

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

63 493

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 45 I, 9/24

Zgłoszono: 30.XI.1966 (P 130 030)

Pierwszeństwo: 09.XII.1965 dla zastrz. 1 i 2
Wielka
Brytania

MKP A 01 n, 9/24

Opublikowano: 30.XII.1971

UKD

Właściciel patentu: National Research Development Corporation, Londyn
(Wielka Brytania)

Środek owadobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek owadobójczy, zawierający jako składnik czynny co najmniej jedną pochodną kwasu dwumetylocyklopropanokarboksylowego o wzorze ogólnym 1, w którym Z oznacza rodnik aryłowy, alkenylowy lub karboksyalkenylowy, Y oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy, alkenylowy lub alkadienylowy, albo rodnik aryłowy taki jak fenyłowy lub rodnik heterocykliczny, taki jak furyłowy, ewentualnie podstawiony w pierścieniu rodnikami alkilowymi, alkenylowymi lub alkadienylowymi, a R_1 i R_2 są takie same lub różne i oznaczają atomy wodoru, rodniki alkilowe, alkenylowe lub alkadienylowe.

Znany występujący w przyrodzie środek owadobójczy pyretrum, otrzymywany z kwiatostanów *Chrysanthemum cinerariaefolium* i gatunków pokrewnych, jest szeroko stosowany ze względu na jego pożądane właściwości biologiczne, a mianowicie silne i szybkie działanie owadobójcze przy niskiej toksyczności dla ssaków. Dzięki kombinacji korzystnych cech pyretrum przewyższa wiele znanych, syntetycznych środków owadobójczych. Jednakże naturalne pyretrum jest dość nietrwałe w stosowanych zestawach a na wielu materiałach i powierzchniach, na których się je stosuje, nie tworzy dostatecznie trwałej powłoki owadobójczej. Poza tym jest ono kosztowne.

Znane syntetyczne środki owadobójcze, stanowiące estry kwasu chryzantemowego i kwasu pyretrowego oraz ich pochodnych, zwłaszcza alletryna,

2

są dość kosztowne, a ich działanie przeciwko wielu owadom, np. takim jak żaczka chrzanówka (*Phaedon amoraciae*) i żaczka warzuchówka (*Phaedon cochlaeriae*), jest słabsze od działania naturalnego pyretrum.

Stwierdzono, że szybkie i skuteczne działanie owadobójcze przy równoczesnej nieszkodliwości dla ssaków oraz dużej odporności na działanie czynników atmosferycznych ma środek owadobójczy, który jako substancję czynną zawiera co najmniej jeden związek o ogólnym wzorze 1, w którym Z, Y, R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie.

Związki o wzorze 1 mogą być uważane za pochodne kwasów cyklopropanokarboksylowych o ogólnym wzorze 2, przy czym szczególnie silne właściwości owadobójcze mają te pochodne związków o wzorze 2, w którym Z oznacza grupę izobutenylową lub 2—karbometoksypropenylową-1, czyli pochodne kwasu chryzantemowego lub kwasu pyretrowego. Kwasy o wzorze 2 występują jako izomery optyczne i izomery geometryczne, przy czym różne izomery dają związki o wzorze 1 o różnych właściwościach owadobójczych. W przypadku kwasu chryzantemowego i kwasu pyretrowego stwierdzono, że kwasy (+) trans, otrzymane z naturalnego pyretrum, dają związki aktywniejsze niż odpowiadające im syntetyczne izomery (±) cis-trans, aczkolwiek i te ostatnie mają silne właściwości owadobójcze.

Jako czynne składniki środków owadobójczych według wynalazku stosuje się również związki o wzorze 1, wyprowadzone od kwasu 2,2-dwumetylocyklopropanokarboksylowego podstawionego w pozycji 3 innymi grupami alkenylowymi lub aryłowymi, na przykład grupę fenylową.

Związki o wzorze 1 są zasadniczo podstawionymi estrami furylometyłowymi, zawierającymi 1—3 dalszych podstawników w pierścieniu furanowym, przy czym stwierdzono, że ogólnie biorąc te związki, w których pierścień furanowy jest połączony z grupą estrową w pozycji 3, to znaczy związki 3-furylometylowe, mają silniejsze właściwości owadobójcze niż odpowiadające im związki, w których pierścień jest połączony w pozycji 2, czyli związki furfurylowe. Poza tym w związkach tych silne właściwości owadobójcze wiążą się często z obecnością podstawnika w pozycji 5 pierścienia furanowego. Niekiedy zaś grupa alkilowa, na przykład metylowa, znajdująca się w pozycji 2, wzmacnia aktywność estrów 3-furylometylowych.

Korzystne jest, jeżeli grupa o wzorze CH_2Y znajduje się w związkach 3-furylometylowych w pozycji 5, a Y oznacza układ o pierścieniu benzenowym, na przykład rodnik fenylowy, czyli grupa CH_2Y stanowi rodnik benzylowy. Taki pierścień benzenowy może być dalej podstawiony, rodnikami alkilowymi o 1—4 atomach węgla, np. rodnikami metylowymi. Jako czynne składniki środka według wynalazku stosuje się również te związki o wzorze 1, w których Y oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, rodnik alkenylowy o 2—4 atomach węgla, na przykład rodnik winylowy, a więc związki, w których CH_2Y oznacza rodnik alilowy, rodnik alkadienylowy o 2—4 atomach węgla lub rodnik heterocykliczny, na przykład drugi pierścień furanowy.

Właściwości owadobójcze estrów o wzorze 1 zmniejszają się niekiedy w miarę wzrostu liczby podstawników w pierścieniu furanowym połączonym z grupą estrową. Zjawisko to nie występuje wówczas, gdy podstawnikiem jest rodnik metylowy. Poza tym wyjątkiem jednopodstawione estry furfurylowe mają właściwości owadobójcze silniejsze niż odpowiadające im estry wielopodstawione, albo też zmniejszanie właściwości owadobójczych jest niewielkie, ale równocześnie związki takie mają niekiedy korzystniejsze inne właściwości fizyczne. Dotyczy to podstawników zawierających 1—4 atomów węgla.

Szczególnie cenne są te środki według wynalazku, które jako składnik czynny zawierają estry kwasu chryzantemowego lub kwasu pyretrowego i alkoholi takich, jak alkohol 5-benzylfurfurylowy, 5-benzyl-3-furfurylometylowy, 5-benzyl-2-metylo-3-furylometylowy, 5-metylo-4-benzylfurfurylowy, 5-p-ksylilfurfurylowy, 5-allylfurfurylowy i 5-allylo-3-furylometylowy.

Wytwarzanie związków o wzorze ogólnym 1 jest znane z opisu patentowego nr 61416. Związki te otrzymuje się przez poddanie reakcji związków o wzorach 3 i 4, w których CO. P oraz Q oznaczają grupy funkcjonalne, które reagując ze sobą

tworzą wiązanie estrowe. Korzystnie poddaje się reakcji alkohol furfurylowy z kwasem cyklopropanokarboksylowym lub jego bezwodnikiem, zwłaszcza halogenkiem, ewentualnie w środowisku rozpuszczalnika i w obecności środka pochłaniającego chlorowcowodór, na przykład pirydyny. Można również halogenek furfurylowy traktować solą srebrową kwasu cyklopropanokarboksylowego lub solą tego kwasu z trójetyloaminą. W wyniku tych reakcji otrzymuje się produkt bardzo czysty.

Estry o wzorze 1 wytwarza się również drogą transestryfikacji, a mianowicie stosując na przykład niższy ester alkilowy kwasu cyklopropanokarboksylowego o 1—4 atomach węgla w grupie alkilowej i alkohol furylometylowy. Proces ten może być prowadzony w obecności metalu alkalicznego, na przykład sodu, albo alkoholanu metalu alkalicznego, na przykład etanolanu sodowego.

Jak już wspomniano, szczególnie cennymi składnikami środków owadobójczych są estry o wzorze 1, podstawione w pozycji 5. Estry te wytwarza się w podany wyżej sposób z odpowiednio podstawionego alkoholu 3-furylometylowego o wzorze ogólnym 5, w którym Y oznacza grupę alkilową, alkenylową, alkadienylową lub grupę aryłową albo heterocykliczną, która jest ewentualnie podstawiona w pierścieniu rodnikami alkilowymi, alkenylowymi, alkadienylowymi, a R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie. Stwierdzono, że najaktywniejszymi są estry kwasu chryzantemowego i alkoholi o wzorze 5, w którym Y oznacza grupę fenylową a R_1 i R_2 oznaczają atomy wodoru. Wytwarzanie alkoholi o wzorze 5 jest również podane w opisie patentowym nr 61 414.

Oprócz co najmniej jednego związku o wzorze 1 środki owadobójcze według wynalazku zawierają obojętny nośnik lub rozcieńczalnik. Środki te mają postać pyłów, ziaren, granulek, proszków dających się zwilżać, emulsji, cieczy do opryskiwania i aerozoli, zawierających odpowiednie rozpuszczalniki, rozcieńczalniki i ewentualnie środki powierzchniowo czynne.

Środki według wynalazku mogą zawierać dodatkowe substancje działające synergicznie, na przykład butoksypiperonyl lub inne. Środki te stosuje się do zwalczania owadów w gospodarstwach domowych i w rolnictwie, po wystąpieniu owadów lub zapobiegawczo, to jest przed pojawieniem się owadów.

Wynalazek jest bliżej wyjaśniony w niżej podanych przykładach.

W przykładach tych, o ile nie zaznaczono inaczej, procenty oznaczają ilość gramów składnika na 100 ml mieszaniny.

Przykład I. W celu otrzymania środka w postaci preparatu olejowego do rozpylania, stosuje się następujące składniki: ester 5-benzyl-3-furylometylowy kwasu ($\pm$) cis-trans-chryzantemowego.

	0,05%
wyciąg pyretrum o zawartości 25%	
czynnego składnika	0,25%
butoksypiperonyl	0,5%
2-4-dwumetylo-6-III-rzęd. butylofenol	0,1%
ksylen — do	100% objętościowych

Przykład II. W celu otrzymania ciekłego koncentratu do zwalczania komarów, miesza się następujące składniki:

ester 5-benzyl-3-furylometylo ($\pm$) cis-trans-chryzantemowego	0,25%
butoksypiperonyl	1,0%
emulgator niejonowy	0,25%
2,4-dwumetylo-6-III-rzęd. butylofenol	0,1%
woda do	100% objętościowych

Przed rozpylaniem koncentrat ten rozcieńcza się wodą w stosunku 1 : 80.

Przykład III. W celu otrzymania środka w postaci aerozolu miesza się następujące składniki w stosunku wagowym:

ester 5-benzyl-3-furylometylowy kwas ($\pm$) cis-trans-chryzantemowego	0,02%
wyciąg pyretrum o zawartości 25% czynnego składnika	0,8%
butoksypiperonyl	1,5%
bezwonny destylat naftowy o temperaturze wrzenia 200—265°C	17,38%
rozcieńczalnik, stanowiący mieszaninę jednakowych ilości trójchloromonofluorometanu i dwuchlorodwufuorometanu	80,0%
olejek zapachowy	0,2%
2,4-dwumetylo-6-III-rzęd.-butylofenol	0,1%

Przykład IV. W celu otrzymania środka w postaci krążków przeciw komarom, miesza się następujące składniki w stosunku wagowym:

ester 5-benzyl-3-furylometylowy kwasu ($\pm$) cis-trans-chryzantemowego	0,25
sproszkowana guma arabska	30,0%
mączka drzewna	68,75%
zieleń brylantowa	0,5%
p-nitrofenol	0,5%

Przykład V. W celu otrzymania koncentratu dającego się emulgować, miesza się w stosunku wagowym następujące składniki:

ester 5-benzyl-3-furylometylowy kwasu ($\pm$) cis-trans-chryzantemowego	1,5%
emulgator niejonowy	25,0%
ksylen	73,4%
2,4-dwumetylo-6-III-rzęd. butylofenol	0,1%

Przed użyciem koncentrat ten rozcieńcza się wodą w stosunku objętościowym 1 : 150.

Przykład VI. W celu otrzymania środka w postaci proszku do użytku w gospodarstwie domowym, ogrodach, oborach, i magazynach zbóż, miesza się w stosunku wagowym:

ester 5-benzyl-3-furylometylo kwasu ($\pm$) cis-trans-chryzantemowego	0,05%
piperenylo-dwu-[2-(2'-N-butoksyetoksy)-etylo]-acetal	0,25%
butylohydroksytoluen	0,03%
sproszkowany talk	99,67%

Podany w przykładach I—VI czynny składnik ester-5-benzyl-3-furylometylowy kwasu ($\pm$) cis-trans-chryzantemowego można zastąpić całkowicie lub częściowo odpowiednią ilością któregośkolwiek innego estru o ogólnym wzorze 1, na przykład estrem 5-benzyl-3-furylometylowym kwasu ($\pm$) trans-pyretrowego, który działa silnie zabójczo na muchy domowe. Można również do omawianych preparatów dodawać inne, znane substancje owadobój-

cze, które mogą występować obok związków o wzorze 1.

Badania toksyczności środków według wynalazku przeprowadza się w ten sposób, że owady traktuje się mierzonymi kroplami środków owadobójczych rozpuszczonych w acetonie. W odniesieniu do dorosłych osobników muchy domowej (*Musca domestica* L) badania te wykazują, że ester 5-benzyl-3-furylometylowy kwasu ($\pm$) cis-trans-chryzantemowego jest więcej niż 20 razy silniejszy w działaniu niż mieszanina naturalnych pochodnych pyretrum i prawie pięciokrotnie bardziej toksyczny niż uważany za najskuteczniejszy ze znanych środków owadobójczych pokrewnych estrom perytrowym ester 4-alkilo-2,6-dwumetylobenzylowy kwasu ($\pm$) cis-trans-chryzantemowego. Wspomniany nowy ester zwalcza muchy domowe ponad 10-krotnie lepiej niż alletryna.

Podobnie stwierdzono, że w stosunku do żaczki warzuchówki (*Phaedom cochlearae* Fab.) ester 5-benzyl-3-furylometylowy kwasu ($\pm$) cis-trans-chryzantemowego jest dwukrotnie bardziej toksyczny niż mieszanina naturalnych preparatów pyretrum, szesnastokrotnie bardziej toksyczny niż ester 4-alkilo-2,6-dwumetylobenzylowy kwasu ($\pm$) cis-trans-chryzantemowego i 32 razy bardziej toksyczny niż alletryna. Aczkolwiek toksyczność estru 5-benzyl-2-metylo-3-furfurylowy kwasu ($\pm$) cis-trans-chryzantemowego stanowi tylko 1/2 lub 1/3 toksyczności niemetylowanego estru 3-furfurylowego, to jednak jest ona w praktyce zupełnie wystarczająca.

Właściwości toksyczne środków według wynalazku w porównaniu do naturalnego pyretrum oraz pewnych syntetycznych pochodnych pyretrum i innych środków owadobójczych są podane poniżej.

Z w i ą z e k	Względna toksyczność	
	Zaczka warzuchówka	Mucha domowa
Ester 5-benzyl-3-furylometylowy kwasu ($\pm$) trans-chryzantemowego	260	250
ester 5-benzyl-3-furylometylowy kwasu (+) trans-pyretrowego	160	25
ester 5-benzyl-3-furylometylowy kwasu ($\pm$) trans-chryzantemowego	150	130
pyretrum I	120	
ester 5-benzyl-3-furylometylowy kwasu ($\pm$) cis-trans-chryzantemowego	100	100
naturalne pyretrum	51	4,6
ester 5-benzyl-2-metylo-3-furylometylowy kwasu ($\pm$) cis-trans-chryzantemowego	40	46

tiofosforan 0,0-dwumetylo-0-		
(2 - izopropyl-4-metylo-6-pi-		
rydynylowy)		42
pyretrum II	40	
tiofosforan (0,0-dwumetylo-0-		
p-nitrofenylu)	21	85
ester 4-allilo-2,6-dwumetylo-		
benzylowy kwasu ($\pm$) cis-		
trans-chryzantemowego	6,2	20
ester 5-benzylfurylowy kwa-		
su ($\pm$) cis-trans-chryzantemo-		
wego	4,6	11
alletryna	3,1	5,0
ester 4-benzylbenzylowy		
kwasu ($\pm$) cis-trans-chryzan-		
temowego	2,2	2,4
ester 4-furfurylobenzylowy		
kwasu ($\pm$) cis-trans-chryzan-		
temowego	1,2	10
ester 4-benzyl-5-metylofur-		
furylowy kwasu ($\pm$) cis-trans-		
chryzantemowego	0,5	2,7
ester 5-benzyl-3-metylofur-		
furylowy kwasu ($\pm$) cis-trans-		
chryzantemowego		3,9
ester 4,5-dwumetylofurfury-		
lowy kwasu ($\pm$) cis-trans-		
chryzantemowego		1,4

Im większa liczba w powyższej tabelicy, tym większa toksyczność, przy czym jako 100 przyjęto toksyczność, która wykazuje ester 5-benzyl-3-

furylometylowy kwasu ($\pm$) cis-trans-chryzantemo-
wego.

Zastrzeżenia patentowe

5

1. Środek owadobójczy, **znamienny tym**, że jako składnik czynny zawiera co najmniej jedną pochodną kwasu chryzantemowego lub kwasu pokrewnego o ogólnym wzorze 1, w którym Z oznacza rodnik arylowy, alkenylowy lub karboksyalkenylowy, Y oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy, alkenylowy lub alkadienyłowy, albo rodnik aryłowy, taki jak fenyłowy lub rodnik heterocykliczny, taki jak furyłowy, ewentualnie podstawiony w pierścieniu rodnikami alkilowymi, alkenyłowymi lub alkadienyłowymi, a R_1 i R_2 są takie same lub różne i oznaczają atomy wodoru, rodniki alkilowe, alkenyłowe lub alkadienyłowe.

²⁰ 2. Środek owadobójczy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składnik czynny zawiera ester 5-benzyl-3-furylometylowy kwasu ($\pm$) *cis-trans*-chryzantemowego.

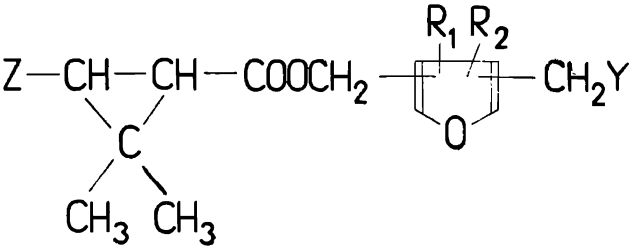
25 3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składnik czynny zawiera ester 5-benzyl-3-furylometylowy kwasu (+) trans-chryzantemowego.

³⁰ 4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składnik czynny zawiera ester 5-benzyl-3-furylometylowy kwasu ($\pm$) trans-chryzantemowego.

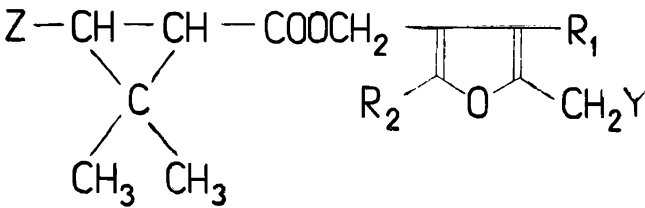
³⁵ 5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składnik czynny zawiera ester 5-benzyl-3-furylometylowy kwasu (+) trans-pyretrowego.

Dokonano jednej poprawki

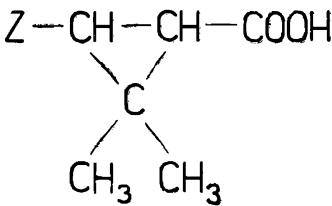




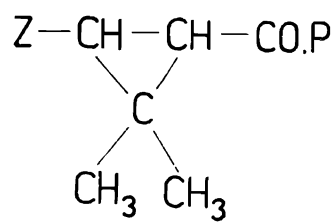
Wzór 1



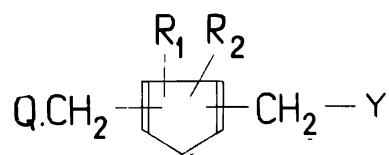
Wzór 1a



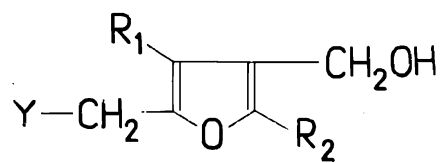
Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4



Wzór 5