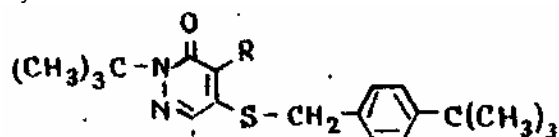


Изобретение относится к химическим средствам защиты растений, а именно к инсектицидной и акарицидной композиции на основе производных пиридазина.

Целью изобретения является повышение инсектицидной и/или акарицидной активности.

Цель достигается композицией, содержащей активный ингредиент - производное пиридазина общей формулы



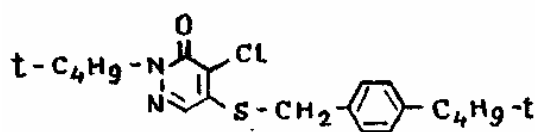
где R -хлор или бром, носитель и поверхностно-активный агент при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Производное пиридазина указанной формулы 20-25

Носитель 67-77

Поверхностно-активный агент 3-8

Пример 1. Получение 2-трет-бутил-4-хлор-5-(4-трет-бутилбензилтио)-3(2H)-пиридазинона (соединение 1)



В 15 мл N, N-диметилформамида растворяют 2,0 г 2-трет-бутил-4-хлор-5-меркапто-3(2H)-пиридазинона, к этому добавляют 1,3 г безводного карбоната натрия и 1,6 г 4-трет-бутилбензилхлорида. Смесь нагревают до 80-110°C при перемешивании в течение 2 ч. Смеси дают остыть до комнатной температуры, добавляют 100 мл воды и перемешивают, Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из этанола. Получают белые иглообразные кристаллы со следующими физическими свойствами (выход 87,9%):

Т.пл 111.0-112,0°C;

¹H-ЯМР(COCl₃)δ, (мд);

1,29 (9H, с, 4¹-т-бут), 1,60 (9H, с, 2-т-бут), 4,21 (2H, с, -SCH₂), 7,32 (4H, м, фенил), 7,61 (1H,с, 6-Н).

Пример 2. Получение 2-трет-бутил-4-бром-5-(4-трет-бутилбензилтио)-3(2H)-пиридазинона (соединение 2).

К раствору в диметилформамиде 4,4 г 2-трет-бутил-4-бром-5- меркапто-3(2H)-пиридазинона и 4,7 г 4-трет-бутилбензилбро-мида добавляют 3,5 г карбоната натрия. Полученную реакционную смесь перемешивают при 80°C в течение 4 ч, затем дают ей остыть до комнатной температуры, добавляют в нее воду и экстрагируют бензолом. Слой бензола промывают 3%-ным водным раствором гидроокиси натрия, а затем водой, сушат и отгоняют бензол, в результате чего получают желтовато-коричневый твердый продукт. Твердую часть перекристаллизовывают из смеси растворителей бензола и н-гексана до получения белых кристаллов (выход 64%).

Тпл 137.6-139,0°C.

¹H-ЯМР(COCl₃)δ, (мд);

1,33 (9H, с, 4¹-т-бут), 1,62 (9H, с, 2-т-бут), 4,21 (2H, с, -SCH₂-), 7,33 (4H, м, фенил), 7,54 (1H.С.6-Н).

П р и м е р, 3. Получение 2-трет-бутил-4-бром-5-(4-трет-бутил-бензилтио)-3(2H)-пиридазинона (соединение 2).

0,22 г Гидроокиси натрия растворяют в 5 мл воды и к этому добавляют 10 мл дихлорметана, 1,55 г 2-трет-бутил-4,5-дибром-3(2H)пиридазинона и 0,05 г триэтилбензи-ламмонийхлорида. К полученному раствору добавляют 0,83 г 4-трет-бутил-бензил- меркаптана при комнатной температуре и затем перемешивают в течение 10 ч. После завершения реакции к раствору добавляют около 50 мл CH₂Cl₂ и из него выделяют органический слой, промывают 5%-ным водным раствором гидроокиси натрия, а затем водой, сушат над безводным сульфатом натрия.

Растворитель отгоняют при пониженном давлении и полученный твердый остаток перекристаллизовывают из смеси растворителей бензол - н-гексан до получения 1,32 г целевого соединения (выход 65%).

Т.пл. 13.0-139,0°C.

¹H-ЯМР(COCl₃)δ, (мд);

1,33(9H, с, т-бут), 1,62(9H, с, т-бут), 4,21(2H, с, -SCH₂), 7,33(4H, с, фенил), 7,54(1 H, с, 6-Н).

Пример 4. Получение 2-трет-бутил-4-хлор-5-(4-трет-бутил- бензилтио)-3(2H)-пирмдазинона (соединение 1).

0,7 г Гидроокиси натрия растворяют в 15 мл воды и к этому добавляют 30 мл дихлорметана, 3,3 г 2-трет-бутил-4,5-дихлор-3(2H)-пиридазинона и 0,15 г триэтилбензиламмонийхлорида. К полученному раствору добавляют 2,7 г 4-трет-бутил-бензил-меркаптана при комнатной температуре и полученную смесь перемешивают в течение 15 ч. После завершения реакции выделяют только органический слой, его промывают 5%-ным водным раствором гидроокиси натрия, а затем водой, сушат над безводным сульфатом натрия. Растворитель отгоняют при пониженном давлении и маслянистый статок дополняют гексаном до получения кристаллов. Эти кристаллы отфильтровывают до получения 3,8 г целевого соединения (выход 70%).

Пример препаративной формы 1: эмульгируемые концентраты, мас. %:

Активный ингредиент 20-25

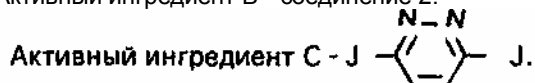
Жидкие носители 67-75

Поверхностно-активный агент 5-8

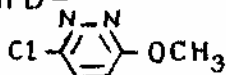
Упомянутые компоненты тщательно смешивают до образования эмульгируемых концентратов следующих составов, приведенных в табл. 1.

Активный ингредиент А - соединение 1.

Активный ингредиент В - соединение 2.



Активный ингредиент D -



Сорпол 3005Х - смесь полиоксиэтилен стирилфекилового эфира и алкилбензол-сульфоната натрия.

Сорпол 2680 - смесь полиоксиэтилен ал-килфенилового эфира и алкилбензолсульфоната натрия.

Испытания.

Пример 1. Контактное инсектицидное испытание на 28-точечной божьей коровке (*Henosepilachna vigintioctopunctata*).

Каждую композицию эмульгируемых концентратов, указанную в табл. 1, разбавляют водой, чтобы получить водную эмульсию в 100 ррт (долей на миллион).

Лист томата погружают в водную эмульсию, а затем сушат на воздухе. Обработанный таким образом лист помещают в лабораторную чашку, в которую также выпускают 10 личинок 28-точечной божьей коровки во второй стадии развития. Затем чашку накрывают крышкой, снабженной порами, и помещают в термостатическую камеру, в которой поддерживают температуру 25°C. Количество погибших личинок подсчитывают через 96 ч, а процент их гибели определяют в соответствии со следующим управлением:

Гибель (%) =

$$= \frac{\text{количество погибших насекомых}}{\text{количество выпущенных насекомых}} \cdot 100$$

Это испытание повторяют дважды для каждой эмульсии. Полученные результаты приведены в табл. 2 (концентрация активного ингредиента - 100 ppm).

Пример 2. Инсектицидное испытание на зеленой рисовой кобылочке (*Nephotettix cineticeps*).

Каждую композицию эмульгируемых концентратов, приведенную в табл. 1, разбавляют водой, чтобы получить водную эмульсию с концентрацией 100 ppm.

Стебли и листья риса погружают в эмульсию на 10 с, затем стебли и листья помещают в стеклянный цилиндр. Затем выпускают 10 взрослых зеленых рисовых кобы-лочек, которые показывают стойкость к инсектицидам типа органического фосфора, и стеклянный цилиндр накрывают крышкой, имеющей несколько пор, и помещают в термостатическую камеру, в которой поддерживают температуру 25°C. Через 96 ч гибель определяют в соответствии с процедурой из примера 1 испытания. Испытание повторяют дважды для каждой эмульсии.

Результаты приведены в табл. 3.

Пример 2 препарированной формы. Смачиваемые порошки, мас. ч:

Активный ингредиент 20-25

Твердые носители 72-77

Поверхностно-активный агент 3-5

Приведенные компоненты тщательно перемешивают и измельчают с тем, чтобы получить смачиваемые порошки со следующими составами, приведенными в табл. 4.

Зиклит ПФП - глина на основе каолина; карплекс - смесь поверхностно-активного агента и белого углерода; сорпол 5050 - смесь диалкил сульфосукцината натрия и белого углерода; сорпол 5039 - смесь сульфата натрия полиоксиэтилен-алкиларилового простого эфира.

Пример 3. Контактное инсектицидное испытание на 28-точечной божьей коровке (*Henosepilachna vigintioctopunctata*).

Каждую композицию смачиваемых порошков, приведенную в табл. 4, разбавляют водой, чтобы получить водную эмульсию с концентрацией 100 ppm.

Лист томата погружают в водную эмульсию и сушат на воздухе. Обработанный таким образом лист помещают в лабораторную чашку, в которую выпускают 10 личинок 28-точечной божьей коровки. Затем чашку накрывают крышкой, снабженной порами и помещают в термостатическую камеру, в которой поддерживают температуру 25°C. Подсчитывают количество погибших личинок через 96 ч и их процент гибели определяют по той же формуле, что была приведена в примере 1 испытания. Испытание повторяют дважды для каждой эмульсии.

Полученные результаты приведены в табл. 5.

Пример 6. Инсектицидное испытание против зеленой рисовой кобылки (*Nephotettix cineticeps*).

Каждую композицию смачиваемых порошков, указанных в табл. 4, разбавляют водой, чтобы получить водную эмульсию с концентрацией 100 ppm.

Стебли и листья риса погружают в эмульсию на 10 сек, а затем стебли и листья помещают в стеклянный цилиндр. Затем 10 взрослых зеленых рисовых кобылочек, которые обладают стойкостью относительно инсектицидов типа органического фосфора, выпускают в стеклянный цилиндр, его закрывают крышкой, имеющей несколько пор, и помещают в термостатическую камеру, в которой поддерживают температуру 25°C. Через 96 ч определяют процент гибели в соответствии с примером 1 испытания. Испытание повторяют дважды для каждой эмульсии.

Результаты приведены в табл. 6.

Пример 4 препаративной формы. Эмульгируемые концентраты, мае. ч.:

Активный ингредиент	23
Жидкие носители	70
Поверхностно-активный агент	7

Указанные компоненты смешивают однородно вместе для получения эмульгируемых концентратов следующих композиций (см. табл. 7).

Пример 4. Инсектицидные испытания на зеленой рисовой цикадке (*Nephotettix cineticipes*).

Каждую композицию эмульгируемых концентратов (см. табл. 7) разбавляют водой для получения 100 рргл водной эмульсии.

Корни и листья риса погружают в эмульсию на 10 с, после чего помещают в стеклянный цилиндр. После того выпускают 10 взрослых особей зеленой рисовой цикадки, которые демонстрируют устойчивость к инсектицидам органического фосфористого типа. Стеклянный цилиндр закрывают крышкой с порами и помещают в термостатическую камеру при 25°C. Число уничтоженных личинок проверяют после 6 ч и смертность определяют по следующему уравнению:

$$\text{Смертность (\%)} = \frac{\text{количество уничтоженных насекомых}}{\text{количество помещенных насекомых}} \times 100$$

Пример 5 препаративной формы. Смачиваемые порошки, мае. ч.:

Активный ингредиент	22
Твердые носители	74
Поверхностно-активный агент	4

Упомянутые компоненты смешивают и измельчают до образования смачиваемых порошков следующих композиций (см. табл. 9).

Пример 5. Испытание инсектицида на зеленой рисовой цикадке (*Nephotettix cineticipes*).

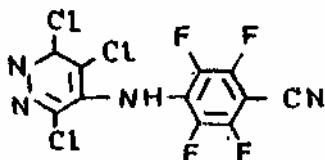
Каждую композицию смачиваемых порошков (см. табл. 9) разбавляют водой до получения водной эмульсии 100 рргл.

Корни и листья риса погружают в эмульсию на 10 ч, а затем в стеклянный цилиндр. Вносят 10, взрослых особей зеленой рисовой цикадки, которые демонстрируют устойчивость к органическим инсектицидам фосфористого типа. Стеклянный цилиндр закрывают крышкой с порами и помещают в термостатическую камеру при 25°C. После 96 ч определяют смертность. Для каждой эмульсии испытание повторяют дважды. Результаты даны в таблице 10.

Пример 6 препаративной формы. Эмульгируемые концентраты, мас. ч:

Активный ингредиент	20-25
Жидкие носители	67-75
Поверхностно-активный агент	5-8

Упомянутые компоненты смешивают для образования эмульгируемых концентратов следующих композиций (см. табл. 11). Активный ингредиент E -



Пример 6. Акарицидные испытания на клещике красном citrusовом (*Panonychus citri*).

Каждую композицию эмульгируемых концентратов (см. табл. 12) разбавляют водой для получения 100 рргл водной эмульсии.

Лист мандаринового дерева нарезают на круглые кусочки диаметром 1,5 см перфоратором и затем помещают на влажную фильтрующую бумагу, положенную в чашку из стирола диаметром 7 см. Каждый кусочек листа инокулируют 10 личинками клещика красного citrusового. Через полдня после инокуляции каждые 2 мл водной эмульсии разбрызгивают вращаемой башней на каждую чашку. Спустя 96 ч проверяют число уничтоженных личинок и определяют смертность личинок. Испытание повторяют дважды для каждой эмульсии. Результаты даны в табл. 12.

Пример 7 препаративной формы. Смачиваемые порошки, мас. ч:

Активный ингредиент	20-25
Твердые носители	72-77
Поверхностно-активный агент	3-5

Упомянутые компоненты смешивают и измельчают для образования смачиваемых порошков следующих композиций (см. табл. 13).

Пример 7. Акарицидные испытания на клещике красном citrusовом (*Panonychus citri*).

Каждую композицию смачиваемых порошков (см. табл. 13) разбавляют водой для получения водной эмульсии 100 рргл.

Лист мандаринового дерева нарезают на круглые кусочки диаметром в 1,5 см перфоратором и затем помещают на влажную фильтрующую бумагу, положенную в чашку из стирола диаметром в 7 см. Каждый кусочек листа инокулируют 10 личинками клещика красного citrusового. Через полдня после инокуляции каждые 2 мл водной эмульсии разбрызгивают вращаемой башней на каждую чашку. Спустя 96 ч проверяют число уничтоженных личинок и определяют смертность личинок. Испытание повторяют дважды для каждой эмульсии. Результаты см. в табл. 14.

Таблица 1

Композиция	Активный ингредиент, мас. %	Жидкий носитель, мас. %	Поверхностно-активный агент, мас. %
1	A-20	Ксилол-42/ Метилнафталин-30	Сорпол 3005X-8
2	B-20	Ксилол-55 Диметилформамид-20	Сорпол 2680-5
3	A-25	Ксилол-37 Метилнафталин-30	Сорпол 3005X-8 3005X 8
4	B-25	Ксилол-50 Диметилформамид-20	Сорпол 2680-5
I	C-25	Ксилол-50 Диметилформамид-20	Сорпол 2680-5
II	D-25	Ксилол-50 Диметилформамид-20	Сорпол 2680-5

Таблица 2

Водная эмульсия	Гибель, %
Композиция 1	100
Композиция 2	100
Композиция 3	100
Композиция 4	0
Композиция 1 (известная)	0
Композиция II (известная)	

Таблица 3

Водная эмульсия	Гибель
Композиция 1	100
Композиция 2	100
Композиция 3	100
Композиция 4	100
Композиция 1 (известная)	0
Композиция II (известная)	0

Таблица 4

Композиция	Активный ингредиент, мас. %	Твердый носитель, мас. %	Поверхностно-активный агент, мас. %
5	A-20	Карбонат кальция 75	Сорпол 5050-3
6	B-20	Зиклит ПФП-74	Лигнинсульфонат кальция
7	A-25	Карплекс-3	Сорпол 5039-3
8	B-25	Карбонат кальция-70	Сорпол 5050-3
III	C-25	Зиклит ПФП-74	Лигнинсульфонат кальция-2
IV	D-25	Карплекс-3	Сорпол 5039-3

Таблица 5

Водная эмульсия	Гибель, %
Композиция 5	100
Композиция 6	100
Композиция 7	100
Композиция 8	100
Композиция III (известная)	0
Композиция IV (известная)	0

Таблица 6

Водная эмульсия	Гибель, %
Композиция 5	100
Композиция 6	100
Композиция 7	100
Композиция 8	100
Композиция III (известная)	0
Композиция (известная)	0

Таблица 7

Композиция	Активный ингредиент, мас.ч	Жидкий носитель, мас. %	Поверхностно-активный агент, мас. %
9	A-23	Ксилол-50 Метилнафталин-20	Сорпол 3005Х-7
10	B-23	Ксилол-50 Диметилформамид-20	Сорпол 2680-7
V	C-23		
VI	D-23		

Таблица 8

Водная эмульсия	Активный ингредиент	Смертность, %
Композиция 9	A	100
Композиция 10	B	—
Композиция V (известная)	C	0
Композиция VI (известная)	D	0

Таблица 9

Композиция	Активный ингредиент, мас. %	Твердый носитель, мас. %	Поверхностно-активный агент, мас. %
11	A-22	Карбонат кальция-74	Сорпол 5050-3 Лигнинсульфонат кальция-1
12	B-22	Зеклит ПФП-71 Карплекс-3	Сорпол 5039-4
VI	C-22		
VIII	D-22		

Таблица 10

Водная эмульсия	Активный ингредиент	Смертность, %
Композиция 11	A	100
Композиция 12	B	—
Композиция VII (известная)	C	0
Композиция VIII (известная)	D	0

Таблица 11

Композиция, Активный ингредиент, мас. %	Жидкий носитель, мас. %	Поверхностно-активный агент, мас. %	
13	A 20	Ксилол-42 Метилнафталин-30	Сорпол 3005X 3005X
14	B 20	Ксилол-55 Диметилформамид-20	Сорпол 2680-5
15	A 23	Ксилол-50 Метилнафталин-20	Сорпол 3005X-7
16	A 25	Ксилол-50 Диметилформамид-20	Сорпол 2680-5
IX	E 20	Ксилол-55 Диметилформамид-20	Сорпол 2680-5
X	E 25	Ксилол-50 Диметилформамид-20	Сорпол 2680-5

Таблица 12

Водная эмульсия	Активный ингредиент	Смертность, %
Композиция 13	A	100
Композиция 14	B	100
Композиция 15	A	100
Композиция 16	A	100
Композиция IX (известная)	E	20
Композиция X (известная)	E	20

Таблица 13

Композиция	Активный ингредиент, мас. %	Твердый носитель, мас. %	Поверхностно-активный агент, мас. %
17	A-20	Карбонат кальция-75	Сорпол 5050-3 Лигнинсульфонат кальция-2
18	B-20	Зеклит ПФП-74 Карплекс-3	Сорпол 5039-3
19	A-22	Карбонат кальция-74	Сорпол 5039-3 Лигнинсульфонат кальция-1
20	A-25	Зеклит ПФП-70 Карплекс-2	Сорпол 5039-3
XI	E-20	Зеклит ПФП-74 Карплекс-3	Сорпол 5039-3
XII	E-25	Зеклит ПФП-70 Карплекс-2	Сорпол 5039-3

Таблица 14

Водная эмульсия	Активный ингредиент	Смертность, %
Соединение 17	A	100
Соединение 18	B	100
Соединение 19	A	100
Соединение 20	A	100
Соединение XI (известная)	E	10
Соединение XII (известная)	E	10