alkylovou skupinu, alkoxy-skupinu nebo Hal, a

R^0 znamená alkylovou skupinu.

Jako příklady O-(1-fluor-2-chlorethyl)-esterhalogenidů fosfonové kyseliny, O-(1-fluor-2-chlorethyl)esterhalogenidů fosforečné kyseliny a O-alkyl-O-(1-fluor-2-chlorethyl)diesterhalogenidů fosforečné kyseliny lze jednotlivě uvést:

- O-(2-chlor-1-fluorethyl)esterchlorid methan-, ethan-, n-propan a isopropan-fosfonové kyseliny,
- O-(2-chlor-1-fluorethyl)esterdichlorid fosforečné kyseliny,
- dále O-methyl-, O-ethyl-, O-n-propyl-, popřípadě
- O-isopropyl-O-(2-chlor-1-fluorethyl)-diesterchlorid fosforečné kyseliny.

Acetanhydrid, který se dále používá jako výchozí látka pro výrobu sloučenin vzorce I podle vynálezu, je znám.

Způsob výroby sloučenin podle vynálezu se provádí výhodně za současného použití vhodných rozpouštědel nebo ředidel. Jako taková přicházejí v úvahu prakticky všechna inertní organická rozpouštědla. K těm patří zejména alifatické a aromatické, popřípadě chlorované uhlovodíky, jako benzen, toluen, xylen, benzin, methylenchlorid, chloroform, tetrachlormethan, chlorbenzen, nebo ethery, například diethylether a dibutylether, dioxan, dále ketony, například aceton, methylethylketon, methylisopropylketon a methylisobutylketon, dále nitrily, jako acetonitril a propionitril.

Nebo se může výchozí acetanhydrid používat v nadbytku a slouží tak současně jako reakční složka a jako rozpouštědlo. Jako katalyzátor se používá výhodně několik kapek kyseliny sírové.

Reakční teplota se může měnit v širokém rozmezí. Obecně se pracuje při teplotách

mezi 30 a 100°C , výhodně mezi 45 až 75°C .

Reakce se obecně nechává probíhat za atmosférického tlaku.

Za účelem provádění reakce se obě reakční složky předloží do reakční nádoby, přičemž se acetanhydrid používá výhodně v nadbytku a směs se nechá po přidání kyselého katalyzátoru, například kyseliny sírové, přičemž dojde k exotermní reakci, míchat několik hodin. Potom se reakční roztok vyjme organickým rozpouštědlem a organická fáze se zpracuje jako obvykle promýváním, vysušením a oddestilováním rozpouštědla.

Nové sloučeniny se získávají ve formě olejů, které se zčásti nedají destilovat bez rozkladu, avšak tzv. „dodestilováním“, tj. delším zahříváním za sníženého tlaku na mírně zvýšené teploty se zbaví posledních těžkavých podílů a tímto způsobem se čistí. K jejich charakterizování slouží index lomu.

Účinné látky mají dobrou snášitelnost pro rostliny a příznivou toxicitu pro teplotokrevné a hodí se k hubení škůdců, zejména hmyzu a 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 *Scutigera immaculata*;
- z řádu šupinušek (Thysanura) například rybenka domácí (*Lepisma saccharina*);
- z řádu chvostokoků (Collembola) například larvénka obecná (*Onychiurus armatus*);
- z řádu rovnokřídlých (Orthoptera) např. šváb obecný (*Blatta orientalis*), šváb americký (*Periplaneta americana*), *Leucophaea maderae*, rus domácí (*Blattella germanica*), cvrček domácí (*Acheta domesticus*), krtonožka (*Grylotalpa 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 vší (Anoplura) například mšička (*Phylloxera vastatrix*), dutilka (*Pemphigus spec.*), veš šatní (*Pediculus humanus corporis*), *Haematopinus spec.*, *Linognathus spec.*;

z řádu (Mallophaga) například
 všenka (*Trichodectes spec.*),
 Damalinae spec.;

z řádu třásnokřídých (Thysanoptera) např.
 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) např.
 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 střemchová (*Rhopalosiphum padi*),
 pidikřísek (*Empoasca spec.*),
 křísek (*Euscelis bilobatus*),
Nephotettis cincticeps,
Lecanium corni,
 puklice (*Saissetia oleae*),
Laodephax striatellus,
Nilaparvata lugens,
Aonidiella aurantii,
 štítěnka břechťanová (*Aspidiotus hederiae*),
 červec (*Pseudococcus spec.*),
 mera (*Psylla spec.*);

z řádu motýlů (Lepidoptera) například
Pectinophora gossypiella,
 píďalka tmavoskvrnáč (*Bupalus piniarius*),
Cheimatobia brumata,
 klíněnka jabloňová (*Lithocolletis blancarrella*),
 mol jabloňový (*Hyponomeuta padella*),
 předivka polní (*Plutella maculipennis*),
 bourovec prstenčitý (*Malacosoma neustria*),
 bekyně pižmová (*Euproctis chrysorrhoea*),
 bekyně (*Lymantria spec.*),
Bucculatrix thurberiella,
 listovníček (*Phyllocnistis citrella*),
 osenice (*Agrotis spec.*),
 osenice (*Euxoa spec.*),
Feltia spec.,
Earis insulana,
 šedavka (*Hediothis spec.*),
 blyškavka červivcová (*Laphygma exigua*),
 můra zelná (*Mamestra brassicae*),
 můra sosnokaz (*Panolis flammea*),
Prodenia litura,
 Spodoptera spec.,
Trichoplusia ni,

Carpocapsa pomonella,
 bělásek (*Pieris spec.*),
 Choilo spec.,
 zavíječ kukuřičný (*Pyrausta nubilalis*),
 mol moučný (*Ephestia kühniella*),
 zavíječ voskový (*Galleria mellonella*),
 obaleč (*Cacoecia podana*),
Capus 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*),
 tesařík krovový (*Hylotrupes bajulus*),
 bázlivec olšový (*Agelastica alni*),
 mandelinka bramborová (*Leptinotarsa decemlineata*),
 mandelinka řeřišnicová (*Phaedon cochleariae*),
Diabrotica spec.,
 dřepčík olejkový (*Phylliodes chrysocephala*),
Epilachna varivestis,
 maločlenec (*Atomaris spec.*),
 lesák skladištní (*Oryzaephilus surinamensis*),
 květostas (*Anthonomus pec.*),
 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.*),
 blyškáček řepkový (*Meligethes aeneus*),
 vrtavec (*Ptinus spec.*),
 vrtavec plstnatý (*Niptus hololeucus*),
Gibbium psylloides,
 potměník (*Tribolium spec.*),
 potměník moučný (*Tenebrio molitor*),
 kovařík (*Agriotes spec.*),
Conoderus spec.,
 chroust obecný (*Melolontha melolontha*),
 chroustek letní (*Amphimallon solstitialis*),
Costelytra zealandica;

z řádu blanokřídých (Hymenoptera) např.
 hřebenule (*Diprion spec.*),
 pilatka (*Hoplocampa spec.*),
 mravenec (*Lasius spec.*),
Monomorium pharaonis,
 sršeň (*Vespa spec.*);

z řádu dvoukřídých (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.*),
Chrysomyia 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.,
 květnilka řepná (*Pegomyia hyoscyami*),
 vrtule obecná (*Ceratitis capitata*),
Dacus oleae,
 tiplice 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 (*Arfas spec.*),
Ornithodoros spec.,
 čmelík kuří (*Dermanyssus gallinea*),
 vlnovník rybízový (*Eriophyes ribis*),
Phyllocoptura oleivora,
 klíšť (*Boophilus spec.*),
 piják (*Rhipicephalus spec.*),
 piják (*Amblyomma spec.*),
Hyalomma spec.,
 klíště (*Ixodes spec.*),
 prašivka (*Psoroptes spec.*),
 strupovka (*Chorioptes spec.*),
Sarcoptes spec.,
 roztočik (*Tarsonemus spec.*),
 sviluška rybízová (*Bryobia praetiosa*),
 sviluška (*Panonychus spec.*),
 sviluška (*Tetranychus spec.*).

K nematodům škodícím rostlinám náležejí rody:

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

Účinné látky se mohou převádět na obvyklé prostředky, jako jsou roztoky, emulze, smáčitelné prášky, suspenze, prášky, popraše, pěny, pasty, rozpustné prášky, granuláty, aerosoly, koncentráty na bázi suspenzí a emulzí, prášky pro moření osiva,

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 smíšením 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 například také organická rozpouštědla. Jako kapalná rozpouštědla přicházejí v úvahu: aromáty, jako xylen, toluen nebo alkylnafthaleny, 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 plynnými plnidly nebo nosnými látkami se míní takové kapaliny, které jsou za normální teploty a normálního tlaku plynné, například aerosolové propelanty, jako halogenované uhlovodíky, jakož i butan, propan, dusík a kysličník uhlíčitý. 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, sulfitové odpadní louhy a methylcelulóza.

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

(*Tetranychus urticae*) ve všech vývojových stádiích.

Po níže uvedené době se zjistí mortalita, která se vyjádří v %. 100 % znamená, že všechny svilušky byly usmrčeny, 0 % zna-

mená, že žádná ze svilušek nebyla usmrčena.

Při tomto testu vykazují dobrou účinnost například následující sloučeniny: 2.

TABULKA

Test na rezistentní svilušku snovací (*Tetranychus*)

Účinné látky	Koncentrace účinné látky v %	Mortalita v % po dvou dnech
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{CH}-\text{CCl}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ <p>(známá)</p>	0,1	0
$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad \text{S} \\ \quad \quad \quad \text{P}=\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3\text{O} \end{array}$	0,1	95

Příklad C

Test mezní koncentrace

Pokusný nematod: háďátko *Meloidogyne incognita*.

Rozpouštědlo: 3 hmotnostní díly acetonu.
Emulgátor: 1 hmotnostní díl alkylarylpolylglykoetheru.

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 nemato-

dy. Koncentrace účinné látky v prostředku nehraje prakticky žádnou roli, rozhodující je pouze množství účinné látky na jednotku objemu půdy, které se udává v ppm. Ošetřené půdy 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 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.

Při tomto testu vykazují dobrou účinnost například následující sloučeniny 1:

TABULKA

Test mezní koncentrace
(*Meloidogyne incognita*)

Účinná látka (vzorec)	Mortalita v % při koncentraci účinné látky 1,25 ppm
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \text{P}-\text{CH}-\text{CCl}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{OH} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array}$ <p>(známá)</p>	0
$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad \text{S} \\ \quad \quad \quad \text{P}=\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	100

Příklad D

Test na parazitující larvy dvoukřídlých

Emulgátor: 80 hmotnostních dílů nonylfenol-polyglykoetheru

Pro přípravu vhodného účinného prostředku se smísí 30 hmotnostních dílů příslušné účinné látky s uvedeným množstvím rozpouštědla, které obsahuje uvedené množství emulgátoru, a takto získaný koncentrát se

zředí vodou na požadovanou koncentraci.

Asi 20 larev bzučivky (*Lucilia cuprina*) se umístí do zkumavky, ve které jsou asi 2 ml koňské svaloviny. K tomuto koňskému masu se přidá 0,5 ml účinného přípravku. Po 24 hod. se určí mortalita v %. Přitom znamená 100 %, že byly usmrceny všechny larvy, a 0 % znamená, že žádná z larev nebyla usmrcena.

Při tomto testu vykazují dobrou účinnost například následující sloučeniny 2:

TABULKA

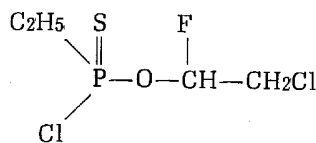
Test na parazitující larvy dvoukřídlých

účinná látka	koncentrace účinné látky v ppm	mortalita v %
$ \begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{S} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{P}-\text{NHCOCH}_3 \\ \quad \quad \quad / \\ \quad \quad \quad \text{O}-\text{CH}_3 \end{array} $	10	100

Příklady ilustrující způsob výroby účinných látek:

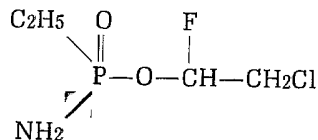
Příklad 1

a)



Suspenze 150 ml toluenu, 96 g (0,4 mol) anhydridu anisylidithiofosforečné kyseliny a 84 g (0,4 mol) O-(2-chlor-1-fluorethyl)esterchloridu ethanfosfonové kyseliny se zahřívá 2 hodiny na teplotu 115 až 120 °C, potom se ochladí, vylijí se do 1 litru ligroinu, zfiltruje se přes silikagel, rozpouštědlo se odpaří a zbytek se destiluje. Získá se 33 g (73 % teorie) O-(2-chlor-1-fluorethyl)esterchloridu thionoethanfosfonové kyseliny s bodem varu 82 °C/266 Pa.

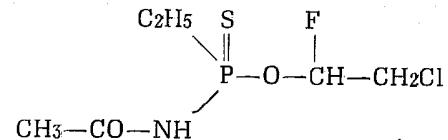
b)



Do roztoku 67,5 g (0,3 mol) O-(2-chlor-1-fluorethyl)esterchloridu thionoethanfosfonové kyseliny, který byl vyroben podle odst. a), v 300 ml acetonitrilu se za míchání při teplotě 15 až 20 °C zavádí amoniak. Konec reakce se ukáže tím, že reakční směs zůstane i po přerušení zavádění proudu amoniaku alkalická. Reakční směs se vyjme 500 ml toluenu a organická fáze se několikrát pro-

myje vodou, vysuší se síranem sodným a zfiltruje se. Toluén se oddestiluje a zbytek se dodestiluje za vakua rtuťové vývěvy. Získá se 51 g (83 % teorie) O-(2-chlor-1-fluorethyl)esterchloridu thionoethanfosfonové kyseliny s indexem lomu $n_D^{24} = 1,5111$.

c)

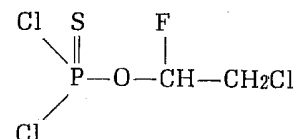


[sloučenina 1]

Ke směsi 21 g (0,1 mol) O-(2-chlor-1-fluorethyl)esterchloridu thionoethanfosfonové kyseliny a 11 g acethanhydridu se přidají 2 kapky čisté, koncentrované kyseliny sírové, přičemž teplota vystoupí na 55 °C. Reakční směs se ponechá stát přes noc, vyjme se toluénem a organická fáze se promyje do neutrální reakce roztokem bikarbonátu. Po vysušení organické fáze se toluén odpaří ve vakuu a zbytek se destiluje za použití vakua vyvozovaného rtuťovou vývěvou. Získá se 18 g (73 % teorie) O-(2-chlor-1-fluorethyl)-N-acetylerchloridu thionoethanfosfonové kyseliny s indexem lomu $n_D^{24}: 1,5080$.

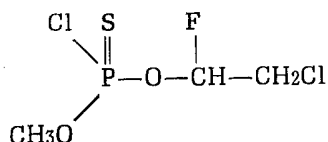
Příklad 2

a)



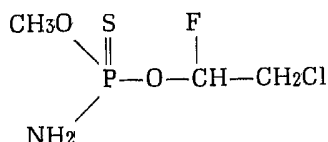
Směs 17 g sulfochloridu fosforečného, 12 g (0,05 mol) O-(2-chlor-1-fluorethyl)esterdichloridu fosforečné kyseliny a 3 g anhydridu methandithiofosfonové kyseliny se zahřívá 15 hodin na teplotu 150 °C [vnější teplota], potom se ochladí, zředí se 200 ml ligroinu, zfiltruje se přes silikagel, rozpouštědlo se odpaří ve vakuu a zbylý zbytek se destiluje. Získá se 7 g (61 % teorie) podle plynového chromatogramu 90% O-(2-chlor-1-fluorethyl)esterdichloridu thionofosforečné kyseliny s bodem varu 65 °C/300 Pa.

b)



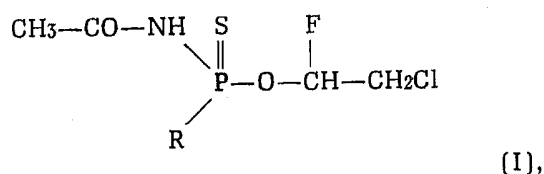
K roztoku 47 g (0,2 mol) O-(1-fluor-2-chlorethyl)esterdichloridu thionofosforečné kyseliny ve 300 ml toluenu se přidá za chlazení 0,2 mol roztoku methoxidu sodného, směs se míchá 30 minut při teplotě až 10 °C, potom se dvakrát promyje vodou, vysuší se organická fáze síranem sodným, toluen se odpaří za sníženého tlaku a zbytek se destiluje. V 81% výtěžku se získá O-methyl-O-(1-fluor-2-chlorethyl)diesterchlorid thionofosforečné kyseliny s bodem varu 38 až 42 °C/1,3 Pa.

c)



PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Insekticidní, akaricidní a nematocidní prostředky, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahují alespoň jeden N-acetyl-O-(1-fluor-2-chlorethyl)esteramid thionofosforečné nebo thionofosfonové kyseliny obecného vzorce I,

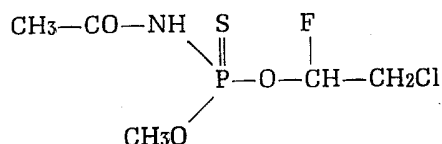


v němž

R znamená alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku.

Do roztoku 23 g (0,1 mol) O-methyl-O-(1-fluor-2-chlorethyl)diesterchloridu ve 200 mililitrech acetonitrilu se zavádí při teplotě +20 °C až do konce reakce amoniak. Reakční směs se vylíje do vody, vyjme se toluenem, organická fáze se promyje vodou a vysuší se síranem sodným, toluen se odpaří a zbytek se oddestiluje za silně sníženého tlaku. Získá se 16 g (77 % teorie) O-methyl-O-(1-fluor-2-chlorethyl)esteramidu thionofosforečné kyseliny s indexem lomu n_D^{25} : 1,4930.

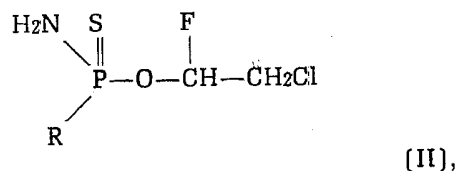
d)



(sloučenina 2)

Do roztoku 20 ml toluenu, 21 g (0,1 mol) O-methyl-O-(1-fluor-2-chlorethyl)diesteramidu thionofosforečné kyseliny a 11 g acetylanhydridu se přidá za míchání 0,5 ml čisté, koncentrované kyseliny sírové, přičemž teplota vystoupí na 55 °C. Reakční směs se ponechá v klidu přes noc, vyjme se toluenem a organická fáze se promyje roztokem kyselého uhličitánu do neutrální reakce. Po vysušení síranem sodným se směs zfiltruje a toluen se odpaří ve vakuu. Zbytek se destiluje za použití rtuťové vývěvy. Získá se 16 g (64 % teorie) O-methyl-O-(2-chlor-1-fluorethyl)-N-acetyldiesteramidu thionofosforečné kyseliny o indexu lomu n_D^{24} : 1,4959.

2. Způsob výroby účinné složky podle bodu 1 obecného vzorce I, vyznačující se tím, že se na O-(1-fluor-2-chlorethyl)esteramid thionofosforečné nebo thionofosfonové kyseliny obecného vzorce II,



v němž

R má shora uvedený význam, působí acetylanhydridem, popřípadě v přítomnosti rozpouštědla nebo ředidla a popřípadě v přítomnosti kyselého katalyzátoru.