



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

199712
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
A 01 N 37/10

(22) Přihlášeno 16 12 77

(21) (PV 8469-77)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 11 07 77
(814600) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 31 10 79

(45) Vydáno 15 07 83

(72)
Autor vynálezu

BERKELHAMMER GERALD, PRINCETON
a KAMESWARAN VENKATARAMAN, LEVITTOWN (Sp. st. a.)

(73)
Majitel patentu

AMERICAN CYANAMID COMPANY, WAYNE (Sp. st. a.)

(54) Insekticidní a akaricidní prostředek a způsob výroby jeho účinné složky

1

Vynález se týká insekticidních a akaricidních prostředků, obsahujících jako účinnou složku dále popsané m-fenoxybenzylestery substituovaných fenylalkanových kyselin, způsobu výroby těchto účinných složek a meziproduktů vhodných pro jejich přípravu. Z dosavadního stavu techniky se předmětu vynálezu nejvíce blíží zveřejněná patentová přihláška Jihoafrické republiky č. 73/4462 (Sumitomo Chemical Company Limited). Tato přihláška genericky popisuje doslova desítky tisíc esterů fenyloctové kyseliny, včetně

3'-fenoxybenzyl- α -isopropyl-
-4-methoxyfenylacetátu,

3'-fenoxybenzyl- α -isopropyl-
-3-methoxyfenylacetátu,

3'-fenoxybenzyl- α -isopropyl-
-4-chlorfenylacetátu,

3'-fenoxybenzyl- α -isopropyl-
-4-methylfenylacetátu,

3'-fenoxybenzyl- α -isopropyl-
-3-chlorfenylacetátu a

3'-fenoxybenzyl- α -isopropyl-
-4-fluorfenylacetátu.

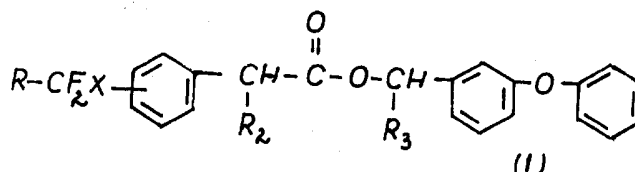
2

Je zde uvedeno, že mnohé z těchto sloučenin jsou účinná pesticidní činidla a jsou použitelné pro potlačování různého hmyzu a roztočů. Nejsou však zde popsány m-fenoxybenzylestery 2-halogenalkyl (oxy-, thio-, sulfinyl-, nebo sulfonyl)-fenylalkanových kyselin, které jsou účinnou složkou prostředků podle vynálezu, ani zde není uvedena syntéza použitelná pro přípravu těchto sloučenin.

S překvapením bylo zjištěno, že sloučeniny podle vynálezu jsou nejen účinnými insekticidními činidly, ale také vysoce účinnými ixodicidními činidly. Kromě toho jsou sloučeniny podle vynálezu insekticidními a ixodicidními činidly, kterých lze u zvířat použít systemicky. Sloučeniny podle vynálezu lze použít účinně k ochraně domácích, laboratorních a hospodářských zvířat před napadením hmyzem a klíšťaty. Sloučeniny podle vynálezu projevují také lepší residuální ixodicidní a insekticidní účinnost ve srovnání se známými pyrethroidy jako permethrinem, phenothrinem, allethrinem a podobně jsou neobyčejně účinné při potlačování *Heliothis virescens* a *Anopheles quadrimaculatus* (moskytů).

Předmětem vynálezu je insekticidní a akaricidní prostředek, vyznačený tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jeden m-

-fenoxybenzylester 2-halogenalkyl (oxy-, thio-, sulfinyl-, nebo sulfonyl)fenylalkanové kyseliny obecného vzorce I



kde skupina RCF_2X — je v m- nebo p-poloze vůči atomu uhlíku, ke kterému je připojena skupina esteru alkanové kyseliny a kde

X představuje oxy-, thio-, sulfinyl- nebo sulfonylskupinu,

R představuje vodík, fluor, chlor, difluormethyl- nebo trifluormethylskupinu,

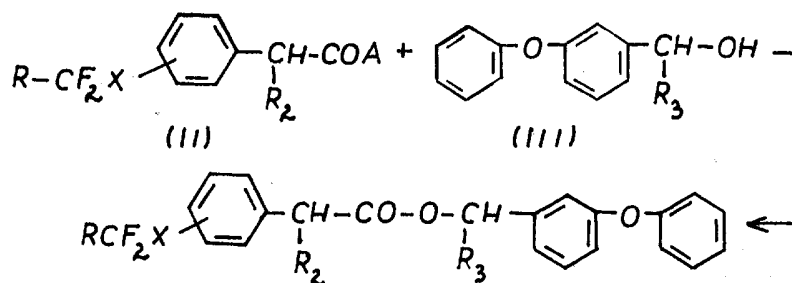
R_2 představuje ethyl-, n-propyl-, isopropyl-, isopropenyl- nebo terc.butylskupinu a

R_3 představuje vodík nebo kyanoskupinu, přičemž když X představuje oxy skupinu, R nepředstavuje fluor, chlor, difluormethyl- nebo trifluormethylskupinu, nebo její optický isomer.

Prostředků podle vynálezu lze použít k potlačování hmyzu a roztočů tak, že se hmyz, roztoči, místa, kde se vyskytují, místa, kde se lihnou a/nebo jejich potrava uvede do styku s insekticidně nebo akaricidně účinným množstvím m-fenoxybenzylesteru 2-halogenalkyl(oxy-, thio-, sulfinyl-, nebo sulfonyl)fenylalkanové kyseliny obecného vzorce I. Pomocí prostředků podle vynálezu lze

chránit zemědělské úrody buď ve stadiu růstu nebo po sklizni a teplokrevná zvířata před napadením hmyzem a/nebo roztoči tak, že se na plodiny a/nebo zvířata aplikuje insekticidně nebo akaricidně účinné množství shora definovaných sloučenin obecného vzorce I.

S výhodou se m-fenoxybenzylestery 2-halogenalkyl(oxy-, thio-, sulfinyl-, nebo sulfonyl)fenylalkanových kyselin obecného vzorce I mohou připravit reakcí α -substituovaného 2-halogenalkyl(oxy-, thio-, sulfinyl- nebo sulfonyl)fenylacetylhalogenidu obecného vzorce II, přednostně chloridu s m-fenoxybenzylalkoholem obecného vzorce III. Reakce se obecně provádí za přítomnosti rozpouštědla jako diethyletheru, benzenu nebo toluenu, při teplotě v rozmezí 10 až 30 °C za přítomnosti akceptoru kyseliny. Jako akceptory kyseliny se mohou použít například terciární organické aminy, trimethylamin, triethylamin a pyridin. Reakce s může znázornit následujícím způsobem:



kde skupina RCF_2X — je v m- nebo p-poloze vůči atomu uhlíku, ke kterému je připojena skupina esteru alkanové kyseliny a kde

X představuje oxy-, thio-, sulfinyl- nebo sulfonylskupinu,

R představuje vodík, fluor, chlor, difluormethyl- nebo trifluormethylskupinu,

R_2 představuje ethyl-, n-propyl-, isopropyl-, isopropenyl- nebo terc.butylskupinu a R_3 představuje vodík nebo kyanovou skupinu, a

A představuje halogen, přednostně chlor.

Přednostní sloučeniny podle výše uvedeného vzorce I jsou

1)

ty, kde RCF_2X — je v p-poloze k uhlíku, ke kterému je připojena skupina esteru kyseliny alkanové a kde R, R_2 a R_3 mají uvedený význam,

2)

ty, kde RCF_2X — je v m-poloze k uhlíku, ke kterému je připojena skupina esteru kyseliny alkanové a kde R, R_2 a R_3 mají uvedený význam.

Dále bylo zjištěno, že výhodnější sloučeniny v každém z těchto skupin jsou ty, kde X představuje kyslík nebo síru a R předsta-

vuje vodík nebo fluor, R_3 představuje vodík nebo kyanskupinu a R_2 představuje ethyl-, n-propyl- nebo isopropylskupinu.

Je jasné, že podle výše popsaných postupů vznikají různé optické isomery sloučenin obecného vzorce I.

Na příklad při syntéze esterů obecného vzorce I, kde R_3 je vodík, je na zbytku R_2 přítomno centrum chiralidy a vytvoří se **d** a **l** isomerní páry. Rovněž α -kyanstituce na R_3 zavádí další centrum chiralidy čímž se může vytvořit další **d**, **l** pár.

Tak například se zjistilo, že když se α -isopropyl-4-trifluormethoxyfenyloctová kyselina smísí s asi 0,5 až 1,0 molárním ekvivalentem (–)- α -fenethylaminu ve vhodném rozpouštědle, jako ethanolu nebo vodném ethanolu, vysráží se sůl (+)-kyseliny. Po okyselení se z této soli uvolní kyselina, která obsahuje obvykle více než 85 % (+)-isomeru. Vyššího stupně rozštěpení lze dosáhnout překrystalováním (–)- α -fenethylaminové soli nebo opakováním procesu štěpení s čerstvým (–)- α -fenethylaminem. m-Fenoxybenzyl nebo α -kyan-m-fenoxybenzylestery úplně rozštěpitelných (+)- α -isopropyl-4-trifluormethoxyfenyloctových kyselin jsou asi dvakrát insekticidně účinnější než odpovídající estery vyrobené z racemické kyseliny. V případě α -kyan-m-fenoxybenzylesteru se dosáhne dalšího přírůstku účinnosti, když se ve stupni tvorby esteru použije příslušného opticky aktivního α -kyan-m-fenoxybenzylalkoholu.

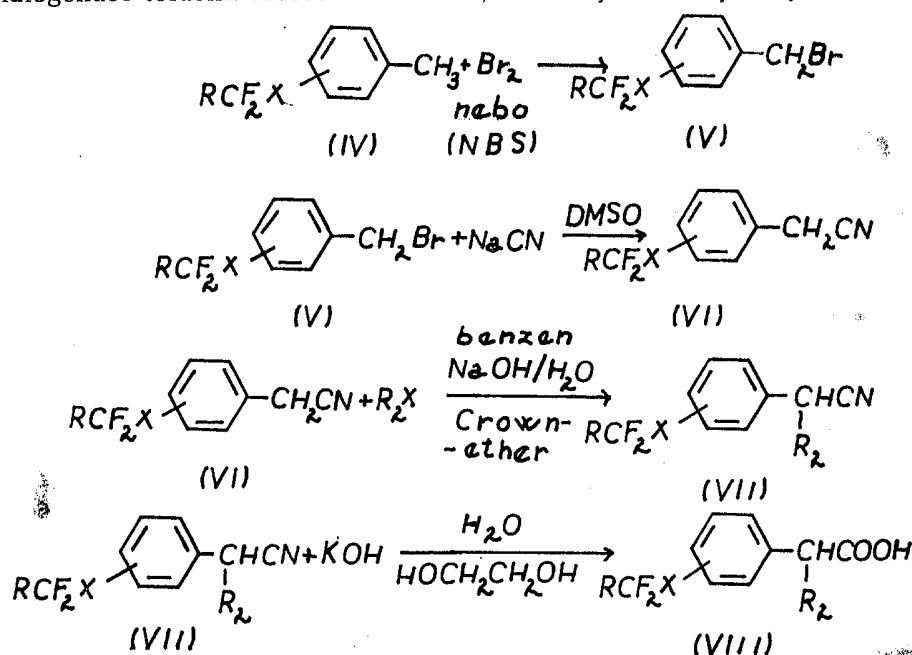
α -Substituovaný 2-halogenalkyl(oxy-, thio-, sulfinyl-, nebo sulfonyl)fenylacetylhalogenidy vzorce II, kde R_2 představuje ethyl-, n-propyl-, nebo isopropylskupinu se mohou připravit za použití vhodného toluenu vzorce IV, jako výchozí látky. Způsob přípravy zahrnuje 5 stupňů, přičemž první stupeň tvoří halogenace toluenu vzorce IV bromem,

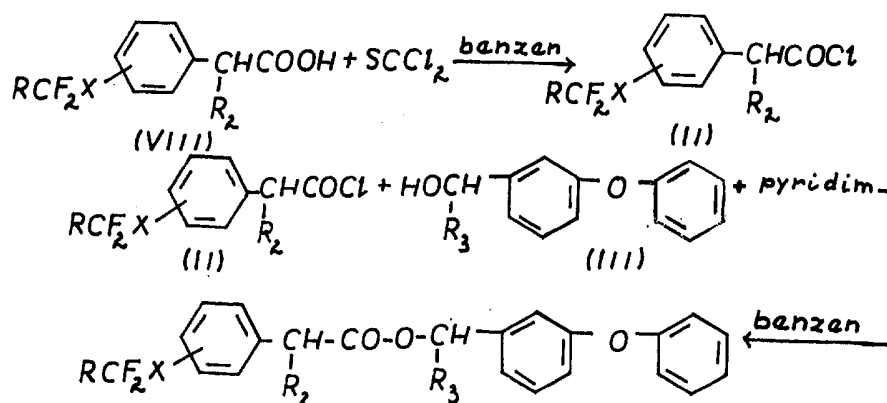
chlorem, N-bromsukcinimidem (NBS) nebo pod. Tato reakce se s výhodou provádí za přítomnosti inertního organického rozpouštědla jako chloridu uhličitého a radikálového iniciátoru jako světla, benzoylperoxidu nebo azo-bis-isobutyronitrilu, a získá se benzylhalogenid vzorce V. Tato sloučenina se potom převede na příslušný fenyl acetonitril vzorce VI reakcí s kyanidem sodným nebo draselným za přítomnosti dimethylsulfoxidu (DMSO), ethanolu nebo pod. při zvýšené teplotě. Tento (substituovaný fenyl)acetonitril vzorce VI se potom snadno alkyluje, když se nechá reagovat s alkylhalogenidem za přítomnosti zásady a inertního organického rozpouštědla; bylo zjištěno, že při této reakci jsou použitelné jako katalyzátory crown-ethery. Hydrolyzou vytvořeného α -alkyl(substituovaný fenyl)acetonitrilu vzorce VIII za použití hydroxidu alkalického kovu za přítomnosti alkylenglykolu a vody se získá α -alkyl(substituovaný fenyl)octová kyselina vzorce VIII. Reakcí této kyseliny s thionylchloridem, thionylbromidem nebo pod., s výhodou za přítomnosti aromatického rozpouštědla jako benzenu nebo toluenu, se potom získá α -alkyl-(substituovaný fenyl)acetylhalogenid vzorce II, který se nechá reagovat s m-fenoxybenzylalkoholem vzorce III nebo α -kyan-m-fenoxybenzylalkoholem za vzniku žádaného m-fenoxybenzylesteru nebo α -kyan-m-fenoxybenzylesteru 2-halogenalkyl(oxy-, thio-, sulfinyl-, nebo sulfonyl)fenylalkanové kyseliny vzorce I.

Reakce jsou graficky ilustrovány v následujícím souhrnném schématu I:

Schéma I

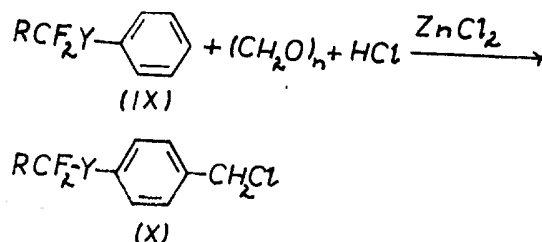
Příprava m-fenoxybenzylesterů 2-halogenalkyl(oxy-, thio-, sulfinyl-, nebo sulfonyl)fenylalkanových kyselin





Místo benzylbromidem vzorce V použitým ve schématu I, kde produkty musí být omezeny na p-substituované látky, se mohou vhodné halogenalkyl(oxy-, nebo thio-)benzeny vzorce IX chlormethylovat za použití směsi paraformaldehydu nebo trioxanu s

chloridem zinečnatým a suchým chlorovodíkem. Přitom vznikne benzylchlorid vzorce X, kterého lze použít pro dokončení syntézy na sloučeniny vzorce I místo sloučeniny vzorce V. Tuto modifikaci lze ilustrovat následující rovnicí,



Y = O nebo S

Příprava m-fenoxybenzyl- a α -kyan-m-fenoxybenzylesterů α -alkyl-3(nebo 4)-trifluormethoxyfenyloctové kyseliny se může také provádět sledem reakcí začínajícím alkylací m- nebo p-methoxyfenylacetonitrilu za použití alkylhalogenidu za přítomnosti crown-etheru a zásady. Je samozřejmě běžné, že když se použije při této: reakci m-methoxyfenylacetonitrilu, získá se α -alkyl-3-methoxyfenylacetonitril a když se použije p-isomeru, získá se α -alkyl-4-methoxyfenylacetonitril. Z následující diskuse je zřejmé, že umístění methoxyskupiny na této fenylacetonitrilové výchozí látce určuje polohu trifluormethoxy-substituentu v konečném produktu.

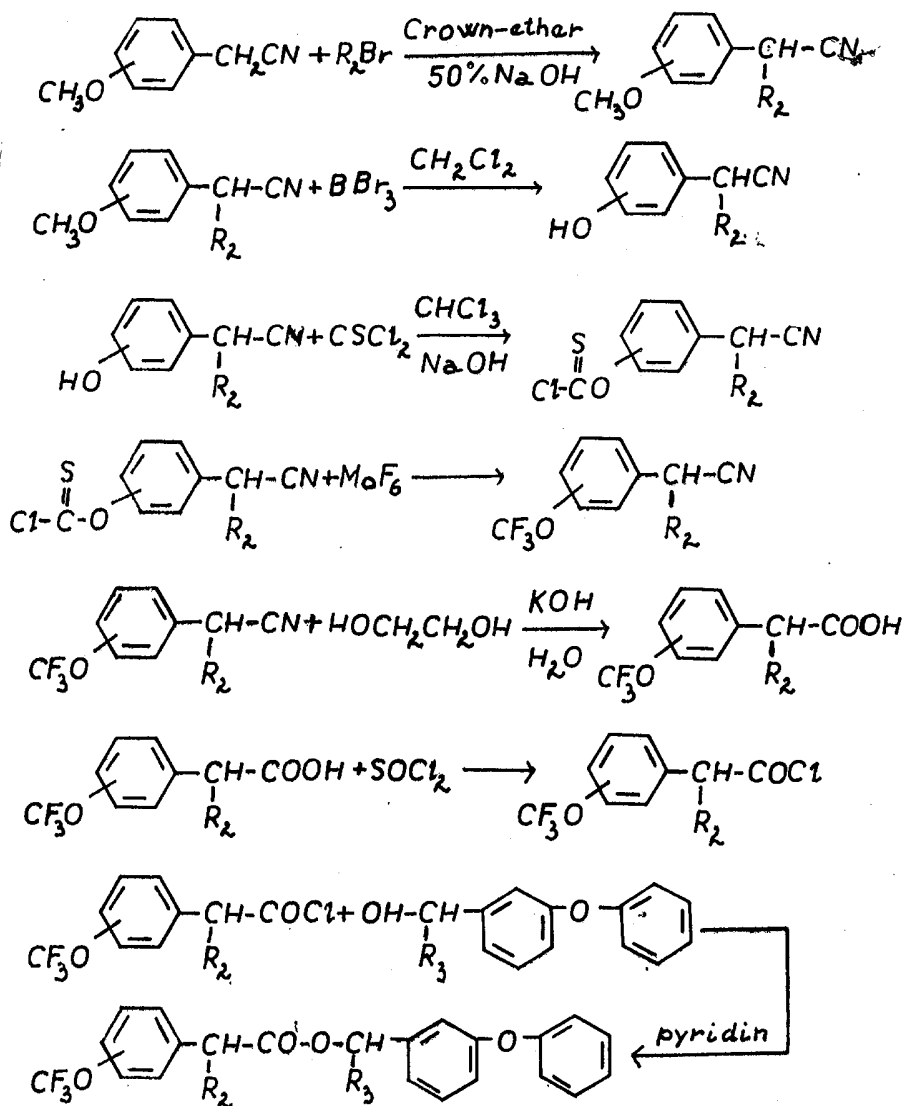
Shora uvedený α -alkyl-3-(nebo 4)-methoxyfenylacetonitril, se převede na α -alkyl-3-(nebo 4)-hydroxyfenylacetonitril reakcí s bromidem boritým, s výhodou za přítomnosti rozpouštědla jako methylenchloridu. Reakcí takto vytvořeného fenolu s thiofosgenem a zásadou za přítomnosti rozpouštědla

jako chloroformu se potom získá chlorthio-ester O-[m nebo p-(1-kyan-2-methylpropyl)-fenyl]mravenčí kyseliny. Tento ester se snadno převede na α -alkyl-3-(nebo 4)-trifluormethoxyfenylacetonitril s fluoridem molybdenovým a tato sloučenina se potom hydrolyzuje na příslušnou α -alkyl-3-(nebo 4)-trifluormethylfenyloctovou kyselinu reakcí s ethylenglykolem za přítomnosti hydroxidu alkalického kovu a vody.

Reakcí α -alkyl-3-(nebo 4)-trifluormethoxyfenyloctové kyseliny s thionylchloridem za přítomnosti aromatického rozpouštědla, jako benzenu nebo toluenu, se získá příslušný chlorid kyseliny, který se nechá reagovat s m-fenoxybenzylalkoholem nebo α -kyan-m-fenoxybenzylalkoholem za vzniku žádaného m-fenoxybenzyl nebo α -kyan-m-fenoxybenzyl- α -alkyl-3-(nebo 4)-trifluormethoxyfenylacetátu.

Tyto reakce jsou znázorněny v následujícím souhrnném schématu II:

Souhrnné schéma II



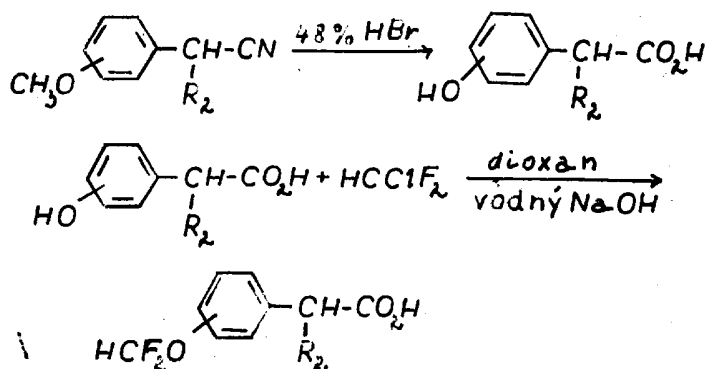
V reakcích uvedených ve schématu II je R_2 ethyl, n-propyl nebo isopropyl a R_3 je vodík nebo kyanskupina.

Postup znázorněný na schématu I je sice obecně použitelný pro přípravu mnohých sloučenin podle vynálezu, ale zjistilo se, že při alkalické hydrolýze v těch případech, kdy skupina RCF_2X — znamená HCF_2O — nebo HCF_2S — skupinu, může dojít k odštěpení HCF_2 — skupiny. Tuto skupinu však lze znovu zavést tím, že se příslušný fenol nebo thiofenol nechá reagovat s chlordifluormethanem ve směsi vodné alkálie a dioxanu.

Skutečná syntéza těch látek, které obsahují skupinu HCF_2O je nejlépe ukázána na

souhrnném schématu III. Podle znázorněného postupu se příslušný α -alkyl-3(nebo 4)-methoxyfenylacetonitril (uvedený ve schématu II) převede na α -alkyl-3(nebo 4)-hydroxyfenyloctovou kyselinu za použití kyseliny bromovodíkové. Působením chlordifluormethanu ve vodném hydroxidu alkalického kovu a dioxanu se získá α -alkyl-3-(nebo 4)-difluormethoxyfenyloctová kyselina. Tato kyselina se převede na požadovaný m-fenoxymethyl nebo α -kyan-m-fenoxymethyl ester, způsobem popsaným ve schématu II.

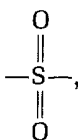
Souhrnné schéma III



Postup znázorněný ve schématu I se sice hodí pro přípravu většiny sloučenin, ve kterých X představuje skupinu



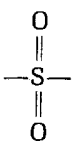
nebo



ale často je vhodnější připravovat tyto látky tak, že se připraví konečné kyseliny vzorce VIII nebo estery vzorce I, ve kterých X představuje skupinu $-\text{S}-$, a pak se atom síry oxiduje na požadovaný



nebo



analog pomocí vhodného oxidačního činidla, jako m-chlorperoxobenzoové kyseliny, jodistanu sodného nebo peroxidu vodíku.

Pro přípravu těch sloučenin obecného vzorce I, kde R_2 představuje t-butylskupinu, se používá následujícího sledu reakcí, který vychází z příslušného m-nebo p-substituovaného aldehydu.

1)

reakce s t-butylmagnesiumchloridem,

2)

konverze neopentylalkoholu na chlorid za použití thionylchloridu,

3)

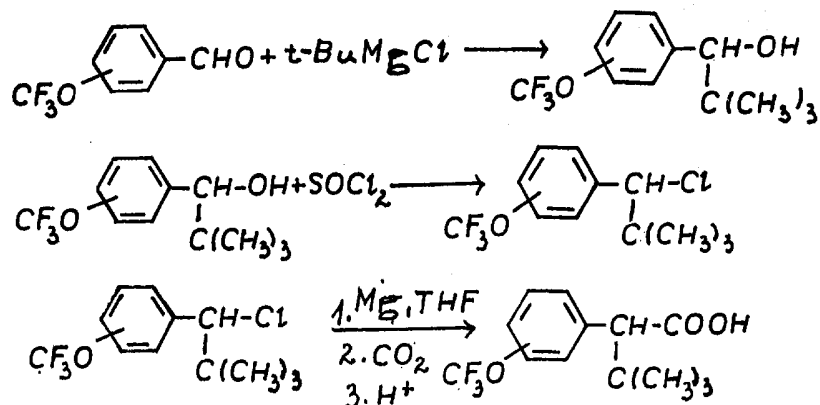
příprava Grignardova činidla z chloridu za použití hořčíku v tetrahydrofuranu a

4)

karboxylace kyslíčnickem uhlíčitým.

Uvedený postup je blíže objasněn na příkladu syntézy α -t-butyl-3(nebo 4)-trifluoromethoxyfenyloctové kyseliny znázorněné na souhrnném schématu IV. Kyseliny lze převést na odpovídající estery způsobem uvedeným ve schématu I.

Souhrnné schéma IV



U těch sloučenin obecného vzorce I, kde R_2 představuje isopropenylskupinu, se může za vedení α -isopropenylskupiny provést následujícím sledem reakcí za použití příslušné m- nebo p-substituované fenylacetové kyseliny:

1)

reakce se dvěma ekvivalenty isopropylmagnesiumchloridu a acetonu,

2)

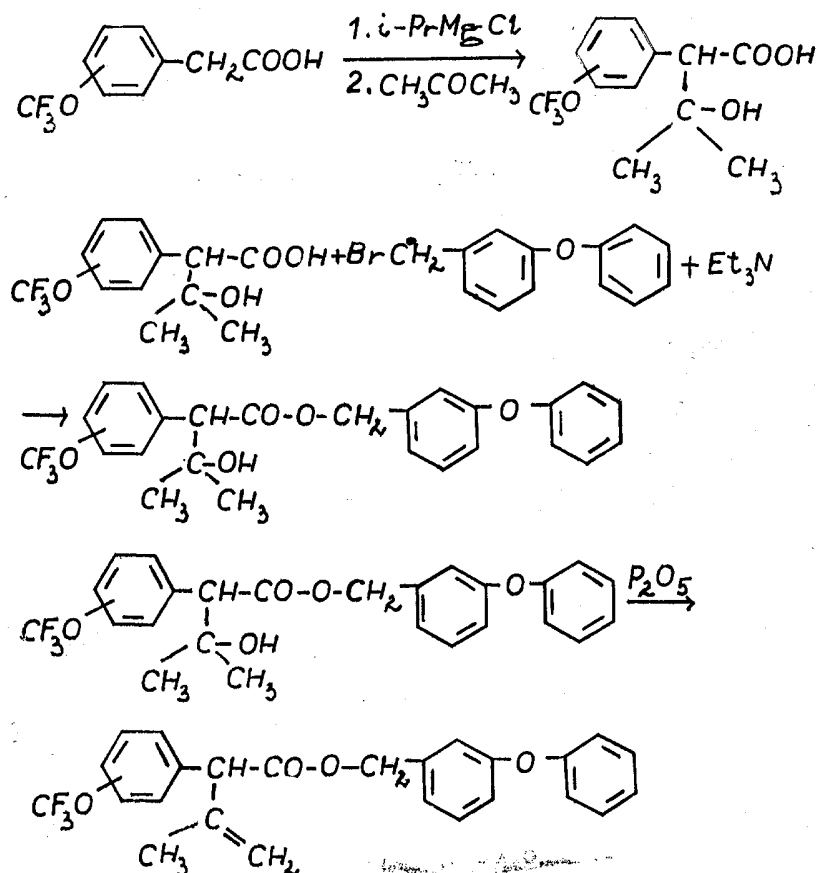
konverze hydroxykyseliny na ester a

3)

dehydratace hydroxyesteru pomocí kysličníku fosforečného.

Uvedený postup je blíže objasněn na příkladu přípravy m-fenoxybenzyl- α -isopropenyl-4-(nebo 3)-trifluormethoxyfenylacetátu viz souhrnné schéma V.

Souhrnné schéma V



Pokud se týká přípravy α -kyan-m-fenoxybenzylesterových produktů podle postupů znázorněných buď ve schématu I nebo II, není zapotřebí izolovat α -kyan-m-fenoxybenzylalkohol jako prekursor. Je stejné nebo dokonce vhodnější nechat reagovat směs m-fenoxybenzaldehydu, kyanidu alkalického kovu jako kyanidu sodného a vhodného α -substituovaného 2-halogenalkyl(oxy-, thio-, sulfinyl- nebo sulfonyl)fenylacetylhalogenidu v jednom stupni, za vzniku konečného α -kyanesteru.

Sloučeniny podle vynálezu jsou vysoce účinné jako kontaktní a žaludeční jedy pro klíšťata a pro různý hmyz, zejména dvojkrídle-, šupinokřídle (motýly), brouky a stejnokřídle. Jsou neobvyklé mezi pyrethroidy v tom, že projevují velice širokou residuální insekticidní účinnost na rostlinnou tkáň, jsou účinné v půdě a neočekávaně účinné pro potlačování klíšťat a pro ochranu zvířat před

napadením hmyzem a klíšťaty, když se podávají orálně nebo parenterálně nebo se aplikují jako lokální insekticidní nebo akaricidní prostředek. K dosažení stabilních insekticidních a akaricidních prostředků není zapotřebí k nim přidávat stabilizátor; avšak mohou se použít ve směsi s dalšími biologickými chemikáliemi, například pyrethroidními synergetiky jako piperonylbutoxidem, sesamexem nebo n-oktylsulfoxidem isosafrolu. Mohou se také použít v kombinaci s běžnými insekticidy jako fosforečnany, karbaminy, formamidiny, chlorovanými uhlovodíky nebo halogenbenzoylmočoviny. K potlačení hmyzu, včetně půdního hmyzu, který napadá rostliny při růstu a/nebo sklizenou úrodu, včetně uskladněného obilí, se mohou aplikovat insekticidní sloučeniny podle vynálezu na listoví rostlin, prostředí výskytu hmyzu a/nebo potravu hmyzu. Obecně se účinná sloučenina aplikuje ve formě zředě-

ného kapalného postřiku; avšak může se také aplikovat jako aerosol, popraš, granulát nebo smáčitelný prášek.

Obzvláště užitečnými kapalnými postřiky, jsou olejové postřiky a emulgovatelné koncentráty, které se mohou dále zředit pro aplikaci. S ohledem na usnadnění manipulace a dopravy se obvykle jako prostředků používá kapalných koncentrátů, které se obvykle dispergují ve vodě na místě jejich použití a potom se aplikují jako zředěný postřik na listové rostlin, půdu nebo na plochu, která se má ošetřit.

Typický emulgovatelný koncentrát použitelný k ochraně různých plodin jako obilnin, kapusty, okurek, kukuřice, bavlny, tabáku, sójových bobů, okrasných rostlin, keřů apod., může obsahovat asi 20 % hmot. účinné látky; 4 % hmot. emulgačního činidla, běžně používaného při přípravě pyrethroidních přípravků; 4 % hmot. povrchově aktivní látky; 25 % hmot. organického rozpouštědla jako cyklohexanonu; a asi 47 % hmot. rozpouštědla z ropy obsahujícího minimálně 83 obj. procent aromatických látek.

Pro použití jako systémických insekticidních a akaricidních činidel pro zvířata se mohou sloučeniny podle vynálezu podávat zvířecímu hostiteli buď orálně nebo parenterálně. Při orálním podání mohou být v jakékoli běžné formě vhodné pro tento účel, jako ve formě prášku, kapslí, tablet nebo nápoje. Účinná složka se může také včlenit do zvířecího krmiva a podávat jako živinově vyvážená strava obsahující 0,0001 až 0,1 % a s výhodou 0,001 až 0,05 hmot. % účinné sloučeniny (vztaheno na stravu).

Popřípadě se může systémický insekticidní a akaricidní prostředek zavést do těla zvířete subkutánní, intramuskulární nebo intraperitoneální injekcí, takže se může v těle zvířete rozpítl působením oběhového systému. V praxi se může systémický prostředek před aplikací rozpustit nebo dispergovat ve farmaceuticky vhodném nosiči, jako vodě, propylenglykolu, rostlinném oleji, glycerin-formalu nebo pod.

Jako systémická činidla mají sloučeniny podle vynálezu široké rozmezí bezpečné použitelnosti dobré rozpětí ochrany a jsou účinné k ochraně různých zvířat, zejména dobytka a domácích zvířat, jako skotu, ovcí, koní, psů a koček apod., před napadením blechami, komáry, mouchami, klíšťaty apod.

Ze sloučenin podle vynálezu, které jsou použitelné jako insekticidní a akaricidní prostředky, lze uvést například

m-fenoxybenzyl- α -isopropyl-4-trifluormethoxyfenylacetát,

α -kyan-m-fenoxybenzyl- α -isopropyl-4-trifluormethoxyfenylacetát,

α -kyan-m-fenoxybenzyl- α -isopropyl-3-trifluormethoxyfenylacetát,

α -kyan-m-fenoxybenzyl- α -isopropyl-4-chlordifluormethoxyfenylacetát,

m-fenoxybenzyl- α -isopropyl-4-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)fenylacetát,

α -kyan-m-fenoxybenzyl- α -isopropyl-4-pentafluorethoxyfenylacetát,

m-fenoxybenzyl- α -ethyl-3-trifluormethoxyfenylacetát,

α -kyan-m-fenoxybenzyl- α -n-propyl-4-chlordifluormethoxyfenylacetát,

α -kyan-m-fenoxybenzyl- α -t-butyl-4-trifluormethoxyfenylacetát,

α -kyan-m-fenoxybenzyl- α -isopropyl-4-difluormethoxyfenylacetát,

α -kyan-m-fenoxybenzyl- α -isopropyl-4-trifluormethylthiofenylacetát,

m-fenoxybenzyl- α -ethyl-4-trifluormethylsulfinylfenylacetát,

α -kyan-m-fenoxybenzyl- α -isopropyl-3-difluormethylsulfonylfenylacetát,

α -kyan-m-fenoxybenzyl- α -ethyl-4-trifluormethoxyfenylacetát a

α -kyan-m-fenoxybenzyl- α -isopropyl-4-trifluormethoxyfenylacetát.

Vynález blíže objasňují následující příklady.

Příklad 1

Příprava p-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)toluenu

Tetrafluorethylen a dusík se nechávají probublávat 1 hodinu magneticky míchanou směsí 10,0 g (0,100 molu) p-kresolu, 1,67 g (1,43 gramů skutečně, 0,0255 molu) pelet hydroxidu draselného a 70 ml suchého dimethylformamidu (DMF) udržovanou při 68 °C. Po zředění 250 ml vody se reakční směs extrahuje 100 ml etheru. Etherový roztok se promyje 200 ml 5% hydroxidu sodného a 2 × 400 mililitrů vody. Etherový roztok se vysuší, přefiltruje a potom se odpaří v rotační odpařovačce za vzniku 18,14 g (87 %) p-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)toluenu.

Pro $C_9H_8F_4O$

vypočteno:

51,93 % C, 3,87 % H, 36,51 % F,

nalezeno:

52,06 % C, 3,76 % H, 41,52 % F.

Příklad 2

Příprava p-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)benzylbromidu

Mechanicky míchaná směs 118,45 g (0,569 molu) β -(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)toluenu, 123,00 g (0,691 molu, 121 mol. %) N-bromosukcinimidu (NBS), 1,00 g (4,13 molu, 0,73 mol. %) benzoylperoxidu a 350 ml chloridu uhličitého se vaří 2,25 hodin pod zpětným chladičem. Po ochlazení se reakční směs zředí 350 ml chloridu uhličitého, přefiltruje, aby se odstranily pevné látky, vysuší se síranem sodným, přefiltruje a potom se odpaří za použití rotačního odpařováku. Získá se 160,99 g (99 %) čirého červeného oleje. Tento produkt se použije jako takový v následujících reakcích. Infračervené spektrum a NMR-spektrum potvrzují strukturu p-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)benzylbromidu.

Příklad 3

Příprava p-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)fenylacetonitrilu

Horký roztok 75,1 g (1,15 molu) kyanidu draselného ve 140 ml vody se přidá během 40 minut k mechanicky míchanému roztoku, teplému 75 °C, 160,99 g (0,561 molu) p-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)benzylbromidu a 500 ml bezvodého 2B alkoholu. Výsledná směs se zahřívá 1,75 hodin pod zpětným chladičem. Nechá se stát přes noc, potom se reakční směs vlije do 500 ml studené vody a 400 ml etheru. Spojený etherový roztok se promyje 2×500 ml vody, vysuší síranem sodným, přefiltruje a potom se odpaří v rotačním odpařováku za vzniku 114,95 g oleje. Vakuovou destilací tohoto oleje se získá jako jedna destilační frakce 37,10 g (28 %) nitrilu, teplota varu 85 až 100 °C při 38,7 Pa.

Příklad 4

Příprava α -isopropyl-p-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)fenylacetonitrilu

Směs 39,85 g (0,171 molu) p-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)fenylacetonitrilu, 3,71 g (9,96 mmolu, 5,8 mol. %) dicyklohexyl-18-crown-6-etheru, 22,0 ml (28,8 g, 0,234 molu) 2-bromopropanu, 55 ml benzenu a 55 ml 50% hydroxidu sodného se míchá 45 minut, během kteréžto doby se zvýší teplota z 25 °C na 43 °C. Reakční směs se potom zahřívá 16,5 hodiny při 45 °C. Po zředění 200 ml vody se reakční směs extrahuje 200 ml etheru. Etherový roztok se promyje 400 ml 12% kyseliny chlorovodíkové, 200 ml 5% kyseliny chlorovodíkové a 300 ml vody. Pak se etherový roztok vysuší síranem sodným, přefiltruje a potom odpaří za vzniku 47,13 g oleje. Tento olej se predestiluje ve vakuu a získá se 34,83 g (74 procent) produktu o teplotě varu 84 až 85 °C při 7,3 až 12,0 Pa.

Pro $C_{13}H_{13}F_4NO$

vypočteno:

56,73 % C, 4,76 % H, 5,09 % N,
27,61 % F,

nalezeno:

56,12 % C, 4,85 % H, 4,99 % N,
34,07 % F.

Příklad 5

Příprava 3-methyl-2-[p-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)fenyl] máselné kyseliny

Míchaná směs 48,0 g (24,0 g skuteč., 0,60 molu) 50% hydroxidu sodného, 21,78 g (0,0791 molu) α -isopropyl-p-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)fenylacetonitrilu a 240 ml ethylenglykolu se zahřívá 12 hodin při 135 °C. Po zředění 600 ml vody se reakční směs promyje 2×100 ml etheru. Vodná vrstva se okyslí koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou a potom extrahuje 2×300 ml etheru. Etherový roztok se promyje 2×500 ml vody, vysuší síranem sodným, přefiltruje a potom odpaří za vzniku 20,74 g (89 %) hnědé látky, teplota tání je 92 až 97 °C (hexan).

Pro $C_{13}H_{14}F_4O_3$

vypočteno:

53,06 % C, 4,80 % H, 25,83 % F,

nalezeno:

53,04 % C, 4,79 % H, 25,93 % F.

Příklad 6

Příprava 3-methyl-2-[p-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)fenyl]butyrylchloridu

Míchaná směs 20,00 g (0,0680 molu) 3-methyl-2-[p-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)fenyl] máselné kyseliny, 20,00 ml (33,2 g, 0,280 molu) thionylchloridu (Baker) a 75 ml suchého benzenu se vaří 4 hodiny pod zpětným chladičem. Reakční směs se potom odpaří a získaný zbytek se zředí 50 ml benzenu a opět odpaří za vzniku 22,46 g (106 %) čiré tmavě hnědé kapaliny. Tento produkt se použije jako takový v následujících reakcích. Infračervenou spektroskopii byl potvrzen výše uvedený produkt.

Příklad 7

Příprava m-fenoxybenzyl- α -isopropyl-4-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)fenylacetátu

K míchané směsi 6,81 g (0,0340 molu) m-fenoxybenzylalkoholu, 3,0 ml (2,95 g, 0,0372 molu) suchého pyridinu a 20 ml methylenchloridu se přidá během 20 minut 20 ml methylenchloridového roztoku 10,6 g (0,034 molu) 3-methyl-2-[p-(1,1,2,2-tetrafluor-

ethoxy]fenyl]butyrylchloridu. Reakční směs se míchá 66 hodin při teplotě místnosti a potom se zředí 200 ml etheru. Etherový roztok se promyje 200 ml 20% kyseliny chlorovodíkové a 200 ml vody, suší se síranem sodným, filtruje se a potom odpaří za vzniku 16,24 g produktu (100 %). Tento produkt se čistí pomocí suchého sloupce silikagelu (116 cm×5 cm, eluční činidlo=1:1 hexanmethylenchlorid). Shromáždí se vzorek mezi 85 cm a 63 cm (čelo rozpouštědla se rovná 113 cm). Získá se 12,60 g (78 %) čirého světle žlutě zbarveného oleje.

Pro $C_{26}H_{24}F_4O_4$

vypočteno:

65,54 % C, 5,08 % H, 15,95 % F,

nalezeno:

64,99 % C, 4,96 % H, 19,10 % F.

Příklad 8

Příprava α -kyan-m-fenoxybenzyl- α -isopropyl-4-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)fenylacetátu

K míchané směsi 8,81 g (7,49 g skut., 0,0333 molu) α -kyan-m-fenoxybenzylalkoholu, 3,0 ml (2,95 g, 0,0372 molu) suchého pyridinu a 20 ml methylenchloridového roztoku 10,6 g (0,034 molu) 3-methyl-2-[p-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)fenyl]butyrylchloridu. Reakční směs se míchá 66 hodin při teplotě místnosti a potom se zředí 200 ml etheru, promyje 200 ml 20% kyseliny chlorovodíkové a 200 ml vody, vysuší síranem sodným, přefiltruje se a potom odpaří za vzniku tmavě červeného oleje. Aby se odstranil m-fenoxybenzaldehyd, jako nečistota, nechá se olej reagovat s 0,5 g natriumborohydridu při teplotě ledové lázně a výsledný olej se přečistí na sloupci suchého silikagelu (121 cm×5 cm, eluční činidlo=1:1 hexan-methylenchlorid). Shromáždí se vzorek mezi 77 cm a 57 cm (čelo rozpouštědla=113 cm). Získá se 11,17 g (66 %) čirého oranžového oleje.

Pro $C_{27}H_{23}F_4NO_4$

vypočteno:

64,67 % C, 4,62 % H, 2,79 % N,
15,16 % F,

nalezeno:

65,26 % C, 4,81 % H, 2,82 % N,
17,94 % F.

Příklad 9

Příprava α -isopropyl-4-methoxyfenylacetonitrilu

Roztok hydroxidu sodného (50 %, 300 ml) se přidá k roztoku p-methoxyfenylacetonitri-

lu (147 g, 1 mol), dicyklohexyl-18-crown-6-etheru (18,63 g, 5 mol. %), 2-brompropanu (320 g, 2,6 molu) a benzenu (300 ml). Reakční směs se zahřívá na 45 °C a při této teplotě se udržuje 4 dny. Organická fáze se oddělí, dobře promyje vodou (3×200 ml), zředěnou kyselinou chlorovodíkovou (1×200 ml), vodou (2×200 ml) a odpaří se na olej. Vakuovou destilací se získá produkt (175,6 g, 81 % teorie), teplota varu 96 až 100 stupňů Celsia (20 Pa), NMR-spektrum ($CDCl_3$) ukazuje, že predestilovaná látka obsahuje 12,5 % mol. výchozího nitrilu.

Příklad 10

Příprava α -isopropyl-4-hydroxyfenylacetonitrilu

Bromid boritý (51,0 g, 0,2 molu) v methylenchloridu (20 ml) se přidá k roztoku α -isopropyl-4-methoxyfenylacetonitrilu (37,8 gramů, 0,2 molu) v methylenchloridu (35 ml) udržovanému při -40 °C. Červený roztok se nechá ohřát na teplotu místnosti a míchá se 3 dny.

Reakční roztok se přidá k ledu, potom se extrahuje etherem (3×100 ml), promyje vodou (2×100 ml) a odpaří se na olej. Vakuovou destilací se získá produkt α -isopropyl-4-hydroxyfenylacetonitril (28,9 g, 81 %), teplota varu 142 až 143 °C (33,3 Pa).

Příklad 11

Příprava chlorthio-O-[p-(1-kyan-2-methylpropyl)fenyl]esteru kyseliny mravenčí

Thiofosgen (16,43 g, 0,143 molu) v chloroformu (50 ml) se přidá během 30 minut k roztoku α -isopropyl-4-hydroxyfenylacetonitrilu (25,0 g, 0,143 molu) v hydroxidu sodném (5 %, 5,72 g, 0,143 molu) za příležitostného použití ledové lázně k udržování teploty pod 30 °C. Směs se míchá 15 minut a chloroformová vrstva se oddělí, promyje vodou a odpaří na žlutý olej (38,2 g). Produkt se použije jako takový v příkladu 12.

Příklad 12

Příprava α -isopropyl-4-trifluormethoxyfenylacetonitrilu

Thiokarbonát (38,2 g) z příkladu 11 se nechá reagovat s fluoridem molybdenovým (15,8 g) při -25 °C. Hustá reakční hmota se nechá potom ohřát na teplotu místnosti a potom se pomalu zahřeje na 160 °C za použití olejové lázně. Směs se ochladí na teplotu místnosti a potom vlije do vody a extrahuje 4×50 ml etheru, promyje jednou 50 ml vody a odpaří na olej. Vakuovou destilací se získá α -isopropyl-4-trifluormethoxyfenylacetonitril. Teplota varu je 78 až 80 °C (20 Pa).

Příklad 13

Alternativní postup přípravy α -isopropyl-4-trifluormethoxyfenylacetonitrilu

A. Příprava 4-trifluormethoxybenzylchloridu.

Směs trioxanu (355 mg), chloridu zinečnatého (340 mg) a trifluormethoxybenzenu (600 mg) se zahřívá na 73 °C za současného probublávání reakční směsi plynným chlorovodíkem. Reakční směs se ochladí na teplotu místnosti a zředí etherem. Organická fáze se promyje nasyceným roztokem uhličitanu sodného a vodou. Po odstranění rozpouštědel se získá produkt ve formě bezbarvé kapaliny (1,42 g).

B. Příprava 4-trifluormethoxyfenylacetonitrilu

Shora uvedená chlorovaná sloučenina se převede na odpovídající nitril postupem uvedeným v příkladě 3. Dosáhne se výtěžku 93 %.

C. Příprava α -isopropyl-4-trifluormethoxyfenylacetonitrilu

Alkylace 4-trifluormethoxyfenylacetonitrilu se provede způsobem ilustrovaným v příkladě 4. Dosáhne se 90% výtěžku.

Příklad 14

Příprava α -isopropyl-4-trifluormethoxyfenyloctové kyseliny

Směs α -isopropyl-4-trifluormethoxyfenylacetonitrilu (2,0 g), hydroxidu draselného (3,0 g) ve 35 ml ethylenglykolu a 3 ml vody se zahřívá 8 hodin při 140 °C. Vodná vrstva se okyslí zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a extrahuje 3×11 ml etheru, extrakt se promyje 25 ml vody, vysuší síranem sodným a odpaří na olej (1,23 g), infračervené spektrum (v Substanci) 1700 cm^{-1} .

Příklad 15

Příprava α -isopropyl-4-trifluormethoxyfenylacetylchloridu

Roztok α -isopropyl-4-trifluormethoxyfenyloctové kyseliny (1,2 g) a thionylchloridu (0,6 ml) v 5 ml benzenu se vaří 4 hodiny pod zpětným chladičem. Odpařením rozpouštědla a přebytku thionylchloridu se získá chlorid kyseliny, který se použije jako takový pro esterifikaci v příkladu 16 a 17.

Příklad 16

Příprava α -kyan-m-fenoxybenzyl- α -isopropyl-4-trifluormethoxyfenylacetátu

Roztok α -isopropyl-4-trifluormethoxyfenylacetylchloridu (4,58 mmolu) v 5 ml etheru se přidá k etherovému roztoku (20 ml) α -kyan-m-fenoxybenzylalkoholu (4,58 mmolu) a pyridinu (0,5 ml). Směs se míchá přes noc a přefiltruje se. Filtrát a promývací tekutina se odpaří a zbylý olej se přečistí na silikagelových deskách 5×2 mm za použití směsi methylenchloridu-hexan v poměru 1:1 jako elučního činidla. Pás s $R_f=0,55$ se extrahuje etherem a odpaří za vzniku žádaného esteru (0,85 g).

Infračervené spektrum

(v substanci) 1755 cm^{-1} ,

NMR-spektrum (CDCl_3)

δ 6,8 až 7,6 (m, 13H, ArH),
6,31 a 6,28 (s, 1H, $-\text{CH}-\text{Ar}$),
CN
3,27 (d, $J=7\text{Hz}$, 1H, $\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$),
2,0 až 2,6 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$),
0,6 až 1,2 (čtyři dublety, $J=7\text{Hz}$, 6H,
isopropyl CH_3),
 ^{19}F chemický posun 58,8 δ relativně k CFCl_3 .

Příklad 17

Příprava m-fenoxybenzyl- α -isopropyl-4-trifluormethoxyfenylacetátu

K roztoku m-fenoxybenzylalkoholu (1,89 gramů) a pyridinu (1 ml) v methylenchloridu (6 ml) se přidá methylenchloridový (7 mililitrový) roztok α -isopropyl-4-trifluormethoxyfenylacetylchloridu, připravený z odpovídající kyseliny (2,46 g) způsobem ilustrovaným v příkladě 15. Reakční směs se míchá přes noc, promyje se vodou, zředěným roztokem kyseliny chlorovodíkové, zředěným roztokem hydroxidu draselného, vodou a odpaří se na oranžový olej. Přečištěním chromatografií na silikagelu se získá požadovaný ester (2,76 g).

IČ (v substanci)

1738 cm^{-1} ,

NMR-spektrum (CDCl_3) δ

6,73 až 7,45 (m, 13H),
5,03 (s, 2H),
3,20 (d, $J=10,5\text{Hz}$, 1H),
2,26 (m, 1H),
0,66 a 0,94 (dva d, $J=6,6\text{Hz}$, 6H).

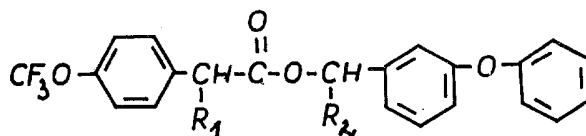
Příklad 18

Příprava α -ethyl- a α -n-propyl-4-trifluormethoxyfenyloctových kyselin a jejich esterů

Postupuje se způsobem popsáným v příkladě 9, s tím rozdílem, že se použije ethyl-

bromidu a 1-brompropanu místo 2-brompropanu a pak se provedou stupně ilustrované v příkladech 10, 11, 12 a 14. Získají se příslušné kyseliny, tj. α -ethyl-4-trifluormethoxyfenyloctové a α -n-propyl-4-trifluormethoxyfenyloctové a

xyfenyloctová kyselina. Tyto kyseliny se pak převedou na dále uvedené estery postupy popsány v příkladech 15, 16 a 17. Získají se estery obecného vzorce



R ₁	R ₂	NMR analýza
C ₂ H ₅	H	δ 0,83 (t, J=7,5Hz, 3H, CH ₃), 1,90 (m, 2H, —CH ₂ —), 3,49 (t, J=7,5Hz, —CH—CH ₂ CH ₃), 5,04 (s, 2H, —OCH ₂ —), 7,10 (m, 13H, ArH),
C ₂ H ₅	CN	δ 0,84 (dva triplety, J=7,6Hz, 3H, CH ₃), 1,94 (m, 2H, —CH ₂ —), 3,55 (t, J=7,4 Hz, 1H, —CHCH ₂ CH ₃), 6,33 (s, 1H, —CHCN), 7,18 (m, 13H, ArH),
n-C ₃ H ₇	H	δ 0,6 až 2,4 (m, 7H, —CH ₂ CH ₂ CH ₃), 3,63 (t, J=7,2Hz, 1H, —CH—C ₃ H ₇), 7,12 (m, 13H, ArH),
n-C ₃ H ₇	CN	δ 0,65 až 2,4 (m, 7H, —CH ₂ CH ₂ CH ₃), 3,71 (t, J=7,3Hz, 1H, —CH—C ₃ H ₇), 7,20 (m, 13H, ArH).

Příklad 19

Příprava α -brom-4-trifluormethylthiotoluenu

Brom (20,5 g, 0,13 molu) ve 20 ml tetrachlormethanu se pomalu přidává k roztoku 4-trifluormethylthiotoluenu (29 g, 0,15 molu) v 90 ml tetrachlormethanu za zahřívání k mírnému varu pod zpětným chladičem pomocí 275 W infralampy. Po skončení přidávání se roztok 1 hodinu vaří pod zpětným chladičem. Většina rozpouštědla se odstraní za atmosférického tlaku a zbytek se pak za vakua predestiluje. Destilační řez o hmotnosti 15,5 g s teplotou varu 64 až 77 °C za tlaku 80 až 107 Pa je podle plynové chromatografie tvořen z 92 % monobromsloučeninou.

Příklad 20

Příprava 4-trifluormethylthiofenylacetonitrilu

Kyanid sodný (3,9 g, 0,08 molu) se přidává k 40 ml dimethylsulfoxidu při 65 °C pod atmosférou dusíku. Teplo se odvádí a α -brom-4-trifluormethylthiotoluenu (14,3 g skuteč-

ná hmotnost, 0,053 molu) se přikapává takovou rychlostí, aby se v důsledku exotermie nezvýšila teplota nad 75 °C. Červeně zbarvená reakční směs se asi 45 minut zahřívá na 90 až 95 °C, pak se ochladí na teplotu místnosti a přidá se k ní 50 až 100 ml ledové vody. Vodná suspenze se extrahuje několika dávkami etheru, extrakty se spojí, promyjí vodou a vysuší síranem sodným. Odpařením za vakua se získá 9,7 g tmavě červeného oleje, který má podle plynové chromatografie čistotu 95 %.

Příklad 21

Příprava α -isopropyl-4-trifluormethylthiofenylacetonitrilu

50% hydroxid sodný (13,5 ml) se přidává během 30 minut po kapkách k suspenzi 4-trifluormethylthiofenylacetonitrilu (9,7 g, 0,045 molu), 2-jodpropanu (9,5 g, 0,056 molu) a 18-crown-6-etheru (0,61 g, 0,0023 molu) v 13,5 ml benzenu a v důsledku exotermie reakční teplota stoupne na 43 °C. Směs se míchá 2,5 hodiny při teplotě okolí a analyzou alikvotního vzorku plynovou chromatografií se zjistí, že reakční směs již neobsahuje výchozí nitril. Reakční směs se zpracuje

tím, že se k ní přidá voda a extrahuje se etherem. Extrakt se promyje 10% kyselinou chlorovodíkovou, vodou a vysuší síranem sodným. Odpařením za vakua se získá 10,2 g (86,8 %) červenohnědého oleje.

Srovnatelných výsledků se dosáhne, když se použije ethylbromidu nebo n-propyljodidu místo 2-jodpropanu. Tak se syntetizuje α -ethyl-4-trifluormethylthiofenylacetonitril a α -n-propyl-4-trifluormethylthiofenylacetonitril.

Příklad 22

Příprava α -isopropyl-4-trifluormethylthiofenyloctové kyseliny

α -isopropyl-4-trifluormethylthiofenylacetonitril (6,9 g skutečná hmotnost, 0,0265 molu) a 50% hydroxid sodný (25 g, 0,312 molu) se smísí v 53 ml ethylenglykolu a směs se 18 hodin zahřívá k mírnému varu pod zpětným chladičem. Reakční směs se vlije do ledové vody a extrahuje etherem. Vodná fáze se okyslí koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou a znovu extrahuje etherem. Extrakt se promyje vodou a vysuší síranem sodným. Vakuovým odpařením se získá 2,05 g olejovitého produktu.

Podobných výsledků se dosáhne, když se použije jako výchozích látek α -ethyl-4-trifluormethylthiofenylacetonitrilu nebo α -n-propyl-4-trifluormethylthiofenylacetonitrilu. Touto syntézou se získá α -ethyl-4-trifluormethylthiofenyloctová kyselina a α -n-propyl-4-trifluormethylthiofenyloctová kyselina.

Příklad 23

Příprava α -kyan-m-fenoxybenzyl- α -isopropyl-4-trifluormethylthiofenylacetátu

Látka uvedená v nadpise se připraví z α -isopropyl-4-trifluormethylthiofenyloctové kyseliny postupy uvedenými v příkladech 15 a 16. Jako produkt se získá olejovitá látka.

Pro $C_{26}H_{22}F_3NO_3S$

vypočteno:

64,32 % C, 4,57 % H, 11,74 % F,
2,89 % N, 6,60 % S,

nalezeno:

64,27 % C, 4,62 % H, 11,66 % F,
2,68 % N, 6,43 % S.

Podobných výsledků se dosáhne za použití α -ethyl-4-trifluormethylthiofenyloctové kyseliny nebo α -n-propyl-4-trifluormethylthiofenyloctové kyseliny. Získá se α -kyan-m-fenoxybenzyl- α -ethyl-4-trifluormethylthiofenylacetát a α -kyan-m-fenoxybenzyl- α -n-propyl-4-trifluormethylthiofenylacetát.

Příklad 24

Příprava m-fenoxybenzyl- α -isopro-

pyl-4-trifluormethylthiofenylacetátu

Jako výchozí látky se použije α -isopropyl-4-trifluormethylthiofenyloctové kyseliny a postupuje se podle příkladů 15 a 17. Produkt se získá ve formě oleje.

Příklad 25

Příprava α -isopropyl-4-merkaptofenyloctové kyseliny

Roztok α -isopropyl-4-difluormethylthiofenylacetonitrilu (15,7 g, 0,065 molu) v hydroxidu sodném (50 %, 42 g) a ethylenglykolu (80 ml) se vaří 18 hodin pod zpětným chladičem. Reakční směs se vlije do ledové vody a extrahuje etherem. Alkalická vrstva se okyslí při 15 až 20 °C koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou a směs se extrahuje etherem. Etherový extrakt se promyje vodou, nasyceným roztokem chloridu sodného a odpaří na olej (11,4 g, 83 %) NMR a IČ spektrum ukazují, že během reakce došlo k odštěpení $-CHF_2$ skupin za vzniku thiolu, jako produktu.

Příklad 26

Příprava α -isopropyl-4-difluormethylthiofenyloctové kyseliny

Hydroxid sodný (18,4 g, 0,46 molu) v 50 mililitrech vody a α -isopropyl-4-merkaptofenyloctová kyselina (11 g, 0,05 molu) v 40 ml dioxanu se spojí a zahřívají na 50 °C. Chlorodifluormethan (Freon-22) se pomalu uvádí pod povrch kapaliny a probublává reakční směsí, přičemž okamžitě dojde v důsledku exotermie k ohřátí směsi na 75 °C. V přidávání se pokračuje až do pomalého odeznívání exotermie (asi půl hodiny). Reakční směs se ochladí na teplotu místnosti a přidá se k ní 100 ml ledové vody. Vodná vrstva se extrahuje 3×200 ml etheru a pak okyslí při 15 až 20 °C koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou. Výsledný olej se oddělí extrakcí etherem. Etherový roztok se promyje vodou a nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší síranem sodným a za vakua odpaří. Získá se 10,2 g tmavohnědé pryskyřice. Této pryskyřice se použije bez dalšího čištění v konečném esterifikačním stupni.

Příklad 27

Příprava α -kyan-m-fenoxybenzyl- α -isopropyl-4-difluormethylthiofenylacetátu

Jako výchozí látky se použije α -isopropyl-4-difluormethylthiofenyloctové kyseliny a postupuje se podle příkladu 15 a 16. Produkt se získá ve formě oleje.

Pro $C_{26}H_{23}F_2NO_3S$

vypočteno:

66,79 % C, 4,96 % H, 8,13 % F,
3,00 % N, 6,86 % S,

nalezeno:

66,58 % C, 5,13 % H, 8,02 % F,
2,87 % N, 6,95 % S.

Příklad 28

Příprava α -isopropyl-4-hydroxy-fenyloctové kyseliny

Směs α -isopropyl-4-methoxyfenylacetonitrilu (40,0 g) a kyseliny bromovodíkové (48 procent, 200 ml) se refluxuje při 126 až 128 °C za použití olejové lázně po dobu 14 hodin. Reakční směs se zředí ledem a vodou, několikrát extrahuje etherem, promyje vodou a odpaří na pevný zbytek. Pevná látka se vyvaří chloroformem (200 ml), ochladí, přefiltruje a vysuší.

Výtěžek 23,8 g,
teplota tání 172 až 174 °C,

IČ (nujol)

3250 až 2900 (široký pás, OH),
1690 cm^{-1} (C=O).

Podobných výsledků se dosáhne, když se jako výchozí látky použije α -ethyl-4-methoxyfenylacetonitrilu nebo α -n-propyl-4-methoxyfenylacetonitrilu. Získá se tak α -ethyl-4-hydroxyfenyloctová kyselina a α -n-propyl-4-hydroxyfenyloctová kyselina.

Příklad 29

Příprava α -isopropyl-4-difluormethoxyfenyloctové kyseliny

Magneticky míchanou směsí o teplotě 80 stupňů Celsia sestávající z 10,00 g (0,0515 molu) α -isopropyl-4-hydroxyfenyloctové kyseliny, 65 ml dioxanu, 19,08 g (18,56 g skut. hmotnost, 0,464 molu) hydroxidu sodného a 30 ml vody se probublává 46 g (0,532 molu) chlordinfluormethanu po dobu 4 hodin. Reakční směs se vlije do 250 ml ledové vody a výsledná směs se promyje etherem, okyslí koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou na pH 3 a pak extrahuje 200 ml etheru. Etherový roztok se promyje jednou 100 ml vody, vysuší síranem sodným, přefiltruje a odpaří na bílou pastu. Přidá se směs hexanu a methylenchloridu a výsledná směs se přefiltruje, aby se odstranila pevná látka, což je výchozí látka. Filtrát se odpaří za vzniku 5,41 g čirého hnědého oleje. Podle NMR se odhaduje, že produkt má čistotu alespoň 85 procent.

NMR ($CDCl_3$ - d_5 pyridin), δ 7,43 (d, $J=8,2Hz$, 2H),
7,08 (d, $J=8,2Hz$, 2H),
6,57 (t, $J=74,3Hz$, 1H),
3,63 (s, nečistota),
3,25 (d, $J=10Hz$, 1H),
2,37 (m, 1H),
1,19 (d, $J=6,5Hz$, 3H),
0,78 (d, $J=6,5Hz$, 3H),
13,82 (s, 1H).

Podobných výsledků se dosáhne za použití α -ethyl-4-hydroxyfenyloctové kyseliny nebo α -n-propyl-4-hydroxyfenyloctové kyseliny. Získá se tak α -ethyl-4-difluormethoxyfenyloctová kyselina a α -n-propyl-4-difluormethoxyfenyloctová kyselina.

Příklad 30

Příprava m-fenoxybenzyl- α -isopropyl-4-difluormethoxyfenylacetátu

Jako výchozí látky se použije α -isopropyl-4-difluormethoxyfenyloctové kyseliny a postupuje se podle příkladů 15 a 17. Produkt se získá jako světle žlutý olej.

Pro $C_{25}H_{24}F_2O_4$

vypočteno:

70,41 % C, 5,67 % H, 8,91 % F,

nalezeno:

73,36 % C, 5,96 % H, 10,56 % F.

Podobných výsledků se dosáhne za použití α -ethyl-4-difluormethoxyfenyloctové kyseliny nebo α -n-propyl-4-difluormethoxyfenyloctové kyseliny. Získá se tak m-fenoxybenzyl- α -ethyl-4-difluormethoxyfenylacetát nebo α -n-propyl-4-difluormethoxyfenylacetát.

Příklad 31

Příprava α -kyan-m-fenoxybenzyl- α -isopropyl-4-difluormethoxyfenylacetátu

Za použití α -isopropyl-4-difluormethoxyfenyloctové kyseliny a postupů z příkladů 15 a 16 se získá titulní produkt jako olejovitá látka.

NMR ($CDCl_3$) δ 0,88 (čtyři dublety, $J=6Hz$, 6H, CH_3),
2,30 (m, 1H, $-CH-CH(CH_3)_2$),
3,24 (d, $J=10,1Hz$, 1H, $CH-CH(CH_3)_2$),
6,33 (dva singlety, 1H, $-CHCN$),
6,45 (t, $J=74Hz$, 1H, CHF_2O-),
7,16 m, (13H, ArH).

Pro $C_{26}H_{23}F_2NO_4$

vypočteno:

69,17 % C, 5,13 % H, 8,42 % F,
3,10 % N,

nalezeno:

69,41 % C, 5,20 % H, 10,25 % F,
3,70 % N.

Podobných výsledků se dosáhne za použití α -ethyl-4-difluormethoxyfenyloctové kyseliny nebo α -n-propyl-4-difluormethoxyfenyloctové kyseliny. Získá se tak α -kyan-m-fenoxibenzyl- α -ethyl-4-difluormethoxyfenylacetát nebo α -kyan-m-fenoxibenzyl- α -n-propyl-4-difluormethoxyfenylacetát.

Příklad 32

Příprava m-fenoxibenzyl- α -isopropyl-4-trifluormethylsulfonylphenylacetátu

Směs 10,0 g m-fenoxibenzyl- α -isopropyl-4-trifluormethylthiofenylacetátu z příkladu 24 a 4,1 g m-chlorperbenzoové kyseliny (85 %) se zahřívá na 100 ml v methylenchloridu po dobu několika hodin. Směs se přefiltruje a koncentrovaný zbytek se přečistí na suchém silikagelovém sloupci za použití směsi 2:1 methylenchlorid-hexan. Produkt se získá ve formě světle žlutého oleje.

Podobných výsledků se dosáhne za použití m-fenoxibenzyl- α -ethyl-4-trifluormethylthiofenylacetátu nebo m-fenoxibenzyl- α -n-propyl-4-trifluormethylthiofenylacetátu. Získá se tak m-fenoxibenzyl- α -ethyl-4-trifluormethylsulfonylphenylacetát nebo m-fenoxibenzyl- α -n-propyl-4-trifluormethylsulfonylphenylacetát.

Příklad 33

Příprava α -kyan-m-fenoxibenzyl- α -ethyl-3-difluormethylsulfonylphenylacetátu

Směs 10,0 g α -kyan-m-fenoxibenzyl- α -ethyl-3-difluormethylthiofenylacetátu a 9,0 g m-chlorperbenzoové kyseliny (85 %) se přes noc vaří pod zpětným chladičem ve 100 mililitrech ethylendichloridu. Po přefiltrování a zkoncentrování se směs přečistí chromatografií na suchém silikagelovém sloupci za použití směsi 2:1 methylenchloridu-hexan. Produkt se získá jako žlutý olej.

Podobných výsledků se dosáhne za použití α -kyan-m-fenoxibenzyl- α -isopropyl-4-trifluormethylthiofenylacetátu nebo α -kyan-m-fenoxibenzyl- α -n-propyl-4-trifluormethylthiofenylacetátu. Získá se tak α -kyan-m-fenoxibenzyl- α -isopropyl-4-trifluormethylsulfonylphenylacetát nebo α -kyan-m-fenoxibenzyl- α -n-propyl-4-trifluormethylsulfonylphenylacetát.

Příklad 34

Příprava 4-trifluormethoxy- β,β -dimethylatropové kyseliny

K roztoku p-trifluormethoxyfenyloctové kyseliny (22 g, 0,1 molu, získané alkalickou hydrolýzou nitrilu připraveného podle příkladu 12) v etheru (50 ml) se přidá při teplotě ledové lázně obchodně dostupný roztok isopropylmagnesiumchloridu (0,2 molu) v etheru. Reakční směs se míchá 2 hodiny při teplotě místnosti, k reakční směsi se přidá suchý aceton (5,8 g, 0,1 molu) a směs se 5 hodin vaří pod zpětným chladičem. Reakční směs se ochladí, opatrně okyslí vodnou kyselinou sírovou a extrahuje etherem. Spojené organické vrstvy se extrahují 10% roztokem uhličitanu sodného. Alkalická vrstva se okyslí kyselinou chlorovodíkovou a extrahuje etherem. Spojené organické vrstvy se extrahují 10% roztokem hydroxidu sodného. Alkalická vrstva se okyslí kyselinou chlorovodíkovou a extrahuje etherem. Etherový extrakt se vysuší síranem sodným a odpaří. Jako zbytek se získá 4-trifluormethoxy- β,β -dimethylatropová kyselina.

Příklad 35

Příprava m-fenoxibenzyl-4-trifluormethoxy- α -isopropenylphenylacetátu

K roztoku 4-trifluormethyl- β,β -dimethylatropové kyseliny (13,9 g, 0,05 molu) a triethylaminu (6,1 g, 0,06 molu) v acetonu (100 mililitrů) se přidá m-fenoxibenzylbromid (13,2 g, 0,05 molu) při teplotě ledové lázně a směs se 4 hodiny vaří pod zpětným chladičem. Směs se vlije do chladné zředěné kyseliny chlorovodíkové a extrahuje etherem. Etherová vrstva se promyje 10% kyselinou chlorovodíkovou, vodou, vysuší síranem sodným a odpaří. Získá se hydroxyester, který se dehydratuje působením kyslíčnicku fosforečného v benzenu při 80 °C za dobu 18 hodin. Surový ester se získá přefiltrováním reakční směsi a odstraněním rozpouštědla. Přečištění se provede chromatografií na suchém sloupci silikagelu za použití směsi methylenchloridu-hexan jako elučního činidla. Produkt se získá jako žlutá pryskyřicovitá látka.

Příklad 36

Příprava 4-trifluormethoxy- α -terc.butylbenzylalkoholu

K roztoku obchodně dostupného terc.butylmagnesiumchloridu v THF (1,0 mol) se přidá při 38 až 40 °C roztok (50 ml) pod dusíkovou atmosférou. Reakční roztok se míchá při teplotě místnosti přes noc a opatrně se okyslí zředěnou kyselinou sírovou při 15 až 20 °C. Přidá se ether, organická fáze se promyje vodou, vysuší síranem sod-

ným a odpaří na pryskyřicovou pevnou látku. Surová látka se přečistí chromatografií na silikagelu za vzniku alkoholu, kterého se použije v příkladu 37.

Příklad 37

Příprava p-(1-chlor-2,2-dimethylpropyl)- α,α,α -trifluoranisolu

K čerstvě předestilovanému thionylchloridu (14,87 g, 0,125 molu) ochlazenému v ledové lázni obsahující sůl, se po částech přidá neopentylalkohol za příkladu 36 (12,4 g, 0,05 molu) během 30 minut. Ledová lázeň se odstaví a suspenze se nechá stát přes noc. Po odpaření přebytku thionylchloridu se získá pevná látka.

Příklad 37

Příprava α -terc.butyl-4-trifluor-methoxyfenyloctové kyseliny

Neopentylchlorid připravený v příkladě 37 se převede na Grignardovo činidlo a pak se nechá reagovat s kysličníkem uhličitým postupem, který popsal Weinstein a Morse [Journal of the American Chemical Society 74, 1133 (1952)]. Požadovaná kyselina se získá jako bílá pevná látka.

Příklad 39

Příprava α -kyan-m-fenoxybenzyl- α -terc.butyl-4-trifluormethoxyfenyl-acetátu

Jako výchozí látky se používá α -terc.butyl-4-trifluormethoxyfenyloctové kyseliny a postupuje se podle příkladu 15 a 16. Produkt se získá ve formě oleje.

Příklad 40

Insekticidní účinnost

Insekticidní účinnost sloučenin podle vynálezu je demonstrována v následujících zkouškách, kde se použijí *Heliothis virescens* (Fabricius), *Empoasca abrupta* DeLong a *Aphis fabae* (Scopoli) — mšice maková jako zkušební druhy hmyzu. Použitý postup je následující:

Heliothis virescens (Fabricius)
První instar

Bavlník se dvěma rozvinutými pravými listy se namočí na 3 sekundy za míchání do zkušebního roztoku (35 % voda/65 % aceton) obsahujícího 300, 100 nebo 10 ppm zkoušené sloučeniny. Každý list se umístí do kalíšku s knotem a před uzavřením kalíšku víčkem se přidá kousek tzv. tkaniny pro výrobu sýrů zamořený 50 až 100 čerstvě vylíhlých larev. Po třech dnech při 26,7 °C a 50 % relativní vlhkosti se kalíšky zkoumají a zaznamená se mortalita nově vylíhlých larev. Získané údaje jsou uvedeny jako procentuální mortalita v tabulce I.

Aphis fabae (Scopoli) — mšice maková

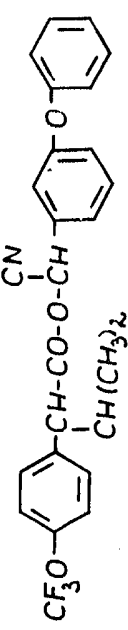
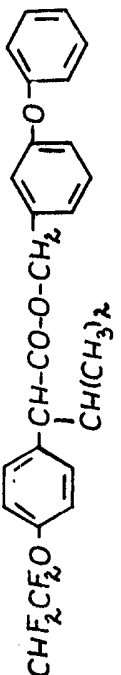
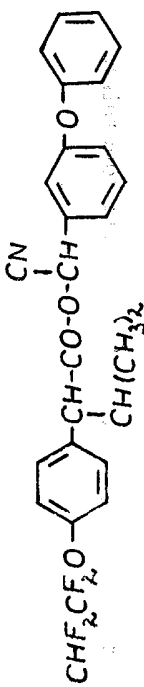
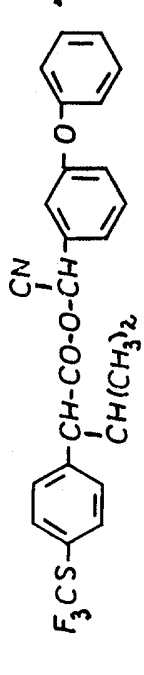
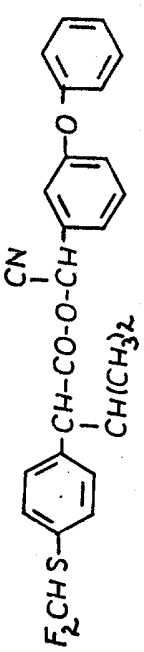
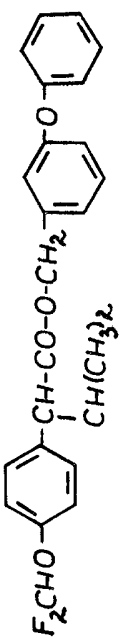
Pěticentimetrové fíbrové květináče, z nichž každý obsahuje rostlinu řeřichu asi 50 mm vysokou a zamořenou 100 až 150 mšicemi dva dny předem, se umístí na otáčivý stůl (4 otáčky za minutu) a postříkají se během dvou otáček roztokem 35 % voda/65 % aceton obsahujícím 100, 10, 1,0 a 0,1 ppm zkoušené sloučeniny za použití rozprašovače DeVilbiss a při tlaku 137 kPa. Tryska rozprašovače se udržuje asi ve vzdálenosti 15 centimetrů od rostlin a rozprašuje se tak, aby se docílilo úplného pokrytí mšic a rostlin. Postříkané rostliny se položí na bílé smaltované podnosy. Úmrtnost se stanoví po jednom dni při 21 °C a 50 % relativní vlhkosti.

Údaje se zaznamenávají jako procentuální mortalita stanovená při určité dávce (tabulka I).

Empoasca abrupta DeLong

Rostlina fazolu měsíčního (Sieve) s primárním listem rozvinutým do 7,60 až 10,20 centimetru se namočí do roztoku 35 % voda/65 % aceton obsahujícího 100, 10, nebo 1 ppm zkoušené sloučeniny. Namočená rostlina se umístí v digestoři, aby oschla a potom se odřízne 2,5 cm dlouhá špička listu a umístí se do 10 cm Petriho misky s vlhkým filtračním papírem na dně. Do misky se umístí 3 až 10 nymf ve stadiu druhého instaru a miska se potom přikryje. Takto připravené misky se potom udržují dva dny při 26,7 stupňů Celsia a 50% relativní vlhkosti a potom se stanoví mortalita. Získané údaje jsou uvedeny v tabulce I. Při těchto zkouškách se použije jako standardní nebo srovnávací látky permenthrinu.

Tabulka I
Insekticidní hodnocení
Sloučenina

Chemical structure	Mortalita % Heliothis virescens Larvy 1. instar			Empoasca abrupta			Aphis fabae		
	300	100	10	100	10	1	100	10	1
	100	100	100	100	100	70	100	100	90
	90	90	0	50	0	—	100	100	0
	100	100	0	100	0	—	100	100	50
	100	100	61 až 70	100	100	—	100	100	80
	100	71 až 85	0 až 40	70	0	—	100	100	50
	100	100	0 až 40	100	0	—	100	100	0

Příklad 41

Insekticidní účinnost

Insekticidní účinnost sloučenin podle vynálezu je dále demonstrována v následujících zkouškách.

Postupy použité pro hodnocení účinku protikomáru *Anopheles quadrimaculatus* (Say), *Epilachna varivestis* (Mulsant) a *Spodoptera eridania* jsou následující:

Anopheles quadrimaculatus (Say)

1 mililitr roztoku 35 % voda/65 % aceton obsahujícího 300 ppm zkoušené sloučeniny se odpipetuje do 400 ml kádinky obsahující 250 ml deionizované vody. Roztok se promíchá pipetou, dosažená koncentrace je 1,2 ppm. Odeberou se alikvotní vzorky tohoto roztoku a dále se zředí na 0,4, 0,04 a 0,004 ppm. Prstenec voskového papíru 0,6 cm široký, který se právě vejde do kádinky se nechá vznášet na povrchu zkoušeného roztoku, aby vajíčka nevyplavala do menisku kapaliny a na stěně kádinky nezaschla. Lžící vyrobenou ze síta se nabere a přemístí asi 100 vajíček 0 až 24 starých do zkušební kádinky. Po dvou dnech při 26,7 °C a 50% relativní vlhkosti se zkoumá, zda se vylíhly larvy. V tabulce II je uvedena procentuální mortalita.

Epilachna varivestis Mulsant

Rostliny fazolu měsíčního (2 na květináč) s primárními listy 7,5 až 10 cm dlouhými se namočí do zkušebního roztoku o koncentraci účinné látky 300, 100, 10 nebo 1 ppm a

nechají se v digestoři oschnout. Jeden list se z rostliny odstraní a umístí se v 10 cm Petriho misce obsahující na dně vlhký filtrační papír a 10 larev ve stadiu posledního instaru (13 dní od vylíhnutí). Den po ošetření se odstraní z rostliny další list a nechá se larvám jako potrava po odstranění zbytků původního listu. Dva dny po ošetření se dá larvám třetí list, který bývá obvykle posledním. Jestliže larvy pokračují v přijímání potravy, podá se jim třetí den po zkoušce čtvrtý list. Ošetřování se nyní přeruší a čeká se, dokud se nevylíhne dospělý hmyz, obvykle líhnutí začíná asi devět dnů po ošetření. Po dokončení líhnutí se v každé misce stanoví mortalita larev, kukel nebo dospělého hmyzu; deformovaných kukel nebo dospělého hmyzu; přechodných jedinců před zakuklením a před vylíhnutím; nebo jakékoli další odchylky od normálního vývoje, přeměny a vylíhnutí kukel nebo dospělého hmyzu.

Získané údaje jsou uvedeny v tabulce II.

Spodoptera eridania (Cramer)

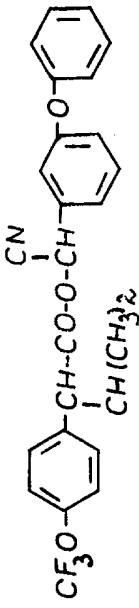
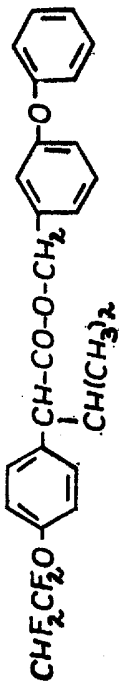
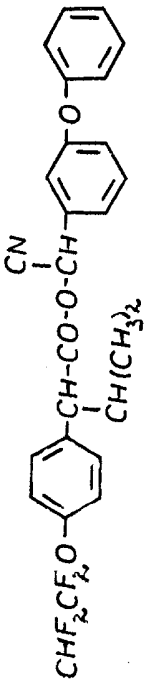
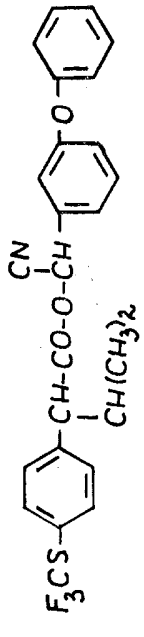
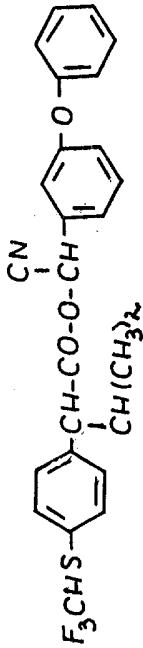
Fazolové rostliny (fazol měsíční) s dvěma rozvinutými primárními listy 7,5 až 10 cm se máčejí 3 sekundy za míchání do zkoušených roztoků a potom se nechají v digestoři oschnout. Po oschnutí se listy oddělí a každý list se umístí na 10 cm Petriho misku obsahující kus vlhkého filtračního papíru a 10 larev ve stadiu třetího instaru přibližně 1 cm dlouhých. Petriho misky se zakryjí a umístí se 2 dny v prostoru s regulovanou teplotou a vlhkostí při teplotě 26,7 °C a 50% relativní vlhkostí.

Po dvou dnech se zjišťuje mortalita. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce II.

Tabulka II

Insekticidní vyhodnocení

Sloučenina

	Larvy Anopheles quadrimaculatus ppm	Mortalita (%) Spodoptera eridania ppm	Epilachna varivestis ppm	
	1,2	0,4	0,04	0,004
	100	100	100	90
	100	100	90	0
	100	100	80	0
	100	100	86 až 99	—
	100	86 až 99	86 až 99	—

Příklad 42

Insekticidní účinnost

Tetranychus urticae (Koch) — sviluška snovací

Fazolové rostliny (fazol měsíční) se 3 primárními listy 7,5 až 10 cm dlouhými se zamoří asi 100 dospělými roztoči, odolnými vůči fosfátům, počítáno na list, 4 hodiny před použitím v této zkoušce, aby mohli naklást vajíčka před ošetřením. Zamořené rostliny se ponoří na 3 sekundy za míchání do roztoku o koncentraci účinné složky 1000, 300, 100 nebo 10 ppm a rostliny se nechají v digestoři oschnout. Po 2 dnech při 26,7 °C se stanoví mortalita dospělých roztočů na jednom listu pod stereoskopickým mikroskopem při desetinásobném zvětšení. Další list se nechá na rostlině dalších 5 dní a potom se zkoumá při 10násobném zvětšení, aby se zjistila úmrtnost vajíček a nově vylíhlých nymf, čímž se stanoví ovicidní a residuální účinek. Výsledky jsou uvedeny v tabulce III.

Heliothis virescens (Fabricus)

Třetí instar

Tři rostliny bavlníku s právě rozvinutými

dělohami se ponoří do roztoku o koncentraci účinné složky 1000 nebo 100 ppm a nechají se v digestoři oschnout. Po oschnutí se každá děloha v polovině odřízne a 10 listových částí se umístí ve 28 g lékařských kalíšcích z plastické hmoty obsahujících 1,25 cm dlouhý dentální knot nasycený vodou a přidá se 1 larva ve stadiu třetího instaru. Kalíšek se zakryje a udržuje se 3 dny při 26,7 °C a 50% relativní vlhkosti a potom se stanoví mortalita. Výsledky zkoušek jsou uvedeny v tabulce III.

Trichoplusia ni (Hübner)

Třetí instar

Pravý list na rostlině bavlníku se ponoří za míchání na 3 sekundy do zkoušeného roztoku obsahujícího 1000, 100 nebo 10 ppm zkoušené sloučeniny a odstraní se a nechá oschnout v digestoři. Po oschnutí se list umístí do 9,0 cm Petriho misky s vlhkým filtračním papírem na dně. Přidá se 10 larev ve stadiu třetího instaru a miska se přikryje. Po 3 dnech při 26,7 °C a $50 \pm 10\%$ relativní vlhkosti se stanovuje mortalita.

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce III.

Tabulka III

Insekticidní účinnost

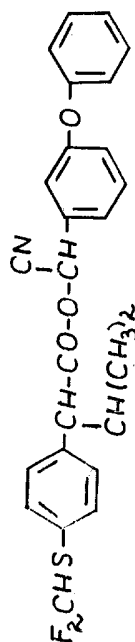
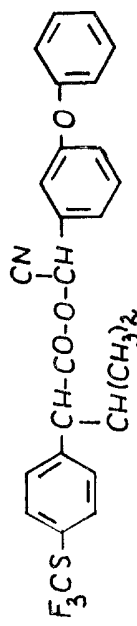
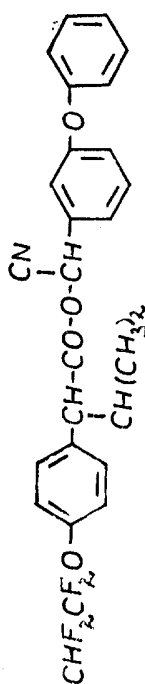
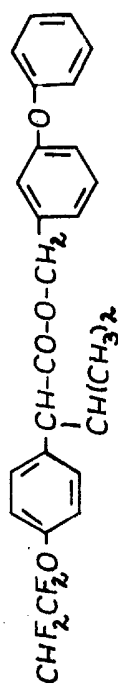
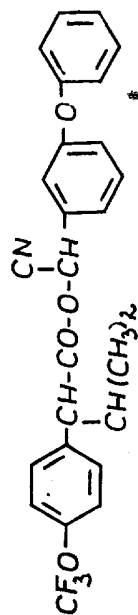
Sloučenina

Roztoči resistantní
vůči fosfátům

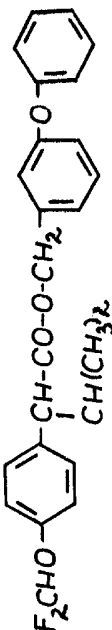
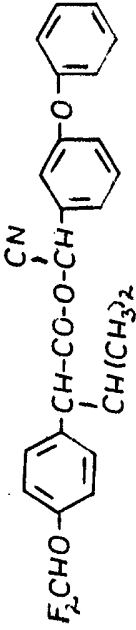
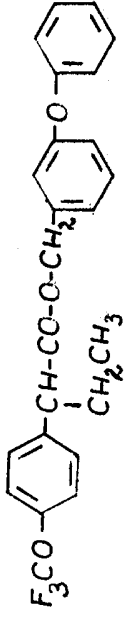
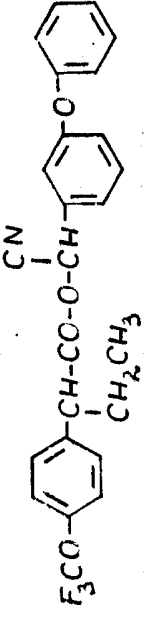
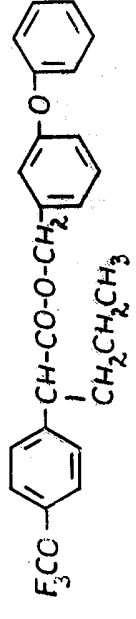
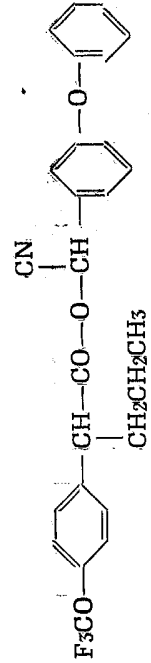
% Mortalita
Heliothis virescens
ve stadiu třetího instaru

Trichoplusia ni
ve třetím instaru

1000 300 100 10 1000 100 100 1000 100 100 1000 100 10



Sloučenina

Sloučenina	Roztoči resistantní vůči fosfátům				% Mortalita Heliothis virescens ve stadiu třetího instaru			Trichoplusia ni ve třetím instaru		
	1000	300	100	10	1000	100	100	1000	100	10
	—	100	0	0	100	70	100	100	100	—
	—	100	100	0	100	100	100	100	100	—
	—	100	0	—	100	100	100	100	100	—
	—	100	100	0	100	100	100	100	100	—
	—	80	0	—	60	30	100	40	100	—
	—	100	100	—	90	90	100	100	100	—

Sloučenina

	Roztoči resistantní vůči fosfátům			% Mortalita Heliophilis virescens ve stadiu třetího instaru			Trichoplusia ni ve třetím instaru		
	1000	300	100	1000	100	100	1000	100	10
<chem>CC(C)(C)C(C#N)C(=O)Oc1ccc(Oc2ccccc2)cc1C(F)(F)F</chem>	—	100	100	100	90	0	100	90	0

Poznámka: — znamená, že uvedená koncentrace nebyla zkoušena.

Příklad 43

Půdní insekticidní účinnost

Diabrotica undecimpunctata howardi,
Barber

10 mg sloučeniny se zředí na 10 ml acetonem, a vytvoří se zásobní roztok (A). 2 ml tohoto roztoku se potom zředí na 10 ml acetonem a vytvoří se roztok B. Přibližně 0,7 g mastku Pyrax ABB se potom umístí ve 28 g širokohrdlé nádobě a k mastku se přidá 1,25 mililitru zvoleného roztoku, aby se připravily následující koncentrace:

1,25 ml roztoku A — 56 kg/ ha a
1,25 ml roztoku B — 11,2 kg/ha.

Zvolený zkušební roztok se smíchá s mastkem, aby se předem rovnoměrně, zvlhčil, než se dá na 10 až 15 minut sušit do sušárny, kde se suší proudem vzduchu. Do nádob obsahujících zkoušenou sloučeninu se potom přidá 25 ml vlhké sterilizované květináčové půdy a přibližně 0,6 g semene prosa (potravy pro larvy). Nádobky se uzavřou a obsah se míchá na vibrační míchačce. Do každé nádoby se potom přidá 10 larev, které jsou 6 až 8 dní staré. Nádobky se potom volně přikryjí a umístí do prostoru s konstantním osvětlením, teplotě 26,7 °C a 50% relativní vlhkostí. Po 6 dnech se stanoví mortalita.

Při této zkoušce se dosáhne s α -kyan-m-fenoxybenzyl- α -isopropyl-4-trifluormethoxy-

fenylacetátem u *Diabrotica undecimpunctata howardi* 100% potlačení při koncentraci 56 kg/ha a 70% potlačení při koncentraci 11,2 kg/ha.

Příklad 44

Residuální insekticidní účinnost získaná při ošetření listů bavlníkových rostlin

Mladé rostliny bavlníku alespoň se 2 rozvinutými pravými listy, které rostou v 10 cm květináčích z plastické hmoty, se ponoří, obvykle po jednom listu, do roztoku zkoušené sloučeniny ve směsi 65 % acetonu a 35 % vody za míchání po dobu 3 sekund. Koncentrace každé sloučeniny v roztoku je 30 ppm, 100 ppm, 300 ppm nebo 900 ppm účinné složky.

Po usušení listů se odstraní ze dvou rostlin vždy po 2 listech a listy se umístí do Petriho misek (90 mm X 10 mm) na vlhký filtrační papír (9 cm Whatman č. 1). Na každý list se umístí 5 larev ve stadiu třetího instaru a Petriho miska se zakryje. Zamořené misky se potom umístí do prostoru se stálým osvětlením, teplotě 26,7 °C a 50% relativní vlhkostí. Po 72 hodinách se spočítají larvy.

Zbylé rostliny se umístí do skleníku s vysoce intenzivním osvětlením upraveného tak, aby bylo zajištěno 14 hodin světla denně. Po 3, 7, 10 a 14 dnech ve skleníku se vzorky listů zkouší zamořením larvami ve stadiu třetího instaru.

Tabulka IV

Residuální insekticidní účinnost zkoušených sloučenin na rostlinách bavlníku při použití larev *Heliothis virescens* ve stadiu třetího instaru

Sloučenina

Dávka ppm	Dny residuálního účinku						10				14			
	1+	2++	1+	2++	1+	2++	1+	2++	1+	2++	1+	2++	1+	2++
<chem>Cc1ccc(cc1)C(C#N)C(=O)Oc2ccc(cc2)Oc3ccccc3</chem>	90	0	90	0	60	0	60	0,03	60	0,03	60	1,3	95	0,03
100	100	0	100	0	100	0	95	0	95	0	95	0	100	0
300	100	0	100	0	100	0	100	0	100	0	100	0	100	0
900	100	0	100	0	100	0	100	0	100	0	100	0	100	0
<chem>C=Cc1ccc(cc1)C2(C)C2C(=O)Oc3ccc(cc3)Oc4ccccc4</chem>	65	0,3	30	11,3	15	12,5	40	4,3	40	4,3	5	57,5	25	1,0
100	85	0	85	0,03	70	0,53	65	0,6	65	0,6	80	0	80	0
300	100	0	100	0	100	0	95	0	95	0	100	0	100	0
900	100	0	100	0	100	0	90	0	90	0	100	0	100	0
<chem>Cc1ccc(cc1)C(C#N)C(=O)Oc2ccc(cc2)Oc3ccccc3</chem>	65	0,03	65	0,1	75	0,05	45	2,3	45	2,3	75	0,03	100	0
100	100	0	85	0	100	0	90	0,03	90	0,03	100	0	95	0
300	95	0	100	0	100	0	95	0	95	0	95	0	100	0
900	100	0	100	0	100	0	100	0	100	0	100	0	100	0

Jihoafrický patent č. 73/4462

Kontrolní pokus

80

1+ = průměrná mortalita (%) larev *Heliothis virescens* na zkoušku

2++ = průměrné poškození ožráním (%)

199712

Příklad 45

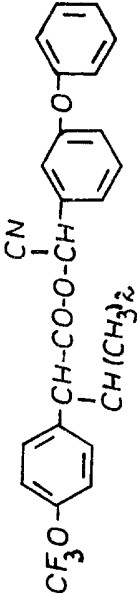
Ixodidicidní účinnost

Účinné potlačení larev klíšťat je demonstrováno v následujících zkouškách za použití larev *Boophilus microplus*, klíšťěte, které může zůstat na jediném hostiteli během svých tří vývojových stadií, tj. larvy, kukly a dospělého jedince. Při těchto zkouškách

obsahuje směs 10 % aceton - 90 % voda 0,025, 0,1, 0,5, 2,5 nebo 12,5 ppm zkoušené sloučeniny. 20 larev se uzavře do pipety utěsněné na jednom konci gázou a roztok obsahující zkoušenou sloučeninu se potom vede pipetou vakuovou hadicí, čímž se napodobuje rozprašovací systém. Klíšťata se potom udržují 48 hodin při teplotě místnosti a stanoví se mortalita. Získané výsledky jsou uvedeny níže.

Tabulka V

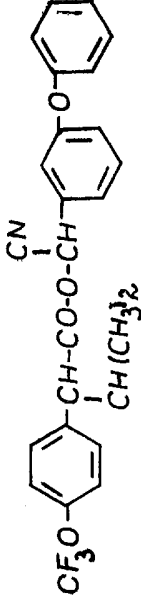
Procentuální mortalita larev klíštěte *Boophilus microplus*

Sloučenina	ppm	12,5	2,5	0,5	0,1	0,025
		100	100	100	100	100

Výše uvedený postup se opakuje s rozdílem, že koncentrace zkoušené sloučeniny je 0,1, 0,025, 0,005 nebo 0,001 ppm.

Tabulka VI

Procentuální mortalita larev *Boophilus Microplus*

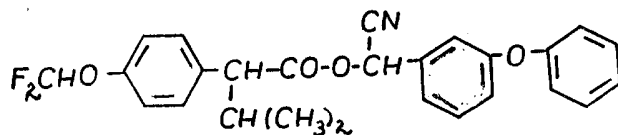
Sloučenina	ppm	0,1	0,025	0,005	0,001
		100	100	80	80

Shora uvedený test se opakuje s tím rozdílem, že koncentrace účinné sloučeniny je 0,1, 0,01, 0,001, 0,0001 nebo 0,00001 ppm.

Tabulka VIa

Procentuální mortalita larev *Boophilus microplus*

Sloučenina



0,1 ppm

0,01 ppm

0,001 ppm

0,0001 ppm

0,00001 ppm

100

100

100

50

0

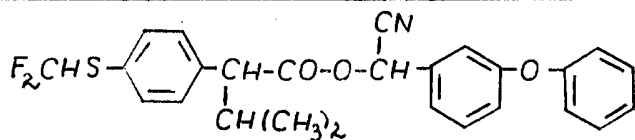
Shora uvedený postup se opakuje s tím rozdílem, že koncentrace zkoušené sloučeniny je 100 ppm.

Tabulka VIb

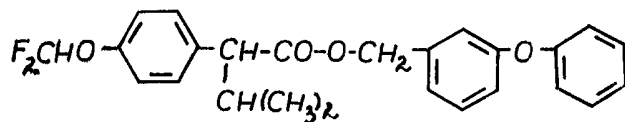
Procentuální mortalita larev *Boophilus microplus*

Sloučenina

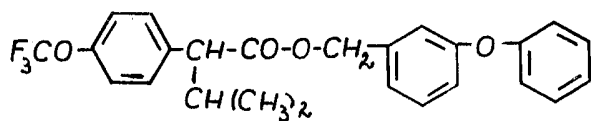
100 ppm



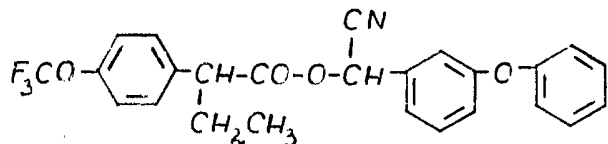
100



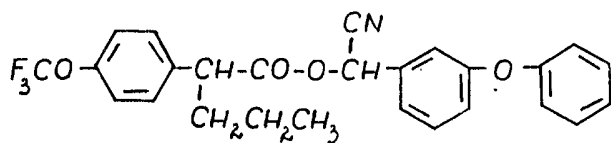
100



100



100



100

Příklad 46

Účinnost sloučenin podle vynálezu pro potlačování dospělých klíšťat *Boophilus microplus* se ilustruje následujícími zkouškami, při kterých se zkoušená sloučenina uvede do roztoku způsobem popsaným v příkladu 22, s tím rozdílem, že se připraví roztoky obsahující 125, 52,6, 31,2, 15,6 nebo 7,3 ppm zkoušené sloučeniny.

Dospělé syté samičky klíšťat se ponoří do zkoušených roztoků na 3 sekundy, umístí se v oddělených nádobách a udržují 48 hodin v prostoru o teplotě 26,7 °C a 50% relativní vlhkosti. Ke konci této doby se klíšťata zkoumají a spočítají se nakladená vajíčka. Samičky, které nenakladou vajíčka, se považují za mrtvé. Získané údaje jsou uvedeny v tabulce VII.

Tabulka VII

Ixodidní účinnost vůči dospělým klíšťatům *Boophilus microplus*

Sloučenina

Procentuální mortalita dospělých klíšťat při koncentraci účinné látky (ppm)

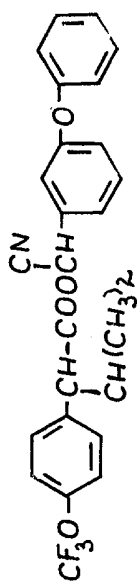
7,3

125

62,5

31,2

15,6



100

100

99,4

98,8

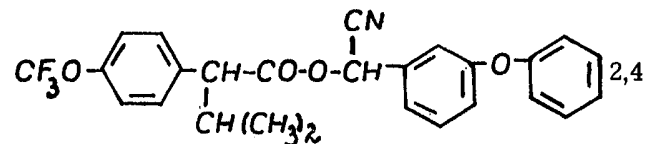
87,2

Příklad 47

Účinnost sloučenin podle vynálezu pro potlačení *Cochliomyia hominivorax*, velice zhoubného škodlivého hmyzu dobytka, je demonstrována v následující zkoušce. Larvy *Cochliomyia hominivorax* ve stadiu prvního instaru dostávají potravu sestávající ze směsi rozemletého hovězího maso (8,0 g), krve (7,0 ml), vody (2,1 ml) a 0,9 ml přípravku

Tabulka VIII

Účinnost sloučenin pro potlačení larev *Cochliomyia hominivorax*

Sloučenina	Procentuální mortalita při koncentraci (ppm)		
	1	5	25
		69,2	100

Příklad 48

Stanovení LC_{50} pro zkoušené sloučeniny vůči *Heliothis virescens* na rostlinách bavlníku.

Mladé rostliny bavlníku alespoň se 2 rozvinutými pravými listy, které rostou v 10 cm květináčích z plastické hmoty, se ponoří, obvykle po jednom listu, do roztoku zkoušené sloučeniny ve směsi 65 % acetonu a 35 % vody za míchání po dobu 3 sekund. Koncentrace každé sloučeniny roztoku je 1,1 ppm, 2,8 ppm, 7,5 ppm, 20 ppm, 60 ppm nebo 150 ppm účinné složky.

obsahujícího 1, 5 nebo 25 ppm zkoušené sloučeniny.

Při zkoušce se provedou 2 pokusy — vždy s 20 larvami při určité dávce. Larvy se živí 24 hodin podle libosti uvedenou směsí. Po této době se stanoví počet mrtvých larev pro každou dávku a každý pokus a vypočítá se procentuální mortalita. Získané údaje jsou uvedeny v tabulce VIII.

Po usušení listů se 2 listy ze dvou rostlin odříznou a umístí na Petriho misku (90 mm krát 10 mm) na vlhký filtrační papír (9 cm Whatman č. 1). Na každý list se umístí 5 larev ve stadiu třetího instaru a Petriho miska se uzavře víčkem. Zamořené misky se potom umístí v prostoru s konstantním osvětlením, při teplotě 26,7 °C a 50% relativní vlhkosti. Po 72 hodinách se spočítají larvy. Každá zkouška se opakuje čtyřikrát. Získané údaje jsou uvedeny v tabulce IX, ze které vyplývá, že sloučenina podle vynálezu je asi 2 až 5krát účinnější pro potlačování *Heliothis virescens*, než známé sloučeniny vyhodnocované ve stejné zkoušce.

Tabulka IX

Stanovení LC₅₀ zkoušených sloučenin vůči *Heliothis virescens* ve stadiu třetího instaru

Sloučenina	Dávka (ppm)	Počet jedinců hmyzu při zkoušce	Počet mrtvých jedinců hmyzu	LC ₅₀
	1,10	20	3	2,94
	2,80	20	9	
	7,50	20	18	
	20,00	20	19	
	60,00	20	20	
	7,50	20	2	14,6
	20,00	20	16	
	60,00	20	19	
	150,00	20	20	
	2,80	20	3	6,4
	7,50	20	13	
	20,00	20	17	
	60,00	20	20	
	150,00	20	20	

Jihoafriická patentní přihláška 73/4462

Příklad 49

Stanovení LC_{50} zkoušených sloučenin vůči dospělým moskytům *Anopheles quadrimaculatus* Say

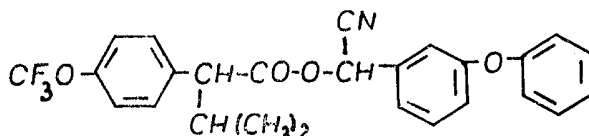
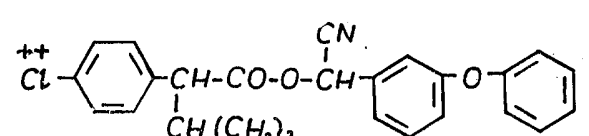
Zkoušené sloučeniny se rozpustí v acetonu na žádanou koncentraci v ppm. K přípravě aerosolové aplikace se insekticidní roztok [0,15 ml] přenese pipetou do horní části trysky a pak se tryskou rozpraší. Rozprašené kapičky jsou unášeny proudem vzduchu (6436 m/hod.) na moskyty v klecích a necha-

jí se působit 4 až 5 sekund (25 dospělých samic/klec). Moskyti se potom anestetizují po dobu 3 až 4 sekund kyslíčným uhlíkem a přemístí se do přechovávacích klecí. Tyto se umístí v prostoru o teplotě $26,7 \pm 1^\circ\text{C}$ a relativní vlhkosti $46 \pm 2\%$. Po 24 hodinách se zjistí úmrtnost.

Získané údaje jsou uvedeny v tabulce X, ze které vyplývá, že sloučenina podle vynálezu je přibližně 4× účinnější než známá sloučenina pro potlačování dospělých moskytů *Anopheles quadrimaculatus*.

Tabulka X

Stanovení LC_{50} zkoušených sloučenin vůči dospělým samičkám *Anopheles quadrimaculatus*

Sloučenina	Koncentrace (ppm)	Mortalita (%)	Přibližná hodnota LC_{50} (ppm)
	0,5	10	5
	1,0	10	
	2,0	5	
	3,0	5	
	5,0	52	
	15,0	95	
	5,0	(1) 10	(2) 6 (1) 21
	10,0	14	26
	20,0	66	60 (2) 18,8
	40,0	62	78
	80,0	92	90

+ Data získaná ve 2 různých zkouškách
 ++ Zveřejněno v Jihoafrické patentní přihlášce 73/4462

(1) = zkouška 1 (2) = zkouška 2

Příklad 50

Residuální insekticidní účinnost stanovená při aplikaci malých objemů zkoušených sloučenin

Zkoušené sloučeniny se dispergují ve směsi 65 % aceton — 35 % voda v dostatečném množství, aby bylo zajištěno 0,08 kg/ha sloučeniny v 19,30 litrech vody. Rostliny bavlníku se potom umístí v rozprašovací skříni a postříkují se shora stabilně upevněným rozprašovačem.

Po usušení listů se odstraní vždy ze 2 rostlin po 2 listech a listy se umístí v Petri-

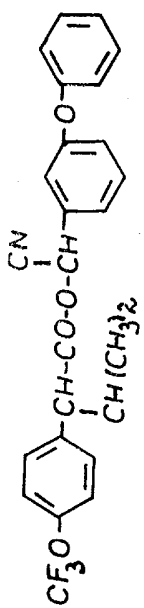
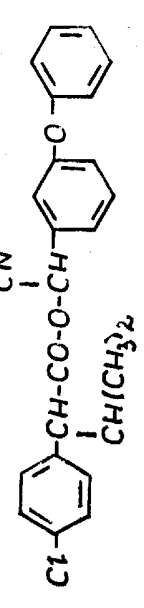
ho miskách (90 mm×10 mm) na vlhký filtrační papír (9 cm Whatman č. 1). Na každý list se umístí 5 larev *Heliothis virescens* ve stadiu třetího instaru a Petriho misky se překryjí víčkem. Zamořené misky se potom umístí v prostoru s konstantním osvětlením, teplotě $26,7^\circ\text{C}$ a relativní vlhkosti 50 %. Po 72 hodinách se spočítají larvy.

Zbylé rostliny se umístí do skleníku s vysokou intenzitou světla. Vzorky listů se zamoří po 3, 7, 10 a 14 dnech larvami *Heliothis virescens* ve stadiu třetího instaru.

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce XI.

Tabulka XI

Residuální insekticidní účinnost proti *Heliothis virescens* stanovená pro nízkobjemový postřik rostlin bavlníku

Sloučenina	Dávka kg/ha	Dny trvalého účinku													
		0	1+	2++	1+	2++	1+	2++	1+	2++	1+	2++	1+	2++	1+
	0,08	95	0,03	100	0	0,03	90	2++	1+	2++	1+	2++	1+	2++	1+
	0,08	95	0,1	90	3,0	2,5	80	2,5	80	0,78	50	1,6	0,03	80	0,03
Kontrolní pokus	—	0	92,5	0	88,5	0	87,5	30	41,3	0	67,5	0	67,5	0	67,5

1+ = Průměrná mortalita (%) 20 jedinců *Heliothis virescens* na zkoušku (mortalita po 72 hodinách)

2++ = Průměrné poškození ožráním (%) (4 pokusy)

Příklad 51

Ixodidní účinnost

Postupu z příkladu 45 se použije k demon-

straci ixodidní účinnosti sloučenin podle vynálezu při koncentraci 12,5, 2,5, 0,5, 0,1, 0,02 nebo 0,004 ppm. Získané výsledky jsou shrnuty v tabulce XII.

Tabulka XII

Procentuální mortalita larev kliště Boophilus microplus

Sloučenina	Dny po ošetření	Procentuální úmrtnost při koncentraci — ppm					
		12,5	2,5	0,5	0,1	0,02	0,004
$ \begin{array}{c} \text{F}_2\text{CHCF}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CN})-\text{COO}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array} $	2	100	100	100	100	0	0
	3	100	100	100	100	45	25
$ \begin{array}{c} \text{F}_2\text{CHCF}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array} $	2	100	100	100	0	0	0
	3	100	100	100	20	15	15

Příklad 52

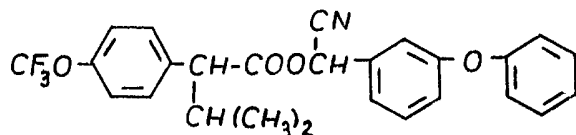
Účinnost sloučenin podle vynálezu pro regulaci dospělých klíšťat, žijících během svých 3 vývojových stadií na více hostitelích *Rhipicephalus sanguineus* (R.S.) a *Dermacentor variabilis* (D. V.), u psů je stanovena v následujících zkouškách. Zkoušená sloučenina se zpracuje na prostředek způsobem popsaným v příkladu 22. Použije se takové množství sloučeniny, aby se získaly roztoky obsa-

Tabulka XIII

Ixodidicidní účinnost proti dospělým klíšťatům *Rhipicephalus sanguineus* (R. S.) a *Dermacentor variabilis* (D.V.)

Sloučenina

Procentuální mortalita dospělých klíšťat
Koncentrace R.S. D.V.
v ppm



100	100	100
10	100	90
1	100	60

Příklad 53

Zkouška účinnosti in vitro proti dospělým blechám *Ctenocephalides felis*

Při této zkoušce se 10 dospělých blech *Ctenocephalides felis* postříkuje 30 sekund

roztokem aceton/voda obsahujícím 100, 50, 10 nebo 1 ppm zkoušené sloučeniny. Potom se udržují blechy 48 hodin při teplotě místnosti a 80% relativní vlhkosti. Po 24 a 48 hodinách se blechy zkoumají a stanoví se mortalita. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce XIV.

hující 100, 10 nebo 1 ppm zkoušené sloučeniny.

Dospělé syté samičky klíšťat se potom ponoří na 3 sekundy do zkušebních roztoků a umístí se v individuálních nádobách a udržují se 48 hodin v prostoru o teplotě 26,7 °C a 50% relativní vlhkosti. Na konci této doby se klíšťata zkoumají a spočítají se nakladená vajíčka. Syté samičky, které nenakladou vajíčka, se považují za mrtvé. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce XIII.

Tabulka XIV

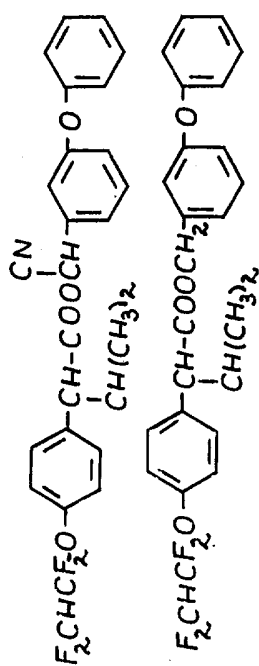
Siphonaptericidní účinnost zkoušených sloučenin

Sloučenina

Mortalita (%) při koncentraci ppm

Hodiny po ošetření

100 50 10 1



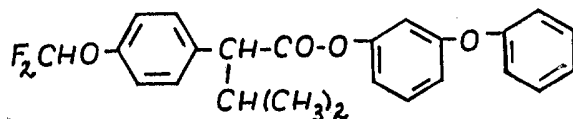
Shora uvedená zkouška se opakuje s tím rozdílem, že koncentrace zkoušené sloučeniny je 80, 40, 20, 10, 5 nebo 2,5 ppm. Tabu-

lovaná data jsou průměrné hodnoty ze dvou pokusů prováděných při každé koncentraci, pokud není uvedeno jinak.

Tabulka XIVa

Siphonaptericidní účinnost zkoušené sloučeniny

Sloučenina



Hodin po ošetření	80	40	Mortalita (%) 20	při koncentraci (ppm) 10	5	2,5	0
24	100+	70	45	30	40	20	0
+ jeden pokus							

Příklad 54

Opakuje se pokus podle příkladu 52 s tím rozdílem, že se použije dospělých samečků a samiček klíšťat vyvíjejících se u více hostitelů *Rhipicephalus sanguineus* (R.S.) a *Der-*

macentor variabilis (D.V.). Používá se takových množství zkoušených sloučenin, aby se získaly roztoky obsahující 1,0 %, 0,1 % nebo 0,001 % zkoušené sloučeniny. Mortalita se určuje 24 a 48 hodin po ošetření.

Získaná data jsou uvedena v následující tabulce XV.

Tabulka XV

Ixodidní účinek proti dospělým klíšťatům *Rhipicephalus sanguineus* (R. S.) a *Dermacentor variabilis* (D.V.) — uvedené hodnoty jsou průměrné hodnoty ze třech pokusů, pokud není uvedeno jinak

Sloučenina	Koncentrace (%)	Mortalita dospělých klíšťat v %			
		R. sanguineus		D. variabilis	
		24 hodin	48 hodin	24 hodin	48 hodin
$ \begin{array}{c} \text{F}_2\text{CHO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CN})-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array} $	1,0	100+	—	100+	—
	0,1	100+	—	100+	—
	0,01	100	100+	100	100+
	0,001	100	100	65	65

+ jediný pokus

Příklad 55

Účinnost sloučenin podle vynálezu při potlačování much *Musca autumnalis* je demonstrována následujícími testy. Larvám mouchy *Musca autumnalis* o stáří 1 dne se podává jako potrava kravský hnůj obsahující 0,13, 0,25 nebo 0,50 ppm zkoušené sloučeniny.

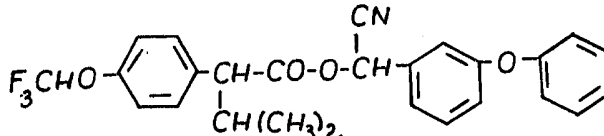
Pro každou dávku a pro kontrolní pokus se používá 10 larev a každý pokus se dvakrát opakuje.

Potrava pro mouchy se připraví tak, že se acetonový roztok vhodného množství zkoušené sloučeniny přidá k 1 kg čerstvého

hnoje a směs se 1 minutu mísí v elektrickém mixéru. Hnůj pro kontrolní pokusy se zpracovává stejným způsobem, ale za přidání pouze acetonu. Vzorky hnoje se rozdělí do čtyř papírových pohárků. Každá koncentrace účinné látky nebo kontrolní pokus se provádí se dvěma pohárky, které se zamoří jeden den starými larvami. Pohárky se udržují 7 dnů při teplotě asi 26,7 °C a relativní vlhkosti 50 %. Pak se v pohárcích spočítají kukly, zváží se a umístí do lahvíček z plastické hmoty, kde se nechají vylíhnout a uhynout mouchy. Po uhynutí se mouchy spočítají a vypočítá se % potlačení. Získaná data jsou uvedena v tabulce XVI.

Tabulka XVI

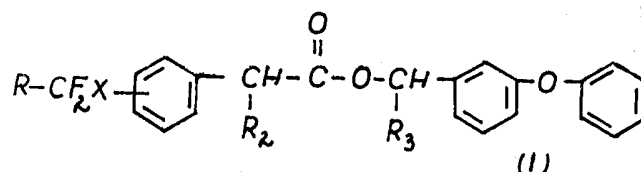
Vyhodnocování účinku sloučenin podle vynálezu jako potenciálních přísad do stravy při potlačování much *Musca autumnalis* v hnoji in vitro (Uvedená data jsou průměrné hodnoty ze dvou pokusů)

Sloučenina	Koncentrace v hnoji (ppm)	Potlačení zakuklení (%)	Potlačení vylíhnutí much z kukel (%)
Kontrolní pokus		0,0	0,0
	0,13	86,8	90,6
	0,25	78,9	84,4
	0,50	97,3	91,9

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Insekticidní a akaricidní prostředek, vyznačený tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jeden m-fenoxybenzylester 2-

-halogenalkyl (oxy-, thio-, sulfinyl-, nebo sulfonyl)fenylalkanové kyseliny obecného vzorce I



kde

skupina RCF_2X je v m- nebo p-poloze vůči atomu uhlíku, ke kterému je připojena skupina esteru alkanové kyseliny a kde

X představuje oxy-, thio-, sulfinyl- nebo sulfonylskupinu,

R představuje vodík, fluor, chlor, difluormethyl- nebo trifluormethylskupinu,

R_2 představuje ethyl-, n-propyl-, isopropyl-, isopropenyl- nebo terc.butylskupinu a

R_3 představuje vodík nebo kyanoskupinu, přičemž když X představuje oxyskupinu, R nepředstavuje fluor, chlor, difluormethyl- nebo trifluormethylskupinu, nebo její optický isomer.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako sloučeninu obecného vzorce I

obsahuje sloučeninu, kde X představuje kyslík a ostatní symboly mají shora uvedený význam.

3. Prostředek podle bodu 2, vyznačený tím, že jako sloučeninu obecného vzorce I obsahuje sloučeninu, kde RCF_2O -skupina je v p-poloze k uhlíku, ke kterému je připojena skupina esteru alkanové kyseliny a R, R_2 a R_3 mají význam uvedený v bodu 1.

4. Prostředek podle bodu 2, vyznačený tím, že jako sloučeninu obecného vzorce I obsahuje sloučeninu, kde RCF_2O -skupina je v m-poloze k uhlíku, ke kterému je připojena skupina esteru alkanové kyseliny a R, R_2 a R_3 mají význam uvedený v bodu 1.

5. Prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako sloučeninu obecného vzorce I

obsahuje sloučeninu, kde R představuje vodík nebo fluor, X představuje kyslík nebo síru, R₂ představuje ethyl-, isopropyl- nebo n-propylskupinu a R₃ představuje vodík nebo kyanskupinu.

6. Prostředek podle bodu 4, vyznačený tím, že jako sloučeninu obecného vzorce I obsahuje sloučeninu, kde R představuje fluor, R₃ představuje kyanskupinu a R₂ představuje ethyl-, n-propyl-, isopropyl-, t-butyl nebo isopropenylskupinu.

7. Prostředek podle bodu 3, vyznačený tím, že jako sloučeninu obecného vzorce I obsahuje

α -kyan-m-fenoxybenzyl- α -isopropyl-4-difluormethoxyfenylacetát,

α -kyan-m-fenoxybenzyl- α -ethyl-4-trifluormethoxyfenylacetát,

α -kyan-m-fenoxybenzyl- α -isopropyl-4-trifluormethoxyfenylacetát,

m-fenoxybenzyl- α -isopropyl-4-trifluormethoxyfenylacetát,

m-fenoxybenzyl- α -isopropyl-4-difluormethoxyfenylacetát,

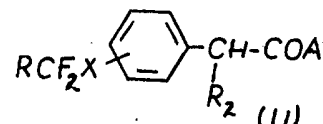
α -kyan-m-fenoxybenzyl- α -ethyl-4-difluormethoxyfenylacetát,

m-fenoxybenzyl- α -ethyl-4-trifluormethoxyfenylacetát nebo

α -kyan-m-fenoxybenzyl- α -n-propyl-4-trifluormethoxyfenylacetát.

8. Prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako sloučeninu obecného vzorce I obsahuje α -kyan-m-fenoxybenzyl- α -isopropyl-4-trifluormethylthiofenylacetát.

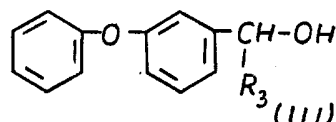
9. Způsob přípravy sloučenin obecného vzorce I podle bodu 1, vyznačený tím, že se nechá reagovat sloučenina obecného vzorce II



kde

A je halogen a

R a R₂ mají výše definovaný význam s m-fenoxyalkoholem obecného vzorce III



kde

R₃ má výše definovaný význam, za přítomnosti terciárního organického aminu jako akceptoru kyseliny a inertního organického rozpouštědla při teplotě v rozmezí 10 až 30 °C.