



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

235327

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³

A 01 N 47/34

(22) Přihlášeno 22 06 83
(21) (PV 4590-83)

(32) (31)(33) Právo přednosti od 24 06 82
(P 32 23 505.4) Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 31 08 84

(45) Vydáno 15 01 84

(72) Autor vynálezu

(73) Majitel patentu

MARHOLD ALBRECHT dr., LEVERKUSEN, SIRRENBURG WILHELM dr.,
SPROCKHOEVEL, KLAUKE ERICH dr., ODENTHAL, HAMMANN INGEBORG dr.,
MÜLHEIM/RUHR, BECKER BENEDIKT dr., RATINGEN, KREHAN INGOMAR dr.,
KOELN, STENDEL WILHELM dr., WUPPERTAL (NSR)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

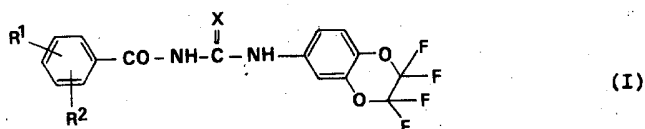
(54) Insekticidní prostředek a způsob výroby účinných látek

1

Vynález popisuje nové N-fluoralkylendioxyfenyl-N'-benzoyl(thio)močoviny, způsob jejich výroby a jejich použití jako prostředků k potírání škůdců, zejména jako insekticidů.

Je již známo, že určité benzoylmočoviny, jako například N-(4-chlorfenyl)-N'-(2,6-difluorbenzoyl)močovina, N-(4-trifluormethoxyfenyl)-N'-(2-chlorbenzoyl)močovina a N-(2,2,4,4-tetrafluor-1,3-benzodioxin-6-yl)-N'-(2-chlorbenzoyl)močovina, mají insekticidní vlastnosti (viz DE-OS č. 2 123 236, 2 601 780, 2 637 947 a 3 023 328).

Nyní byly nalezeny nové substituované N-fluoralkylendioxyfenyl-N'-benzoyl(thio)močoviny obecného vzorce I



ve kterém

R¹ znamená atom vodíku nebo atom halogenu,

R² představuje atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkylthioskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a

X znamená atom kyslíku nebo síry,

s výjimkou té sloučeniny, v níž R¹ znamená atom vodíku, R² představuje atom fluoru v poloze 2 a X znamená atom síry.

Nové sloučeniny obecného vzorce I podle vynálezu se získají tak, že se substituované benzoyliso(thio)kyanáty obecného vzorce II



ve kterém

R^1 , R^2 a X mají shora uvedený význam,

nechájí reagovat se 7-amino-2,2,3,3-tetrafluorbenzo-1,4-dioxanem vzorce III



popřípadě v přítomnosti ředidla, a vzniklé výsledné produkty obecného vzorce I se izolují.

Další způsob výroby shora uvedených sloučenin obecného vzorce I je popsán v našem souvisejícím československém patentním spisu č. 235 345.

Nové sloučeniny obecného vzorce I mají vlastnosti umožňující jejich použití jako prostředků k potírání škůdců. Tyto látky se zejména vyznačují vynikající insekticidní účinností.

N-fluoralkylendioxyfenyl-N'-benzoylmočoviny obecného vzorce I překvapivě vykazují výhodnější vlastnosti než sloučeniny známé z dosavadního stavu techniky.

Předmětem vynálezu je insekticidní prostředek, který se vyznačuje tím, že jako účinnou látku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, a shora popsán způsob výroby těchto účinných látek.

Výhodnou alkylovou skupinou ve významu symbolu R^2 je methylová nebo ethylová skupina, zejména methylová skupina, výhodnou alkylthioskupinou pak methylthioskupina.

Symbol X představuje s výhodou atom kyslíku.

Symbole R^1 a R^2 mohou na fenylovém kruhu zaujímat libovolné polohy, zejména polohy 2,6, 2,5, 2,4 nebo 3,4, zvláště polohy 2,6, 2,4 nebo 2,5 a nejvýhodnější pak polohu 2,6. Znamená-li R^1 atom vodíku, zaujímá R^2 s výhodou polohu 2, 3 nebo 4, nejvýhodnější pak polohu 2.

Atomy halogenů ve významu symbolů R^1 a R^2 jsou s výhodou atomy fluoru, chloru a bromu, zejména fluoru a chloru.

Zvláště vhodné jsou ty sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém

R^1 znamená atom vodíku, fluoru, chloru, bromu či jodu, s výhodou atom vodíku, fluoru nebo chloru,

R^2 představuje atom fluoru, chloru, bromu či jodu nebo methylovou skupinu, s výhodou atom fluoru nebo chloru a

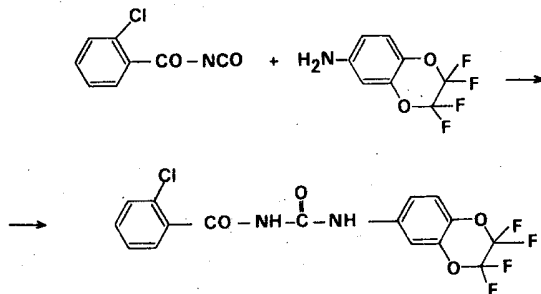
X znamená atom kyslíku nebo síry, s výhodou atom kyslíku,

s výjimkou té sloučeniny, v níž R^1 znamená atom vodíku, R^2 představuje atom fluoru v poloze 2 a X znamená atom síry.

Polohy symbolů R^1 a R^2 odpovídají tomu, co bylo pro tyto symboly uvedeno výše.

Zejména výhodné jsou ty sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém
 R^1 znamená atom vodíku, fluoru nebo chloru,
 R^2 představuje atom fluoru nebo chloru a
 X znamená atom kyslíku,
 přičemž polohy symbolů R^1 a R^2 odpovídají tomu, co bylo pro tyto symboly uvedeno výše.

Použijí-li se jako výchozí látky při práci způsobem podle vynálezu 2-chlorbenzoyliso-
 kyanát a 3,4-(tetrafluorethylendioxy)anilin, je možno příslušnou reakci popsat následu-
 jícím reakčním schématem:



Benzoyliso(thio)kyanáty obecného vzorce II, používané jako výchozí látky, jsou
 známé nebo je lze získat obvyklými metodami analogickými známým postupům [viz například
 J. Org. Chem. 30, (1965), 4306-4307 a DE-AS 1 215 144].

Výchozí 7-amino-2,4,3,3-tetrafluorbenzo-1,4-dioxan vzorce III je možno připravit
 obvyklým způsobem analogickým známým postupům (viz DE-OS 2 848 531).

Způsob podle vynálezu se s výhodou provádí za použití ředidla. Jako ředidla přicháze-
 jí v úvahu prakticky všechna inertní organická rozpouštědla, k nimž náležejí zejména alifa-
 tické a aromatické, popřípadě halogenovaného uhlovodíky, jako pentan, hexan, heptan, cyklo-
 hexan, petrolether, benzin, logroin, benzen, toluen, xylen, methylenchlorid, ethylenchlorid,
 chloroform, tetrachlormethan, chlorbenzen a o-dichlorbenzen, ethery, jako diethyl- a
 dibutylether, dimethylether glykolu a dimethylether diglykolu, tetrahydrofuran a dioxan,
 ketony, jako aceton, methylethylketon, methylisopropylketon a methylisobutylketon, estery,
 jako methylacetát a ethylacetát, nitrily, jako například acetonitril a propionitril, ami-
 dy, jako například dimethylformamid, dimethylacetamid a N-methylpyrrolidon jakož i di-
 methylsulfoxid, tetramethylensulfon a hexamethylfosfortriamid.

Reakční teplota se může pohybovat v širokých mezích. Obecně se pracuje při teplotě mezi
 20 a 180 °C, s výhodou při teplotě 60 až 120 °C.

Způsob podle vynálezu se obecně provádí za normálního tlaku.

K praktickému provedení způsobu podle vynálezu se výchozí látky obvykle nasazují
 v ekvimolárních množstvích. Nadbytek některé z reakčních komponent nepřináší žádné podstat-
 nější výhody. Reakce se obecně provádí ve vhodném ředidle a reakční směs se několik hodin
 míchá při potřebné reakční teplotě. Výsledná směs se pak nechá zchladnout a v případě, že
 výsledný produkt je v použitém rozpouštědle těžko rozpustný, odfiltruje se vykrystalovaný
 materiál. Jinak se izolace a popřípadě čištění provádí běžnými metodami, například odpařením
 rozpouštědla (popřípadě za sníženého tlaku). K charakterizaci produktů slouží teplota tání,
 NMR spektrum a elementární analýza.

Kromě způsobu výroby nových sloučenin obecného vzorce I, jak již bylo řečeno výše, je předmětem vynálezu rovněž prostředek k potírání škůdců, který jako účinnou látku obsahuje jednu nebo několik sloučenin obecného vzorce I. Vynález dále popisuje způsob výroby těchto prostředků k potírání škůdců a jejich použití. Sloučeniny obecného vzorce I podle vynálezu vykazují rovněž fungicidní účinnost, což ještě zvyšuje jejich hodnotu při jejich použití jako prostředků k potírání škůdců při ochraně rostlin.

Účinné látky podle vynálezu mají dobrou snášitelnost pro rostliny a hodí se k potírání škůdců, zejména hmyzu, sviluškovitých a nematodů, s výhodou hmyzu, v zemědělství, lesním hospodářství, při ochraně zásob a materiálu, jakož i v oblasti hygieny. Zmíněné látky jsou účinné jak proti normálně citlivým tak i rezistentním druhům, jakož proti všem nebo jen jednotlivým vývojovým stadiím škůdců. K výše zmíněným škůdcům náleží:

z řádu stejnonožců (Isopoda), například

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

z třídy mnohonožek (Diplopoda), například

mnohonožka slepá (*Blaniulus guttulatus*);

z třídy stonožek (Chilopoda), například

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

z třídy stonoženek (Symphyla), například

Scutigera immaculata;

z řádu šupinušek (Thysanura), například

rybenka domácí (*Lepisma saccharina*);

z řádu chvostoskoků (Collembola), například

larvěnka obecná (*Onychiurus armatus*);

z řádu rovnokřídých (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 vší (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.*),
Damalinea spec.;

z řádu třásnokřídých (Thysanoptera), například

třásněnka hnědonohá (*Hercinothrips femoralis*),
třásněnka zahradní (*Thrips tabaci*);

z řádu ploštic (Heteroptera), například

kněžíce (*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 střemchová (*Rhopalosiphum padi*),
pidikřísek (*Empoasca spec.*),
křísek (*Euscelis bilobatus*),
Nephotettix cincticeps,
Lecanium corni,
puklice (*Saissetia oleae*),
Laodelphax striatellus,
Nilap lugens,
Aonidiella aurantii,
štítenka břečťanová (*Aspidiotus hederae*),
červec (*Pseudococcus spec.*),
mera (*Psylla spec.*);

z řádu motýlů (Lepidoptera), například

Pectinophora gossypiella,
pídalka tmavoskvrnáč (*Bupalus piniarius*),
Cheimatobia brumata,
klíněnka jabloňová (*Lithocolletis blancardella*),
mol jabloňový (*Hyponomeuta padella*),
předivka polní (*Plutella maculipennis*),
bourovec prsténčitý (*Malacosoma neustria*),
bekyně pižmová (*Euproctis chrysorrhoea*),
bekyně (*Lymantria spec.*),
Bupalatrix thurberiella,
listovníček (*Phyllocnistis citrella*),
osenice (*Agrotis spec.*),
osenice (*Euxoa spec.*),

Feltia spec.,
Earias insulana,
 šedavka (*Heliothis spec.*),
 blýskavka červivcová (*Laphygma exigua*),
 mūra zelná (*Mamestra brassicae*),
 mūra sosnokaz (*Panolis flammea*),
Prodenia litura,
Spodoptera spec.,
Trichloplusia 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,
Glysia ambifuella,
Homona magnanima,
 obaleč dubový (*Tortrix viridana*):

z řádu brouků (Coleoptera), například

červotoč proužkovaný (*Anobium punctatum*),
 korovník (*Rhizopertha dominica*),
Bruchidius obtectus,
 zronokaz (*Acanthoscelides obtectus*),
 tesařík krovový (*Hylotrupes bajulus*),
 bázlivec olšový (*Agelastica alni*),
 mandelinka bramborová (*Leptinotarsa decemlineata*),
 mandelinka řeřišnicová (*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 psyllioides,
 potěmník (*Tribolium spec.*),
 potěmník moučný (*Tenebrio molitor*),
 kovařík (*Agriotes spec.*),
Conoderus spec.,
 chroust obecný (*Melolontha melolontha*),

chroustek letní (*Amphimallon solstitialis*),
Costelytra zealandica;

z řádu blanokřídých (Hymenoptera), například

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 (*Caliphora 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*),
 vrtule obecná (*Ceratitis capitata*),
Dacus oleae,
 tiplice bahenní (*Tipula paludosa*);

z řádu Siphonaptera, například

blecha morová (*Xenopsylla cheopis*),
 blecha (*Ceratophylus spec.*);

z řádu Arachnida, například

Scorpio maurus,
 snovačka (*Latrodectus mactans*).

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 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 například také organická rozpouštědla. Jako kapalná rozpouštědla přicházejí v podstatě v úvahu: aromáty, jako xylen, toluen nebo alkylnaftaleny, chlorované aromáty nebo chlorované alifatické uhlovodíky, jako chlorbenzeny, chloretyleny nebo metylenchlorid, alifatické uhlovodíky, jako cyklohexan nebo parafiny, například

ropné frakce, alkoholy, jako butanol nebo glykol, jakož i jejich étery a estery, dále ketony jako aceton, metyletylketon, metylisobutylketon 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 plynné, například aerosolové propelanty, jako halogenované uhlovodíky, jakož i butan, propan, dusík a kyslíčník 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, kyslíčník 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 organického materiálu, jako z pilin, skořápek kokosových ořechů, kukuřičných palic a tabákových stonků. Jako emulgátory nebo/a zpěňovači činidla přicházejí v úvahu neionogenní a anionické emulgátory, jako polyoxyethylenestery mastných kyselin, polyoxyethylenethery mastných alkoholů, například alkylarylpolyglykol-éter, 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 barviva, jako anorganické pigmenty, například kyslíčník železitý, kyslíčník titaničitý a ferrokyanidovou modř, a organická barviva, jako alizarinová barviva, azobarviva a kovová 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 až 90 % hmotnostními, s výhodou mezi 0,5 a 90 % hmotnostními účinné látky.

Účinné látky podle vynálezu je možno používat ve formě běžných obchodních preparátů, nebo v aplikačních formách připravených z těchto preparátů, ve směsi s jinými účinnými látkami, jako insekticidy, návnadami, sterilantii, akaricidy, nematocidy, fungicidy, regulátory růstu nebo herbicidy. Jako takové insekticidy lze uvést například estery kyseliny fosforečné, karbamáty, estery karboxylových kyselin, chlorované uhlovodíky, fenylmočoviny, látky získané působením mikroorganismů apod.

Účinné látky podle vynálezu mohou být v obchodních preparátech, jakož i v aplikačních formách připravených z těchto obchodních preparátů přítomny ve směsi se synergisty. Synergisty jsou sloučeniny zvyšující účinek vlastní účinné látky, aniž by synergista sám musel nutně být účinný.

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 0,000 000 1 do 95 % hmotnostních, s výhodou od 0,000 1 do 1 % hmotnostního.

Aplikace se provádí obvyklým způsobem přizpůsobeným příslušné aplikační formě.

Při použití proti škůdcům v oblasti hygieny a proti škůdcům zásob se účinné látky vyznačují vynikajícím residuálním účinkem na dřevě a hlině, jakož i dobrou stabilitou proti alkáliím na podkladech ošetřených vápnem.

Účinné látky podle vynálezu se hodí rovněž k potírání ekto- a endoparazitů, s výhodou ektoparazitického hmyzu v oblasti chovu a odchovu zvířat.

V daném případě se účinné látky podle vynálezu aplikují známým způsobem, jako orálně, dermálně ve formě například ponořovacích lázní, postřiků, preparátů k polévání (ať už velkoplošnému nebo bodovému) a pudrů.

P ř í k l a d C

Test na šedavku (*Heliothis armigera*)

rozpouštědlo: 15 dílů hmotnostních dimethylformamidu

emulgátor: 1 díl hmotnostní alkylarylpolyglykoletheru

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

Stonky sóji (*Glycine max*) se ošetří ponořením do prostředku obsahujícího účinnou látku v žádané koncentraci a ještě za vlhka se obsadí housenkami šedavky (*Heliothis armigera*).

Po příslušné době se zjistí mortalita v %. 100 % znamená, že byly usmrceny všechny housenky, 0 % znamená, že nebyla usmrcena žádná housenka.

Při tomto testu například sloučenina č. 5 aplikovaná v koncentraci 0,000 16 % způsobuje po 7 dnech 100% mortalitu.

P ř í k l a d D

Test na larvy komára

pokusný hmyz: komár *Aedes aegypti*

rozpouštědlo: 99 dílů hmotnostních acetonu

emulgátor: 1 díl hmotnostní benzylhydroxydifenylglykoletheru

K přípravě vhodného účinného prostředku se 2 díly hmotnostní účinné látky rozpustí v 1 000 dílech objemových rozpouštědla obsahujícího uvedeně množství emulgátoru. Takto získaný roztok se zředí vodou na žádanou nižší koncentraci.

Vodným účinným prostředkem o žádané koncentraci se naplní sklenice a do každé sklenice se vloží cca 25 larev komára.

Po 21 dnech se zjistí mortalita v procentech. 100 % znamená, že byly usmrceny všechny larvy, 0 % znamená, že nebyla usmrcena vůbec žádná larva.

V následující tabulce jsou uvedeny výsledky dosažené při shora popsaném testu, při němž byly jednotlivé účinné látky aplikovány v koncentraci 10^{-3} ppm.

Nové sloučeniny obecného vzorce I podle vynálezu lze zvláště výhodně nasazovat rovněž při pěstování dobytka (například skotu, ovcí, prasat a drůbeže, jako slepic, husí apod.). V souhlase s výhodným provedením se zvířatům popisované nové sloučeniny, popřípadě ve formě vhodných prostředků, jak byly popsány výše, aplikují orálně, popřípadě s nápojem nebo krmivem. Protože popisované sloučeniny jsou ve výkalech zvířat vyměšovány v účinné formě, lze tímto způsobem velmi jednoduše zabránit vývoji hmyzu ve výkalech zvířat. Vhodné dávkování s prostředky závisí zejména na druhu a vývojovém stadiu užitkových zvířat, jakož i na rozsahu napadení hmyzem, přičemž je lze snadno zjistit a určit za použití obvyklých metod. Nové sloučeniny podle vynálezu je možno u hovězího dobytka používat například v dávkách od 0,01 do 1 mg/kg tělesné hmotnosti.

Insekticidní účinnost podle vynálezu dokládají následující příklady.

P ř í k l a d A

Test na larvy mandelinky řeřišnicové (*Phaedon cochleariae*)

rozpouštědlo: 15 dílů hmotnostních dimethylformamidu

emulgátor: 1 díl hmotnostní alkylarylpolyglykoletheru

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

Listy kapusty (*Brassica oleracea*) se ošetří ponořením do účinného prostředku o žádané koncentraci a pak se na ně ještě za vlhka přenesou larvy mandelinky řeřišnicové (*Phaedon cochleariae*).

Po příslušné době se zjistí mortalita v %, přičemž 100 % znamená, že byly usmrceny všechny larvy a 0 % znamená, že žádná z larev nebyla usmrcena.

Při tomto testu vykazují například následující sloučeniny podle vynálezu aplikované v koncentraci 0,01 % po 10 dnech 100% mortalitu:

sloučeniny č. 1, 2, 3, 4, 5, 6 a 14.

P ř í k l a d B

Test na blýskavku (*Laphygma frugiperda*)

rozpouštědlo: 15 dílů hmotnostních dimethylformamidu

emulgátor: 1 díl hmotnostní alkylarylpolyglykoletheru

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

Listy kapusty (*Brassica oleracea*) se ošetří ponořením do účinného prostředku o žádané koncentraci a ještě za vlhka se obsadí housenkami blýskavky (*Laphygma frugiperda*).

Po příslušné době se zjistí mortalita v %. 100 % znamená, že byly usmrceny všechny housenky, 0 % znamená, že nebyla usmrcena žádná housenka.

Při tomto testu například sloučeniny č. 1, 3, 4 a 14 aplikované v koncentraci 0,001 % způsobují po 7 dnech 100% mortalitu.

účinná látka (příklad číslo)	mortalita v % po 21. dnu
 (obchodní preparát DIMILIN)	30
1	100
2	100
3	100
4	100
5	100
6	100
14	100

P ř í k l a d E

Test s rezistentními larvami bzučivky (*Lucilia cuprina*)

rozpouštědlo: 35 dílů hmotnostních ethylenglykolmonomethyletheru

35 dílů hmotnostních nonylfenolpolyglykoetheru

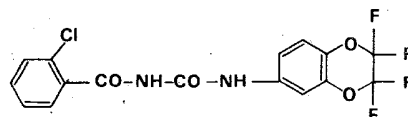
K přípravě vhodného účinného prostředku se smísí 3 díly hmotnostní účinné látky se 7 díly hmotnostními shora uvedené směsi rozpouštědel a takto získaný koncentrát se zředí vodou na žádanou koncentraci.

Asi 20 larev bzučivky (*Lucilia cuprina* - rezistentní kmen) se umístí do zkumavky obsahující cca 1 cm³ koňského masa a 0,5 ml účinného prostředku. Po 24 hodinách se pak zjistí mortalita.

Při tomto testu například sloučeniny č. 1, 2, 3, 4, 5 a 6, aplikované v koncentraci 100 ppm, způsobují mortalitu mezi 50 a 100 %.

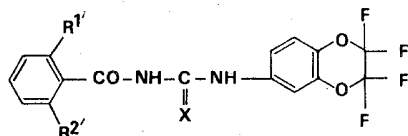
Přípravu účinných látek podle vynálezu ilustrují následující příklady provedení, jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

P ř í k l a d 1



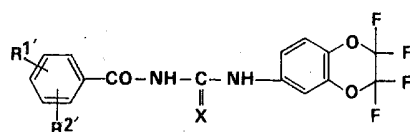
4,6 g 7-amino-2,2,3,3-tetrafluorbenzo-1,4-dioxanu se rozpustí v 60 ml suchého toluenu a k roztoku se při teplotě 60 °C za vyloučení vlhkosti přidá 3,64 g 2-chlorbenzoylisokyanátu. Reakční směs se 1 hodinu míchá při teplotě 80 °C, pak se ochladí na teplotu místnosti, vyloučený produkt se odsaje a vysuší se ve vakuu. Získá se 8 g 1-(2-chlorbenzoyl)-3-(2,2,3,3-tetrafluorbenzo-1,4-dioxan)močoviny o teplotě tání 198 °C.

Analogickým způsobem se připraví sloučeniny uvedené v následujících tabulkách.



příklad číslo	R ^{1'}	R ^{2'}	X	teplota tání (°C)
2	Cl	Cl	0	202
3	Cl	F	0	197
4	H	Br	0	199
5	F	F	0	207
6	H	F	0	169
7	H	C ₂ H ₅	0	137
8	H	SCH ₃	0	197
9	F	F	S	189
10	Cl	F	S	203
11	H	Br	S	172
12	H	CH ₃	S	154
13	Cl	Cl	S	208

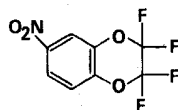
T a b u l k a II



příklad číslo	R ^{1'}	R ^{2'}	X	teplota tání (°C)
14	2-Cl	4-F	0	157
15	2-Cl	5-F	0	182
16	H	3-Cl	0	194
17	H	4-Cl	0	224
18	3-Cl	4-Cl	0	197

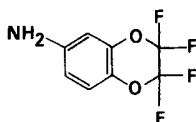
Přípravu výchozí látky vzorce III popisuje následující příklad:

Stupeň 1



Do autoklávu opatřeného míchadlem a zpětným chladičem se předloží 250 ml fluorovodíku, 3 ml chloridu antimonického a 330 g 7-nitro-2,2,3-trifluor-3-chlorbenzo-1,4-dioxanu, autokláv se natlakuje 0,3 MPa dusíku a pak se zahřívá na 125 °C. Vznikající chlorovodík se odpouští regulačním ventilem na zpětném chladiči, nastaveném na 2 MPa. Po desetihodinové reakci se nadbytek fluorovodíku oddestiluje a zbytek se destiluje s vodní parou. Získá se 265 g produktu o indexu lomu $n_D^{20} = 1,482$, který podle analýzy chromatografií na tenké vrstvě sestává ze 79 % 7-nitro-2,2,3,3-tetrafluorbenzo-1,4-dioxanu a 21 % výchozího materiálu. Frakční destilací se získá čistý 7-nitro-2,2,3,3-tetrafluorbenzo-1,4-dioxan o teplotě varu 98 - 100 °C/1 600 Pa a indexu lomu $n_D^{20} = 1,475$.

Stupeň 2

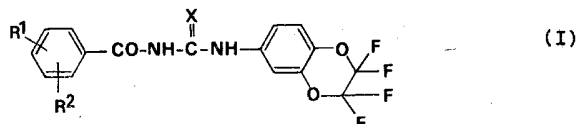


V hydrogenační aparatuře se 52 g 7-nitro-2,2,3,3-tetrafluorbenzo-1,4-dioxanu ve 180 ml methanolu hydrogenuje v přítomnosti 5 g Raney-niklu při teplotě 25 až 45 °C za tlaku vodíku 0,3 až 0,5 MPa. Po uvolnění tlaku se katalyzátoru odfiltruje a roztok se podrobí destilaci. Získá se 7-amino-2,2,3,3-tetrafluorbenzo-1,4-dioxan vroucí při 95 až 97 °C/1 600 Pa, o teplotě tání 32 °C.

Ostatní výchozí látky je možno, jak bylo uvedeno výše, připravit obecně známými metodami a postupy.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Insekticidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I



ve kterém

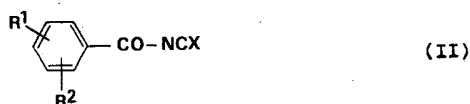
R¹ znamená atom vodíku nebo atom halogenu,

R² představuje atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkylthio-skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a

X znamená atom kyslíku nebo síry.

s výjimkou té sloučeniny, v níž R¹ znamená atom vodíku, R² představuje atom fluoru v poloze 2 a X znamená atom síry.

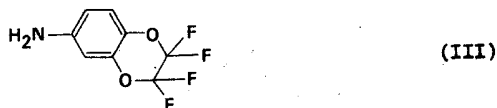
2. Způsob výroby účinných látek obecného vzorce I podle bodu 1, vyznačující se tím, že se substituované benzoyliso(thio)kyanáty obecného vzorce II



ve kterém

R¹, R² a X mají shora uvedený význam,

nechájí reagovat se 7-amino-2,2,3,3-tetrafluorbenzo-1,4-dioxanem vzorce III



popřípadě v přítomnosti ředidla, při teplotě 20 až 180 °C, s výhodou 60 až 120 °C.