



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

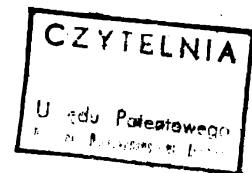
Zgłoszono: 10.07.76 (P. 191118)

Pierwszeństwo: 12.07.75 Republika  
Federalna  
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 12.04.77

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1978

Int. Cl.<sup>2</sup> A01N 9/36



Twórca wynalazku \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen  
(Republika Federalna Niemiec)

### Środek owadobójczy i roztoczobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek owadobójczy i roztoczobójczy zawierający nowe estry 0-etylowe kwasu 0-pirydazynylotionobenzenofosfonowego jako substancję czynną.

Wiadomo, że określone estry 0-etylowe kwasu 0-pirydazynylotionobenzenofosfonowego, na przykład ester 0-etylowy kwasu 0-(1,6-dwuwodoro-6-keto-pirydazynylo-3)-tionobenzenofosfonowego, mają właściwości owadobójcze i roztoczobójcze (opis patentowy RFN DOS nr 1 770 067).

Stwierdzono, że doskonałe właściwości owadobójcze i roztoczobójcze mają nowe estry 0-etylowe kwasu 0-pirydazynylotionobenzenofosfonowego o wzorze 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy, hydroksyalkilowy, chlorowcoalkilowy, cyjanoalkilowy, karbalkoksyalkilowy i karboalkilowy o 1—4 atomach węgla w rodnikach alkilowych, albo rodnik fenyłowy ewentualnie jedno- lub wielopodstawiony rodnikiem alkilowym o 1—4 atomach węgla.

Nowe estry 0-etylowe kwasu 0-pirydazynylotionobenzenofosfonowego o wzorze 1 można otrzymać w ten sposób, że a) halogenki estrów kwasu 0-etylo-tionobenzenofosfonowego o wzorze 2, w którym Hal oznacza atom chlorowca, korzystnie chloru, poddaje się reakcji z pochodnymi 1,6-dwuwodoro-3-hydroksy-6-keto-pirydazyny o wzorze 3, w którym R ma znaczenie wyżej podane, ewentualnie w obecności środka wiążącego kwas i ewentualnie w obecności rozpuszczalnika, albo b) w przypad-

2

ku, gdy R oznacza grupę hydroksymetylową, ester 0-etylowy kwasu 0-(1,6-dwuwodoro-6-keto-pirydazynylo-3)-tionobenzenofosfonowego o wzorze 4 poddaje się reakcji z formaldehydem, albo c) w przypadku, gdy R oznacza grupę chlorowcometylową, ester 0-etylowy kwasu 0-(1,6-dwuwodoro-6-pirydazynylo-3)-tionobenzenofosfonowego o wzorze 4 poddaje się reakcji z formaldehydem, a otrzymany odpowiedni związek N-1-hydroksymetylowy poddaje się następnie, bez pośredniego wyodrębniania, reakcji z chlorem tionyłu, albo d) w przypadku, gdy R oznacza rodnik alkilowy, związki o wzorze 4 poddaje się reakcji z halogenkami alkilowymi o wzorze 5, w którym Alkil oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, a Hal<sub>1</sub> oznacza atom chlorowca, korzystnie chloru lub bromu, ewentualnie w obecności środka wiążącego kwas i ewentualnie w obecności rozpuszczalnika.

20 Niespodziewanie nowe estry 0-etylowe kwasu 0-pirydazynylotionobenzenofosfonowego wykazują lepsze działanie owadobójcze i roztoczobójcze, niż odpowiednie znane związki o analogicznej budowie i tym samym kierunku działania, jak na przykład ester 0-etylowy kwasu 0-(1,6-dwuwodoro-6-keto-pirydazynylo-3)-tionobenzenofosfonowego. Środki według wynalazku stanowią więc wzbogacenie stanu techniki.

30 W przypadku stosowania jako związków wyjściowych na przykład chlorku kwasu 0-etylo-tio-

nobenzenofosfonowego i 1,6-dwuwodoro-1-(2,4-dwumetylofenylo)-3-hydroksy-6-keto-pirydazyny względnie estru 0-etylowego kwasu 0-(1,6-dwuwodoro-6-keto-pirydazynylo-3)-tionobenzenofosfonowego i formaldehydu względnie formaldehydu i chlorku tionylu względnie bromku metylu, przebieg reakcji można przedstawić za pomocą schematów 1—4.

Stosowane substancje wyjściowe określone są wzorami 2—5. We wzorach tych korzystnie R oznacza prosty lub rozgałęziony rodnik alkilowy, hydroksyalkilowy, cyjanoalkilowy, chloroalkilowy o 1—3 atomach węgla w poszczególnych rodnikach alkilowych, rodnik karboalkoksyalkilowy lub karboalkilowy o 1 i 2 atomach węgla, ponadto rodnik fenylowy ewentualnie jedno- lub dwupodstawiony rodnikiem metylowym lub etylowym.

Stosowane jako substancje wyjściowe halogenki estrów kwasu 0-etylotionobenzenofosfonowego o wzorze 2 są znane z literatury lub też można je otrzymać znanymi metodami, na przykład Houben-Weyl „Organische Phosphor-Verbindungen” tom XII/1, str. 561, podobnie jak ester 0-etylowy kwasu 0-(1,6-dwuwodoro-6-keto-pirydazynylo-3)-tionobenzenofosfonowego o wzorze 4 (ogłoszony niemiecki opis patentowy nr 1 770 067). Halogenki alkilowe o wzorze 5 są również znanymi związkami. Jako przykłady wymienia się chlorek względnie bromek metylu, etylu, n-propylu i izopropylu.

Znane pochodne 1,6-dwuwodoro-3-hydroksy-6-keto-pirydazyny o wzorze 3 można otrzymać znanymi metodami z odpowiednio podstawionych hydrazyn i bezwodnika kwasu maleinowego albo z hydrazynu kwasu maleinowego i związków winylowych [np. B. J. Drue, Helv. 37, 510 (1954); K. Eichenberger, H. Staehelin, J. Drue, Helv. 37, 337 (1954); H. Feuer, R. Harmetz, J. Amer. Chem. Soc. 80, 5877 (1958)].

Jako przykłady wyżej wymienionych pochodnych wymienia się 1-metylo-, 1-etylo-, 1-n-propylo-, 1-izopropylo-, 1-hydroksymetylo-, 1-(2-hydroksyetylo)-, 1-(3-hydroksypropylo)-, 1-cyjanometylo-, 1-(2-cyjanoetylo)-, 1-chlorometylo-, 1-(2-chloroetylo)-, 1-(3-chloropropylo)-, 1-karbometoksymetylo-, 1-karboetoksymetylo-, 1-karbo-n-propoksymetylo-, 1-karbo-izopropoksymetylo-, 1-(2-karboetoksyetylo)-, 1-(2-karboetoksypropylo)-, 1-(3-karboetoksy-propylo)-, 1-metylokarbometylo-, 1-etylokarbometylo-, 1-(2-metylokarboetylo)-, 1-(2-etylokarboetylo)-, 1-fenylo-, 1-(2-metylofenylo)-, 1-(2-etylofenylo)-, 1-(4-metylofenylo)-, 1-(4-etylofenylo)-, 1-(2,4-dwumetylofenylo)-, 1-(2,4-dwumetylofenylo)-1,6-dwuwodoro-3-hydroksy-6-keto-pirydazynę.

Reakcje według wariantów a) i d) prowadzi się korzystnie z zastosowaniem odpowiednich rozpuszczalników i rozcieńczalników, przy czym praktycznie można stosować wszelkie obojętne rozpuszczalniki organiczne. Korzystnie stosuje się alifatyczne i aromatyczne, ewentualnie chlorowane węglowodory, takie jak benzen, toluen, ksylen, benzyna, chlorek metylenu, chloroform, czterochlorek węgla, chlorobenzen, albo etery, takie jak eter etylowy i butylowy, dioksan, ponadto ketony, na przykład aceton, metyloetyloketon, metyloizopro-

pyloketon i metyloizobutyloketon, a także nityle, na przykład acetonitryl i propionitryl. Warianty a) i d) prowadzi się również korzystnie w obecności środków wiążących kwas. Jako środki wiążące kwas można stosować wszelkie znane akceptory kwasu, korzystnie węglany i alkoholany metali alkalicznych, na przykład węglan, metylan lub etylan sodu i potasu, ponadto alifatyczne, aromatyczne lub heterocykliczne aminy, na przykład trójetyloaminę, trójmetyloaminę, dwumetyloaniilinę, dwumetylobenzyloaminę i pirydynę.

Wszystkie warianty reakcji wytwarzania związków o wzorze 1 można prowadzić w szerokim zakresie temperatur. Na ogół reakcję prowadzi się w temperaturze 0—150°C, korzystnie 40—100°C.

Procesy prowadzi się na ogół pod ciśnieniem normalnym.

Składniki reakcji wprowadza się korzystnie w stosunkach równomolowych. Nadmiar jednego lub drugiego składnika nie przynosi istotnych korzyści. Tylko w wariantach b) i c) wprowadza się nadmiar roztworu formaliny. Warianty a) i d) prowadzi się na ogół w wyżej wymienionych rozpuszczalnikach w wyżej podanych temperaturach. Reakcje według wariantów a) i d) prowadzi się korzystnie w obecności środka wiążącego kwas. Przeróbkę mieszaniny poreakcyjnej we wszystkich wariantach prowadzi się tak, że po zakończeniu reakcji mieszaninę chłodzi się, wylewa do organicznego rozpuszczalnika, na przykład chlorku metylenu, po czym fazę organiczną poddaje zwykłej obróbce drogą przemysłu, suszenia i oddestylowania rozpuszczalnika.

Nowe związki wydzielają się w postaci oleju, który nie daje się destylować bez rozkładu. Można go jednak uwolnić od lotnych składników i tym samym oczyścić przez tak zwane „poddestylowanie”, to jest dłuższe ogrzewanie pod zmniejszonym ciśnieniem w lekko podwyższonej temperaturze. Związki te charakteryzuje się ich współczynnikiem załamania. Jak już wspomniano, nowe estry 0-etylowe kwasu 0-pirydazynytionobenzenofosfonowego wykazują doskonałe właściwości owadobójcze i roztoczobójcze. Działają one nie tylko przeciwko szkodnikom roślin, szkodnikom sanitarnym i magazynowym, ale również przeciwko pasożytom zwierzęcym (ektopasożytom), takim jak pasożytnące larwy much. Przy niewielkiej tylko fitotoksyczności wykazują doskonałe działanie przeciwko owadom o narządzie gębowym ssącym jak i gryzącym, oraz przeciwko roztoczom.

Z powyższych względów nowe związki można z powodzeniem stosować w dziedzinie ochrony roślin oraz w dziedzinie higieny, ochrony magazynowanych materiałów oraz w weterynarii jako środki do zwalczania szkodników.

Do owadów o narządzie gębowym ssącym zwalczanych przez środki według wynalazku należą głównie mszyce (Aphidae), takie jak mszyca brzoskwińczo-ziemniaczana (*Myzus persicae*), mszyca trzmielinowo-burakowa (*Doralis fabae*), mszyca czeremchowo-zbożowa (*Rhopalosiphum padi*), mszyca grochowa (*Macrosiphum pisi*), mszyca ziemniaczana smugowana (*Macrosiphum solanifolii*), mszyca porzeczkowa (*Cryptomyzus korschelti*),

mszyca jabłoniowo-babkowa (*Sappaphis mali*), mszyca śliwowo-trzciniowa (*Hyalopterus arundinis*), mszyca wiśniowo-przytuliowa (*Myzus cerasi*), ponadto czerwcowate (*Coccina*), takie jak tarcznik oleandrowiec (*Aspidiotus hederæ*), *Lecanium hesperidum*, *Pseudococcus maritimus*, przyłżeńce (*Thysanoptera*), np. *Hercinothrips formalis*, pluskwiaki, np. pluszczyniec burakowy (*Pisuma quadrata*), *Dysdercus intermedius*, pluskwa domowa (*Cimex lectularius*), *Rhodnius prolixus*, *Triatoma infestans*, dalej piewiki, np. *Euscelis bilobatus* i *Nephotettix bipunctatus*.

Do owadów o narządzie gębowym gryzącym zwalczanych przez środki według wynalazku należą przede wszystkim gąsienice motyli (*Lepidoptera*), takich jak tantniś krzyżowiaczek (*Plutella maculipennis*), brudnica nieparka (*Lymantria dispar*), kuprówka rudnica (*Euproctis chrysorrhoea*), prządka pierścienica (*Malacosoma neustria*), ponadto piętnówka kapustówka (*Mamestra brassicae*), zbożówka rolnicza (*Agrotis segetum*), bielinek kapustnik (*Pieris brassicae*), piędzik przedzimek (*Cheimatobia brumata*), zwójka zieloneczka (*Tortrix viridana*), *Laphygma frugiperda*, *Prodenia litura*, dalej namiotnik owocowy (*Hyponomeuta padella*), molik mączny (*Ephestia kühniella*) i barciak większy (*Galleria mellonella*).

Ponadto do owadów o narządzie gębowym gryzącym zwalczanych przez środki według wynalazku należą chrząszcze (*Coleoptera*), takie jak wołek zbożowy (*Sitophilus granarius* = *Calandra granaria*), stonka ziemniaczana (*Leptinotarsa decemlineata*), kałudnica zielonka (*Gastrophysa viridula*), żaczka chrzanówka (*Phaedon cochleariae*), słodyszek rzepakowy (*Meligethes aeneus*), kistnik maliniak (*Byturus tomentosus*), strąkowiec fasolowy (*Bruchidius* = *Acanthoscelides obtectus*), *Dermestes frischii*, skórek zbożowiec (*Trogoderma granarium*), trójszyk gryzący (*Tribolium castaneum*), wołek kukurydziany (*Calandra* lub *Sitophilus zeamais*), żywiak chlebowiec (*Stegobium paniceum*), mącznik młynarek (*Tenebrio molitor*), spichrzel surynamski (*Oryzaephilus surinamensis*) oraz rodzaje żyjące w glebie, np. mrówki (*Agriotes spec.*), chrabąszcze majowe (*Melolontha melolontha*), karaluchy, np. prusak (*Blatella germanica*), przybyszka amerykańska (*Periplaneta americana*), *Leucophaea* lub *Rhyparobia maderae*, karaczan wschodni (*Blatta orientalis*), *Blaberus giganteus*, *Blaberus fuscus*, *Henschoutedenia flexivitta*, dalej różnoskrzydłe, np. świerszcz domowy (*Gryllus domesticus*), termity, np. *Reticulitermes flavipes* i błonoskrzydłe, np. mrówki, na przykład hurtnica czarna (*Lasius niger*).

Z dwuskrzydłych zwalczają głównie muchy, np. wywilżynę karłowką (*Drosophila melanogaster*), owocankę południówkę *Ceratitis capitata*), muchę domową (*Musca domestica*), muchę pokojową (*Fannia canicularis*), *Phormia regina*, plujkę rudogłową (*Calliphora erythrocephala*), oraz bolimuszkę kleparkę (*Stomoxys calcitrans*), dalej długoczułkie, takie jak komary, np. *Aedes aegypti*, *Culex pipiens* i *Anopheles stephensi*.

Do roztoczy (*Acari*) zwalczanych przez środki według wynalazku należą głównie przedziorkowa-

te (*Tetranychidae*), np. przedziorek chmielowiec (*Tetranychus telarius* = *Tetranychus althaeae* lub *Tetranychus urticae*) i przedziorek owocowiec (*Paratetranychus pilosus* = *Panonychus ulmi*); szpecielowate, np. szpeciel porzeczkowy (*Eriophyes ribis*), roztocza różnopazurkowate, np. *Hemitarsonemus latus* i roztoczek truskawkowy (*Tarsonemus pallidus*) oraz kleszcze, np. *Ornithodoros moubata*.

W przypadku stosowania w dziedzinie higieny i przechowywania, zwłaszcza przeciwko muchom i komarom, środki według wynalazku wykazują doskonałe działanie pozostałościowe na drewnie i glinie oraz dobrą odporność na alkalia na uwapnionych podłożach.

Substancje czynne można przeprowadzać w zwykłe zestawy w postaci roztworów, emulsji, zawiesin, proszków, past i granulatów. Otrzymuje się je w znany sposób, np. przez zmieszanie substancji czynnych z rozcieńczalnikami, to jest ciekłymi rozpuszczalnikami, skroplonymi pod ciśnieniem gazami i/lub stałymi nośnikami, ewentualnie stosując substancje powierzchniowo-czynne, takie jak emulgatory i/lub dyspergatory i/lub środki pianotwórcze. W przypadku stosowania wody jako rozcieńczalnika można stosować np. rozpuszczalniki organiczne jako rozpuszczalniki pomocnicze. Jako ciekłe rozpuszczalniki można stosować zasadniczo związki aromatyczne, np. ksylen, toluen, benzen lub alkilonaftaleny, chlorowane związki aromatyczne lub chlorowane węglowodory alifatyczne, takie jak chlorobenzeny, chloroetyleny lub chlorek metylenu, węglowodory alifatyczne, np. cykloheksan lub parafiny, np. frakcje ropy naftowej, alkohole, takie jak butanol lub glikol oraz jego etery i estry, ketony, takie jak aceton, metyloetyloketon, metyloizobutyloketon lub cykloheksanon, rozpuszczalniki o dużej polarności, takie jak dwumetyloformamid i sulfotlenek dwumetylowy, a także wodę. Jako skroplone gazowe rozcieńczalniki lub nośniki stosuje się ciecze, które w normalnej temperaturze i pod normalnym ciśnieniem są gazami, np. gazy aerozolotwórcze, takie jak chlorowcowęglowodory, np. freon. Jako stałe nośniki stosuje się naturalne mączki mineralne, takie jak kaoliny, tlenki glinu, talk, kreda, kwarc, atapulgit, montmorylonit lub ziemia okrzemkowa i syntetyczne mączki nieorganiczne, takie jak kwas krzemowy o wysokim stopniu rozdrobnienia, tlenek glinu i krzemiany. Jako emulgatory i/lub środki pianotwórcze stosuje się emulgatory niejonotwórcze i anionowe, takie jak estry politlenku etylenu i alkoholi tłuszczowych, np. etery alkiloarylopoliglikolowe, alkilosulfoniany, siarczany alkilowe, arylosulfoniany i hydrolizaty białka. Jako środki dyspergujące stosuje się np. ligninę, ługi posiarczynowe i metylocelulozę. Preparaty nowych substancji czynnych mogą zawierać domieszki innych, znanych substancji czynnych.

Preparaty zawierają na ogół 0,1—95% wagowych, korzystnie 0,5—90% wagowych substancji czynnej.

Substancje czynne można stosować same, w postaci koncentratów lub przygotowanych z nich postaci roboczych, takich jak gotowe do użycia roz-

twory, emulsje, pianki, zawiesiny, proszki, pasty, proszki rozpuszczalne, proszki do opylania i granulaty.

Srodki stosuje się w znany sposób, np. przez opryskiwanie, opryskiwanie mgławicowe, opylanie mgławicowe, opylanie, rozsiewanie, odymianie, gazowanie, podlewanie, zaprawianie lub inkrustowanie.

Stężenie substancji czynnych w preparatach roboczych może wahać się w szerokich granicach, na ogół wynosi 0,001—10%, korzystnie 0,01—1%. Substancje czynne można stosować z dobrym wynikiem w sposobie Ultra-Low-Volume (ULV), w którym można nanosić preparaty zawierające do 95% substancji czynnej, a nawet samą 100% substancję czynną.

Następujące przykłady bliżej wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. Testowanie larw Phaeton

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu

Emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego

W celu otrzymania korzystnego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i podaną ilością emulgatora i koncentrat rozcieńcza wodą dożądanego stężenia. Preparatem substancji czynnej opryskuje się do orosienia listy kapusty (*Brassica oleracea*) i obsadza je larwami żaczki chrzanówki (*Phaedon cochleariae*). Po upływie podanego czasu określa się stopień śmiertelności w %, przy czym 100% oznacza, że wszystkie larwy zostały zabite, a 0% oznacza, że żadna larwa nie została zabita.

W tablicy I podaje się substancje czynne, stężenie substancji czynnej, czas badania i uzyskane wyniki:

Tablica I  
Testowanie larw Phaeton

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Stopień śmiertelności w % po upływie 3 dni
związek o wzorze 6 (znany)	0,01	100
	0,001	0
związek o wzorze 7	0,01	100
	0,001	100

Przykład II. Testowanie Myzus (działanie kontaktowe)

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu

Emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego

W celu otrzymania korzystnego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i podaną ilością emulgatora i koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia. Preparatem substancji czynnej opryskuje się do orosienia ro-

śliny kapusty (*Brassica oleracea*), silnie zaatakowane mszycą brzoskwiniowo-ziemniaczaną (*Myzus persicae*). Po upływie podanego czasu określa się śmiertelność w %, przy czym 100% oznacza, że wszystkie mszyce zostały zabite, a 0% oznacza, że żadna mszyca nie została zabita.

W tablicy II podaje się badane substancje czynne, stężenie substancji czynnej, czas badania i uzyskane wyniki:

Tablica II  
Testowanie Myzus

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Stopień śmiertelności w % po upływie 1 dnia
1	2	3
związek o wzorze 6 (znany)	0,1	80
	0,01	0
związek o wzorze 8	0,1	100
	0,01	100
związek o wzorze 9	0,1	100
	0,01	100
związek o wzorze 10	0,1	100
	0,01	100
związek o wzorze 11	0,1	100
	0,01	98

Przykład III. Testowanie Tetranychus (odporny)

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu

Emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego

W celu wytworzenia korzystnego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i podaną ilością emulgatora i koncentrat rozcieńcza wodą dożądanego stężenia. Preparatem substancji czynnej opryskuje się do orosienia rośliny fasoli (*Phaseolus vulgaris*) o wysokości około 10—30 cm. Rośliny te zaatakowane są silnie wszystkimi stadiami rozwojowymi przędziorka chmielowca (*Tetranychus urticae*). Po upływie podanego czasu określa się stopień śmiertelności w %, przy czym 100% oznacza, że wszystkie szkodniki zostały zniszczone, a 0% oznacza, że żaden szkodnik nie został zabity.

W tablicy III podaje się substancje czynne, stężenie substancji czynnej, czas badania i uzyskane wyniki:

Przykład IV. Test z larwami pasożytujących larw muchy (*Lucilia cuprina*)

Rozpuszczalnik: 35 części eteru monometylowego glikolu polietylenowego, 35 części wagowych eteru nonylofenolopoliglikolowego.

W celu otrzymania korzystnego preparatu substancji czynnej miesza się 30 części wagowych substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika zawierającego podaną ilość emulgatora i otrzymany koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia. Około 20 larw muchy (*Lucilia cuprina*) wprowadza się do próbki zawierającej około 2 cm<sup>3</sup> mięsa końskiego. Na mięso to nanosi się

Tablica III

## Testowanie Tetranychus

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Stopień śmiertelności w % po upływie 1 dnia
związek o wzorze 6 (znany)	0,1	0
związek o wzorze 9	0,1	90
związek o wzorze 10	0,1	90

0,5 ml preparatu substancji czynnej. Po upływie 24 godzin określa się stopień śmiertelności w %, przy czym 100% oznacza, że wszystkie larwy zostały zabite, a 0% oznacza, że żadna larwa nie została zabita.

W tablicy IV podaje się badane substancje czynne, stężenie substancji czynnej i uzyskane wyniki:

Tablica IV

Testowanie pasożytujących larw muchy (*Lucilia cuprina*)

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w ppm	Stopień śmiertelności w %
związek o wzorze 6 (znany)	300	0
związek o wzorze 12	100	100
związek o wzorze 7	10	100
	10	>50

Następujące przykłady bliżej wyjaśniają sposób wytwarzania substancji czynnej środka według wynalazku.

Przykład V. Związek o wzorze 9

Do zawiesiny 18,9 g (0,15 moli) 1,6-dwuwodoro-3-hydroksy-metylo-6-keto-pirydazyny i 21,4 g (0,155 moli) węglanu potasu w 200 ml acetonitrylu wkrapla się 33 g (0,15 moli) chlorku estru 0-etylowego kwasu benzenotiofosfonowego. Mieszaninę ogrzewa się w ciągu 3 godzin w temperaturze 40°C, odsącza ciała stałe, a przesącz wylewa do 200 ml toluenu. Roztwór toluenowy przemywa się nasyconym roztworem kwaśnego węglanu sodowego i wodą, suszy nad siarczanem sodowym i zateża. Otrzymuje się 35 g (71% wydajności teoretycznej) estru 0-etylowego kwasu 0-(1,6-dwuwodoro-1-metylo-6-keto-pirydazynylo-3)-tionebenzenofosfonowego w postaci brązowego oleju o współczynniku załamania  $n_D^{22} = 1,5865$ .

W analogiczny sposób można otrzymać związki o wzorze 1 zebrane w tablicy V:

Tablica V

R	Wydajność (% wydajności teoretycznej)	Współczynnik załamania
1	2	3
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CO-CH <sub>3</sub>	61	$n_D^{22} = 1,5770$
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	63	$n_D^{25} = 1,5747$
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-OCH <sub>3</sub>	60	$n_D^{24} = 1,5678$
wzór 13	74	$n_D^{21} = 1,6199$
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	63	$n_D^{21} = 1,5905$
wzór 14	65	$n_D^{24} = 1,6078$

Przykład VI. Związek o wzorze 15

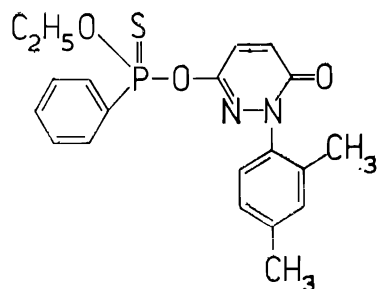
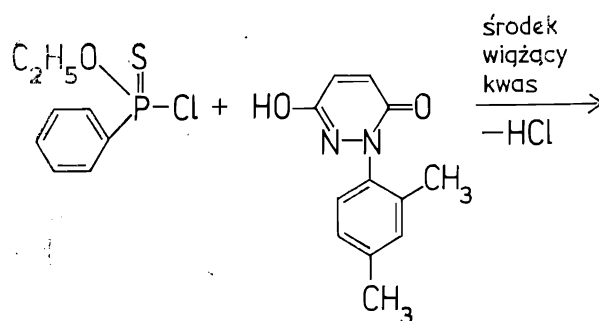
Mieszaninę 29,6 g (0,1 moli) estru 0-etylowego kwasu 0-(1,6-dwuwodoro-6-keto-pirydazynylo-3)-tionebenzenofosfonowego i 50 ml 30% roztworu formaliny ogrzewa się w ciągu 10 minut w temperaturze 100°C. Następnie mieszaninę chłodzi się i ekstrahuje chlorkiem metylenu, fazę organiczną suszy nad siarczanem sodowym i następnie zateża. Otrzymuje się 23 g (71% wydajności teoretycznej) estru 0-etylowego kwasu 0-(1,6-dwuwodoro-1-hydroksymetylo-6-keto-pirydazynylo-3)-tionebenzenofosfonowego w postaci żółtego oleju o współczynniku załamania  $n_D^{23} = 1,5232$ .

Przykład VII. Związek o wzorze 8

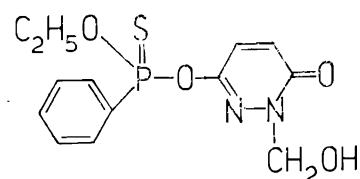
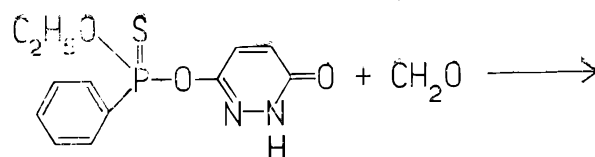
Mieszaninę 29,6 g (0,1 moli) estru 0-etylowego kwasu 0-6(1,6-dwuwodoro-6-keto-pirydazynylo-3)-tionebenzenofosfonowego i 50 ml 30% roztworu formaliny ogrzewa się w ciągu 10 minut w temperaturze 100°C. Następnie mieszaninę chłodzi się i dwukrotnie ekstrahuje łącznie 200 ml czterochlorku węgla. Do roztworu w czterochlorku węgla wkrapla się 13,5 g (90,1 moli) chlorku tionylu. Mieszaninę ogrzewa się w ciągu 2 godzin w temperaturze 70°C, po czym chłodzi, przemywa nasyconym roztworem kwaśnego węglanu sodowego i wodą i suszy nad siarczanem sodowym. Po odpędzeniu rozpuszczalnika otrzymuje się 22 g (64% wydajności teoretycznej) estru 0-etylowego kwasu 0-(1,6-dwuwodoro-1-chlorometylo-6-keto-pirydazynylo-3)-tionebenzenofosfonowego w postaci żółtego oleju o współczynniku załamania  $n_D^{20} = 1,5432$ .

## Zastrzeżenie patentowe

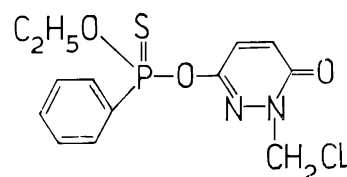
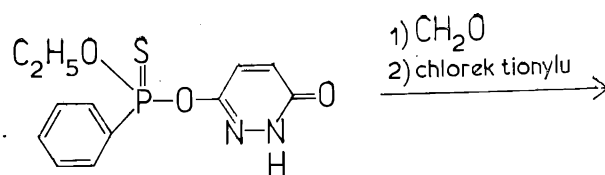
Środek owadobójczy i roztoczobójczy zawierający substancje czynną oraz stały lub ciekły nośnik, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera estry 0-etylowe kwasu 0-pirydazynylotionebenzenofosfonowego o wzorze 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy, hydroksyalkilowy, chlorowcoalkilowy, cyjanoalkilowy, karbalkoksyalkilowy lub karboalkilowy o 1-4 atomach węgla w każdym rodniku alkilowym, albo rodnik fenylowy ewentualnie jedno- lub wielopodstawiony rodnikiem alkilowym o 1-4 atomach węgla.



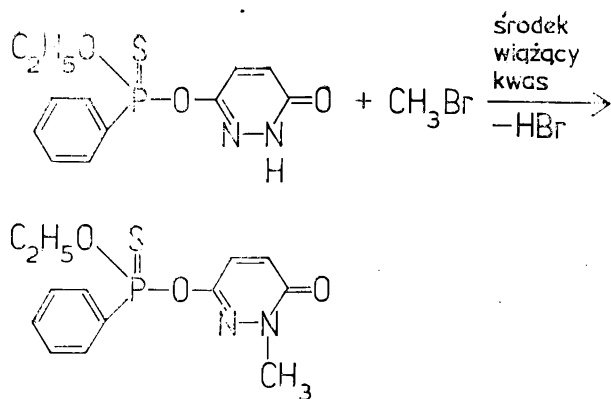
SCHEMAT 1



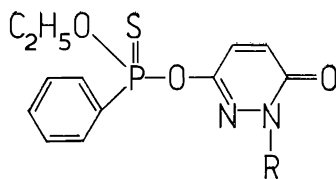
SCHEMAT 2



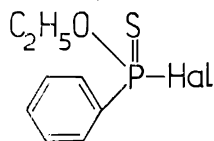
SCHEMAT 3



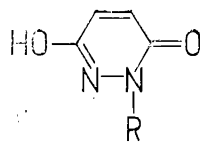
SCHEMAT 4



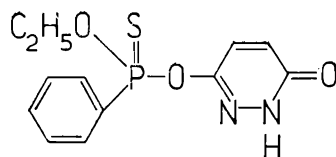
WZÓR 1



WZÓR 2



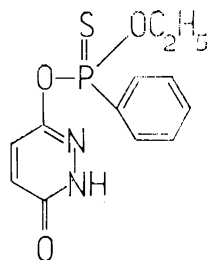
WZÓR 3



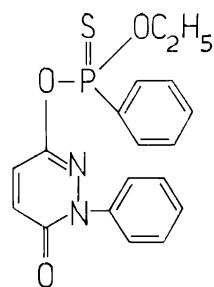
WZÓR 4

Hal<sub>1</sub>-Alkil

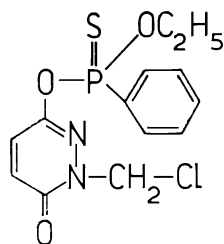
WZÓR 5



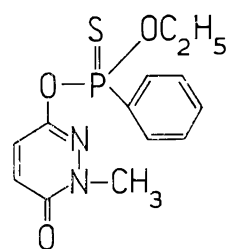
WZÓR 6



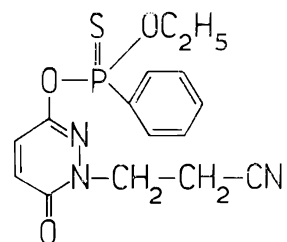
WZÓR 7



WZÓR 8



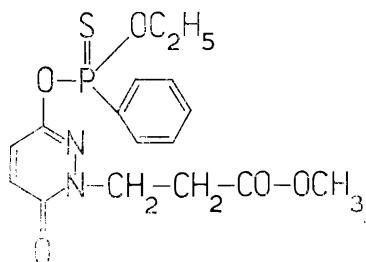
WZÓR 9



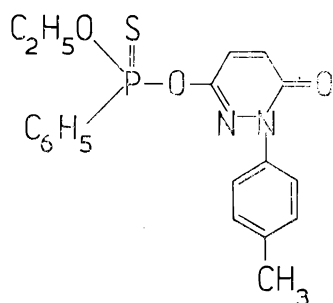
WZÓR 10



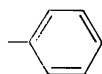
98708



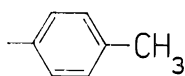
WZOR 11



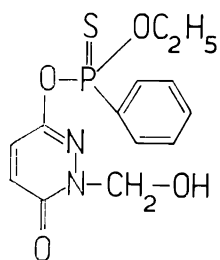
WZOR 12



WZOR 13



WZOR 14



WZOR 15