

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

214715
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 11 07 80
(21) [PV 4954-80]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 13 07 79
[P 29 28 405.7]
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 31 08 81

(45) Vydáno 15 09 84

(51) Int. Cl.³
A 01 N 43/12
A 01 N 47/22

(72)

Autor vynálezu

HEYWANG GERHARD, BERGISCH-GLADBACH, HARTMANN ALFONS,
BECKINGEN, HAMMANN INGEBORG, KÖLN, HOMEYER BERNHARD,
LEVERKUSEN (NSR)

(73)

Majitel patentu

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

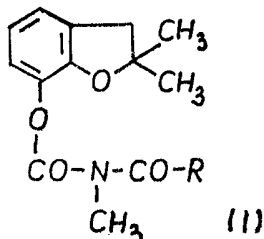
(54) Insekticidní a nematocidní prostředek, a způsob výroby účinných látek

1

Vynález se týká nových N-karboxylovaných N-methylkarbamátů, způsobu jejich výroby a jejich použití jako činidel k potírání škůdců.

Je již známo, že arylestery N-karboxylované N-methylkarbamové kyseliny (viz DOS č. 21 32 936) a arylestery N-chlorkarbonyl-N-methylkarbamové kyseliny (viz DOS číslo 21 42 496) mají insekticidní vlastnosti. Účinek těchto látek však, především při jejich aplikaci v nižších koncentracích, není v četných případech ještě zcela uspokojivý.

Nyní byly nalezeny nové arylestery N-karboxylované N-methylkarbamové kyseliny, obecného vzorce I



ve kterém

R znamená alkoxy skupinu s 1 až 10 ato-

2

my uhlíku, popřípadě substituovanou zbytkem $-YR^2R^3$ nebo $-X-R^1$, nebo znamená alkinyloxy skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, halogenalkoxy skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku nebo zbytek $-YR^2R^3$,

X představuje atom kyslíku nebo síry, sulfoxyskupinu nebo sulfonylovou skupinu,

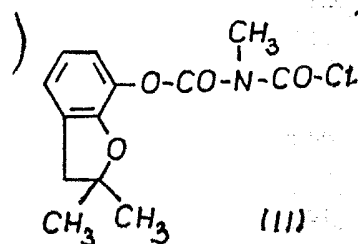
R^1 znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

Y představuje atom dusíku a

R^2 a R^3 nezávisle na sobě znamenají vždy atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku nebo alkenylovou skupinu se 3 až 8 atomy uhlíku, nebo

$-YR^2R^3$ představuje piperidinylovou, morfolinylovou nebo thiomorfolinylovou skupinu.

Dále bylo zjištěno, že sloučeniny shora uvedeného obecného vzorce I se získají tak, že se N-chlorkarbonyl-N-methyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzofuran-7-ylkarbamát vzorce II



nechá reagovat s alkoholem nebo aminem obecného vzorce III



(III),

ve kterém

R má shora uvedený význam, v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu a popřípadě v přítomnosti ředidla.

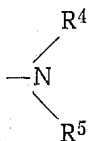
Vysloveně překvapující je skutečnost, že sloučeniny podle vynálezu mají vyšší insekticidní účinnost než výše zmíněné N-karboxylované karbamáty.

Předmětem vynálezu je insekticidní a nematocidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje alespoň jeden aryloster N-karboxylované N-methylkarbamové kyseliny shora uvedeného obecného vzorce I, a shora zmíněný způsob výroby těchto účinných látek.

Výhodné jsou ty sloučeniny shora uvedeného obecného vzorce I, ve kterém

R znamená alkoxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylthioskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, dialkylaminoskupinou obsahující v každé alkylové části vždy 1 až 4 atomy uhlíku, alkylsulfinylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylsulfonylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenem, zejména chlorem nebo fluorem, morfolinoskupinou nebo piperidinoskupinou, nebo hydroxylovou skupinou, dále mono- nebo dialkylaminoskupinu obsahující v každé alkylové části 1 až 18 atomů uhlíku, mono- nebo dialkenylaminoskupinu se 3 až 4 atomy uhlíku v každé alkenylové části, morfolinoskupinu, piperidinoskupinu nebo alkinyloxyskupinu se 3 až 4 atomy uhlíku.

V obecném vzorci III představuje R dále s výhodou aminoskupinu obecného vzorce

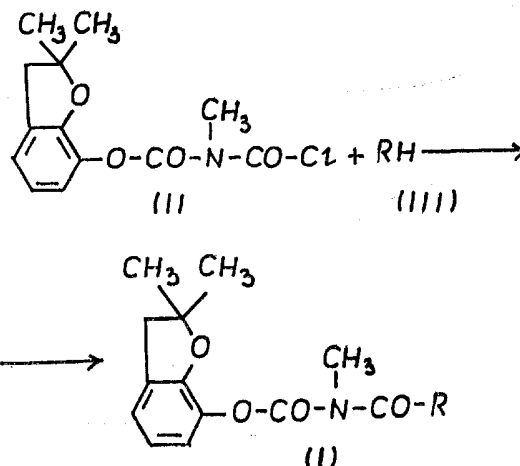


kde

každý ze symbolů R^4 a R^5 , které mohou být stejné nebo rozdílné, znamená vždy atom vodíku, přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku nebo přímou či rozvětvenou alkenylovou skupinu se 3 až 8 atomy uhlíku, nebo piperidinylovou skupinu nebo thiomorfolinylovou skupinu.

Zvláště je třeba jmenovat ty sloučeniny, v nichž R představuje zbytky uvedené jako výhodné níže u popisu sloučenin obecného vzorce III.

Průběh reakce podle vynálezu je možno popsat následujícím reakčním schématem:



Výchozí látku vzorce II je možno připravit postupem popsaným v DOS č. 2 142 496 a k reakci podle vynálezu ji lze nasazovat buď v čisté formě (teplota tání 63 °C) nebo bez izolace ve formě reakční směsi, tak jak vznikla při její přípravě.

Nové sloučeniny, v nichž R znamená ethylsulfinyloethoxykupinu nebo ethylsulfonyloethoxykupinu, je možno získat rovněž reakcí sloučeniny vzorce II s ethylthioethanolem a následující oxidací peroxidem vodíku nebo perkyselinami.

Výhodné jsou ty sloučeniny obecného vzorce III, v němž R znamená methoxykupinu, ethoxykupinu, propargyloxykupinu, ethylthioethoxykupinu, chlorethoxykupinu, trichlorethoxykupinu, trifluorethoxykupinu, dimethylaminoethoxykupinu, piperidinoethoxykupinu, morfolinoethoxykupinu, propylsulfinyloethoxykupinu, ethylsulfonyloethoxykupinu nebo ethoxyethoxykupinu, jakož i jejich isomery.

Výhodné jsou dále ty sloučeniny obecného vzorce III, v němž R znamená aminoskupinu, methylaminoskupinu, dimethylaminoskupinu, ethylaminoskupinu, diethylaminoskupinu, dipropylaminoskupinu, butylaminoskupinu, dibutylaminoskupinu, stearylaminoskupinu, allylaminoskupinu, diallylaminoskupinu, morfolinoskupinu, piperidinoskupinu nebo thiomorfolinoskupinu, a jejich isomery.

Zvláště výhodné jsou ty sloučeniny obecného vzorce III, v němž R znamená methoxykupinu, ethoxykupinu, propargyloxykupinu, 2-morfolino-1-methylethoxykupinu, piperidinoethoxykupinu, pyrrolidinoethoxykupinu, a zejména především 2-chlorethoxykupinu, 2,2,2-trichlorethoxykupinu, 2,2,2-trifluorethoxykupinu, 2-dimethylaminoethoxykupinu, 2-ethoxyethoxykupinu, 2-ethylthioethoxykupinu, 2-ethylsulfinyloethoxykupinu nebo 2-ethylsulfonyloethoxykupinu.

Jako ředidla pro práci způsobem podle vynálezu se hodí všechna inertní organická rozpouštědla, k nimž náleží ethery, jako diethylether, dioxan nebo tetrahydrofuran, uhlovodíky, jako benzen nebo toluen, chloro-

vané uhlovodíky, jako dichlormethan, chloroform nebo chlorbenzen, dále nitrily, estery a ketony, jakož i směsi těchto rozpouštědel.

Jako činidlo vázající kyselinu se k reakční směsi přidá uhlíčitán sodný nebo s výhodou terciární organická báze, jako například triethylamin nebo benzyldimethylamin.

Reakční teplota se může pohybovat v širokých mezích. Obecně se pracuje při teplotě mezi 0 a 100 °C, s výhodou při teplotě 10 až 60 °C.

Při práci způsobem podle vynálezu se reakční složky obvykle používají v ekvimolárních množstvích. V některých případech je výhodné používat reakční složky vzorců II a III v molárním poměru 1 : 5, s výhodou 1 : 3.

Účinné látky podle vynálezu mají dobrou snášitelnost pro rostliny a příznivou toxicitu pro teplokrevné, a hodí se k hubení škůdců, zejména hmyzu, svluškovitých a nematodů v zemědělství, lesním hospodářství, při ochraně zásob a materiálů, jakož i v oblasti hygieny. Zmíněné látky jsou účinné proti normálně citlivým i rezistentním druhům, jakož i proti všem nebo jen jednotlivým vývojovým stadiím škůdců. K výše zmíněným škůdcům patří:

z řádu stejnonožců (Isopoda), například

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

z třídy mnohonožek (Diplopoda), například

mnohonožka slepá (*Blaniulus guttulatus*);

z třídy stonožek (Chilopoda), například

zemivka (*Geophilus carpohagus*),
strašník (*Scutigera spec.*);

z třídy stonoženek (Symphyla), například

Scutigerella immaculata;

z řádu šupinušek (Thysanura), například

rybenka domácí (*Lepisma saccharina*);

z řádu chvostoskoků (Collembola), například

larvěnka obecná (*Onychiurus armatus*);

z řádu rovnokřídlých (Orthoptera), například

šváb obecný (*Blatta orientalis*),
šváb americký (*Periplaneta americana*),
Leucophaea madeare,
rus domácí (*Blattella germanica*),
cvrček domácí (*Acheta domestica*),
krtonožka (*Gryllotalpa spec.*),
saranče stěhovavá (*Locusta migratoria migratorioides*),

Melanoplus differentialis,
saranče pustinná (*Schistocerca gregaria*);

z řádu škvorů (Dermaptera), například

škvor obecný (*Forficula auricularia*);

z řádu všekazů (Isoptera), například

všekaz (*Reticulitermes spec.*);

z řádu vší (Anoplura), například

mšička (*Phylloxera vastatrix*),
duťilka (*Pemphigus spec.*),
veš šatní (*Pediculus humanus corporis*),
Haematopinus spec.,
Linognathus spec.;

z řádu všenek (Mallophaga), například

všenka (*Trichodectes spec.*),
Damalinea spec.;

z řádu třásnokřídých (Thysanoptera), například

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

z řádu ploštic (Heteroptera), například

kněžice (*Eurygaster spec.*),
Dysdercus intermedius,
sítěnka řepná (*Piesma quadrata*),
štěnice domácí (*Cimex lectularius*),
Rhodnius prolixus,
Triatoma spec.;

z řádu stejnokřídých (Homoptera), například

molice zelná (*Aleurodes brassicae*),
Bemisia tabaci,
molice skleníková (*Trialeurodes vaporariorum*),
mšice bavlníková (*Aphis gossypii*),
mšice zelná (*Brevicoryne brassicae*),
mšice rybízová (*Cryptomyzus ribis*),
mšice maková (*Doralis fabae*),
mšice jabloňová (*Doralis pomi*),
vlnatka jabloňová (*Eriosoma lanigerum*),
mšice (*Hyalopterus arundinis*),
Macrosiphum avanae,
Myzus spec.,
mšice chmelová (*Phorodon humuli*),
mšice stěmcová (*Rhopalosiphum padi*),
pidikřísek (*Empoasca spec.*),
křísek (*Euscelis bilobatus*),
Nephotettix cincticeps,
Lecanium corni,
puklice (*Saissetia oleae*),
Laodelphax striatellus,
Nilaparvata lugens,
Aonidiella aurantii,
štítněnka břečťanová (*Aspidiotus hederae*),

červec (*Pseudococcus spec.*),
mera (*Psylla spec.*);

z řádu motýlů (*Lepidoptera*), například

Pectinophora gossypiella,
píďalka tmavoskvrnák (*Bupalus piniarius*),
Cheimatobia brumata,
klíněnka jabloňová (*Lithocolletis blancardella*),
mol jabloňový (*Hyponomeuta padella*),
předivka polní (*Plutella maculipennis*),
bourovec prstěncitý (*Malacosoma neustria*),
bekyně (*Lymantria spec.*),
Bucculatrix thurberiella,
listovníček (*Phyllocnistis citrella*),
osenice (*Agrotis spec.*),
osenice (*Euxoa spec.*),
Feltia spec.,
Earias insulana,
šedavka (*Heliothis spec.*),
blýskavka červivcová (*Laphygma exigua*),
můra zelná (*Mamestra brassicae*),
můra sosnokaz (*Panolis flammea*),
Prodenia litura,
Spodoptera spec.,
Trichoplusia ni,
Carpocapsa pomonella,
bělásek (*Pieris spec.*),
Chilo spec.,
zavíječ kukuřičný (*Pyrausta nubilalis*),
mol moučný (*Ephestia kuehniella*),
zavíječ voskový (*Galleria mellonella*),
obaleč (*Cacoecia podana*),
Capua reticulana,
Choristoneura fumiferana,
Clytia ambiguella,
Homona magnanima,
obaleč dubový (*Tortrix viridana*);

z řádů brouků (*Coleoptera*), například

červotoč proužkovaný (*Anobium punctatum*),
korovník (*Rhizopertha dominica*),
Bruchidius obtectus,
zrnokaz (*Acanthoscelides obtectus*),
tesářík krovový (*Hylotrupes bajulus*),
bázlivec olšový (*Agelastica alni*),
mandelinka bramborová (*Leptinotarsa decemlineata*),
mandelinka řeřišnicová (*Phaedon cochleariae*),
Diabrotica spec.,
dřepčík olejkový (*Psylliodes chrysocephala*),
Epilachna varivestis,
maločlenec (*Atomaria spec.*),
lesák skladištní (*Oryzaephilus surinamensis*),
květopas (*Anthonomus spec.*),
pilous (*Sitophilus spec.*),
lalokonosec rýhovaný (*Otiorrhynchus sulcatus*),
Cosmopolites sordidus,
krytonosec šesulový (*Ceuthorrhynchus*

assimilis,
Hypera postica,
kožojed (*Dermestes spec.*),
Trogoderma spec.,
rušník (*Anthrenus spec.*),
kožojed (*Attagenus spec.*),
hrbohlav (*Lyctus spec.*),
blýskáček řepkový (*Meligethes aeneus*),
vrtavec (*Ptinus spec.*),
vrtavec plstnatý (*Niptus hololeucus*),
Gibbium psyllodes,
potemník (*Tribolium spec.*),
potemník moučný (*Tenebrio molitor*),
kovařík (*Agriotes spec.*),
Conoderus spec.,
chroust obecný (*Melolontha melolontha*),
chroustek letní (*Amphimallon solstitialis*),
Costelytra zealandica;

z řádu blanokřídlých (*Hymenoptera*), například

hřebenule (*Diprion spec.*),
pilatka (*Hoplocampa spec.*),
mravenec (*Lasius spec.*),
Monomorium pharaonis,
sršeň (*Vespa spec.*);

z řádu dvoukřídlých (*Diptera*), například

komár (*Aedes spec.*),
anofeles (*Anopheles spec.*),
komár (*Culex spec.*),
octomilka obecná (*Drosophila melanogaster*),
moucha (*Musca spec.*),
slunilka (*Fannia spec.*),
bzučivka obecná (*Calliphora erythrocephala*),
bzučivka (*Lucilia spec.*),
Chrysomyia spec.,
Cuterebra spec.,
střeček (*Castrophilus spec.*),
Hyppobosca spec.,
bodalka (*Stomoxys spec.*),
střeček (*Oestrus spec.*),
střeček (*Hypoderma spec.*),
ovád (*Tabanus spec.*),
Tannia spec.,
muchnice zahradní (*Bibio hortulanus*),
bzunka ječná (*Oscinella frit*),
Phordia spec.,
květilka řepná (*Pegomyia hyoscyami*),
vrtule obecná (*Ceratitis capitata*),
Dacus oleae,
tiplice bahenní (*Tipula paludosa*);

z řádu Siphonaptera, například

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

z řádu Arachnida, například

Scorpio maurus,
snovačka (*Latrodectus mactans*);

z řádu roztočů (Acarina), například

zákožka svrabová (*Acarus siro*),
klíšťák (*Argas spec.*),
Ornithodoros spec.
čmelík kuří (*Dermanyssus gallinae*),
vlnovník rybízový (*Eriophyes ribis*),
Phyllocoptruta oleivora,
klíšť (*Boophilus spec.*),
Rhipicephalus spec.,
piják (*Amblyomma spec.*),
Hyalomma spec.,
klíště (*Ixodes spec.*),
prašivka (*Psoroptes spec.*),
strupovka (*Chorioptes spec.*),
Sarcoptes spec.,
roztočík (*Tarsonemus spec.*),
sviluška rybízová (*Bryobia praetiosa*),
sviluška (*Panonychus spec.*),
sviluška (*Tetranychus spec.*).

K nematodům škodícím rostlinám náleží rody:

háďátko (*Pratylenchus spec.*),
Radopholus similis,
háďátko zhoubné (*Ditylenchus dipsaci*),
Tylenchulus semipenetrans,
háďátko (*Heterodera spec.*),
Meloidogyne spec.,
háďátko (*Aphelenchodis spec.*),
Longidorus spec.,
Xiphinema spec.,

Účinné látky se mohou převádět na obvyklé prostředky, jako jsou roztoky, emulze, suspenze, prášky, pěny, pasty, granuláty, aerosoly, přírodní a syntetické látky impregnované účinnými látkami a obalovací hmoty pro osivo, dále na prostředky se zápalnými přísadami, jako jsou kouřové patrony, kouřové dózy, kouřové spirály apod., jakož i na prostředky ve formě koncentrátů účinné látky pro rozptýl mlhou za studena nebo za tepla.

Tyto prostředky se připravují známým způsobem, například smísením účinné látky s plnidly, tedy kapalnými rozpouštědly, zkapalněnými plyny nacházejícími se pod tlakem a/nebo pevnými nosnými látkami, popřípadě za použití povrchově aktivních činidel, tedy emulgátorů a/nebo dispergátorů a/nebo zpěňovacích činidel. V případě použití vody jako plnidla je možno jako pomocná rozpouštědla používat například také organická rozpouštědla. Jako kapalná rozpouštědla přicházejí v podstatě v úvahu: aromáty, jako xylol, toluen nebo alkylnaftaleny, chlorované aromáty nebo chlorované alifatické uhlovodíky, jako chlorbenzeny, chlorethyleny nebo methylenchlorid, alifatické uhlovodíky, jako cyklohexan nebo parafíny, například ropné frakce, alkoholy, jako butanol nebo glykol, jakož i jejich ethery a estery, dále ketony, jako aceton, methylethylketon, methylisobutylketon nebo cyklohexanon, silně polární rozpouštědla, jako dimethylformamid a dimethylsulfoxid, jakož

i voda. Zkapalněnými plynnými plnidly nebo nosnými látkami se míní takové kapaliny, které jsou za normální teploty a normálního tlaku plynné, například aerosolové propelanty, jako halogenované uhlovodíky, jakož i butan, propan, dusík a kysličník uhličitý. Jako pevné nosné látky přicházejí v úvahu: přírodní kamenné moučky, jako kaoliny, aluminy, mastek, křída, křemen, attapulgit, montmorillonit nebo křemelina, a syntetické kamenné moučky, jako vysoce disperzní kyselina křemičitá, kysličník hlinitý a křemičitany. Jako pevné nosné látky pro přípravu granulátů přicházejí v úvahu drcené a frakcionované přírodní kamenné materiály, jako vápenec, mramor, pemza, sepiolit a dolomit, jakož i syntetické granuláty z organického materiálu, jako z pilin, skořápek kokosových ořechů, kukuřičných palic a tabákových stonků. Jako emulgátory a/nebo zpěňovací činidla přicházejí v úvahu neionogenní a anionické emulgátory, jako polyoxyethylenestery mastných kyselin, polyoxyethylenethery mastných alkoholů, například alkylarylpolyglykolether, alkylsulfonáty, alkylsulfáty, arylsulfáty a hydrolyzáty bílkovin, a jako dispergátory například lignin, sulfitové odpadní louhy a methylcelulóza.

Prostředky podle vynálezu mohou obsahovat adheziva, jako karboxymethylcelulózu, přírodní a syntetické práškové, zrnité nebo latexovité polymery, jako arabskou gumu, polyvinylalkohol a polyvinylacetát.

Dále mohou tyto prostředky obsahovat barviva, jako anorganické pigmenty, například kysličník železitý, kysličník titaničitý a ferrokyanidovou modř, a organická barviva, jako alizarinová barviva a kovová azo-ftalocyaninová barviva, jakož i stopové prvky, například soli železa, manganu, boru, mědi, kobaltu, molybdenu a zinku.

Koncentráty obsahují obecně mezi 0,1 a 95 % hmotnostními s výhodou mezi 0,5 a 90 % hmotnostními účinné látky.

Účinné látky podle vynálezu je možno používat ve formě obchodních preparátů a/nebo v aplikačních formách připravených z těchto preparátů.

Obsah účinné látky v aplikačních formách připravených z obchodních preparátů se může pohybovat v širokých mezích. Koncentrace účinné látky v aplikačních formách se může pohybovat od 0,0000001 až do 100 % hmotnostních, s výhodou od 0,01 do 10 % hmotnostních.

Aplikace se provádí běžným způsobem působením použité aplikační formě.

Při použití proti škůdcům v oblasti hygieny a proti skladištním škůdcům se účinné látky podle vynálezu vyznačují vynikajícím reziduálním účinkem na dřevě a hlíně a dobrou stabilitou vůči alkáliím na vápenných podkladech.

Ve veterinární oblasti se účinné látky podle vynálezu aplikují o sobě známým způsobem, jako orálně ve formě například tablet, kapslí, nápojů či granulátů, dermálně ve for-

mě například ponořovacích lázní, postřiků, prostředků k polévání (pour-on a spot-on) a pudrů, jakož i parenterálně ve formě například injekcí.

Příklad A

Test na mšici broskvoňovou (*Myzus persicae*)

Rozpouštědlo: 3 hmotnostní díly dimethylformamidu

Emulgátor: 1 hmotnostní díl alkylarylpolglykoetheru

K přípravě vhodného účinného prostředku

se smísí 1 hmotnostní díl účinné látky s uvedeným množstvím rozpouštědla obsahujícího udané množství emulgátoru a koncentrát se zředí vodou na žádanou koncentraci.

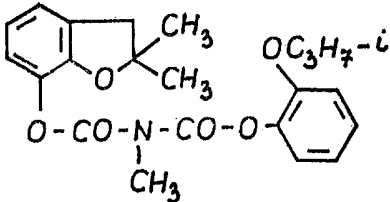
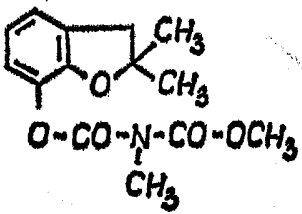
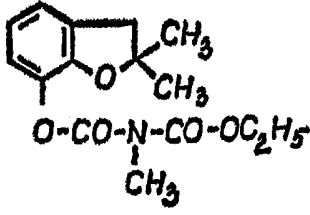
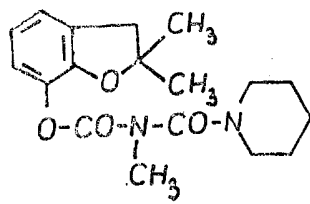
Rostliny kapusty (*Brassica oleracea*), silně napadené mšicí broskvoňovou (*Myzus persicae*), se ošetří ponořením do prostředku obsahujícího účinnou látku v žádané koncentraci.

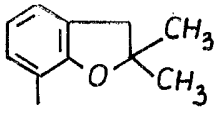
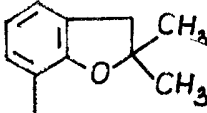
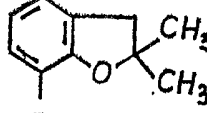
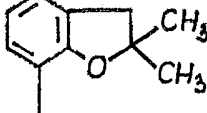
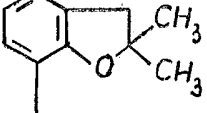
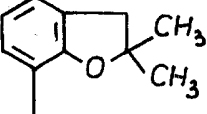
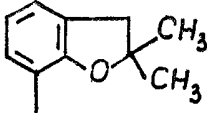
Po příslušné době se zjistí mortalita v procentech. 100 % znamená, že byly usmrceny všechny mšice, 0 % znamená, že žádná mšice nebyla usmrcena.

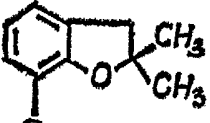
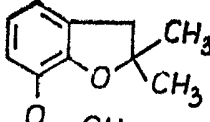
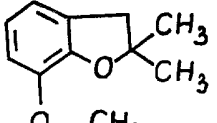
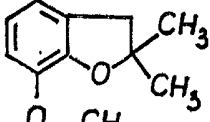
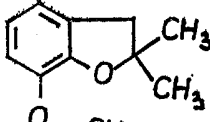
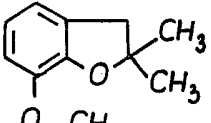
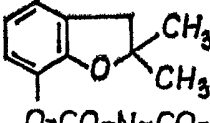
Účinné látky, koncentrace účinných látek a dosažené výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Tabulka A

Test na mšici broskvoňovou (*Myzus persicae*)

Účinná látka	Koncentrace účinné látky v %	Mortalita v % po 1 dnu
	0,1 0,01	70 0
(známá)		
	0,1 0,01	100 98
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 99

Účinná látka	Koncentrace účinné látky v %	Mortalita v % po 1 dnu
 <chem>CC1(C)OC2=CC=CC=C2C1COC(=O)N(C)C(=O)OCClClCl</chem>	0,1 0,01	100 98
 <chem>CC1(C)OC2=CC=CC=C2C1COC(=O)N(C)C(=O)OCC(C)CN1CCCC1</chem>	0,1 0,01	100 100
 <chem>CC1(C)OC2=CC=CC=C2C1COC(=O)N(C)C(=O)OCCCl</chem>	0,1 0,01	100 100
 <chem>CC1(C)OC2=CC=CC=C2C1COC(=O)N(C)C(=O)OCCN(C)C</chem>	0,1 0,01	100 100
 <chem>CC1(C)OC2=CC=CC=C2C1COC(=O)N(C)C(=O)OCCN1CCCCC1</chem>	0,1 0,01	100 100
 <chem>CC1(C)OC2=CC=CC=C2C1COC(=O)N(C)C(=O)OCCOCC</chem>	0,1 0,01	100 100
 <chem>CC1(C)OC2=CC=CC=C2C1COC(=O)N(C)C(=O)OCC(=O)OCC</chem>	0,1 0,01	100 100

Účinná látka	Koncentrace účinné látky v %	Mortalita v % po 1 dnu
 $\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	0,1 0,01	100 85
 $\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$	0,1 0,01	100 30
 $\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	0,1 0,01	100 100
 $\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0,1 0,01	100 100
 $\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	0,1 0,01	100 100
 $\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	0,1 0,01	100 75
 $\text{O}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	0,1 0,01	100 98

Příklad B

Test na mšici makovou (*Doralis fabae*) —
— systemický účinek

Rozpouštědlo: 3 hmotnostní díly dimethyl-
formamidu

Emulgátor: 1 hmotnostní díl alkylarylpoly-
glykoetheru

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

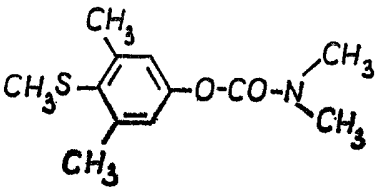
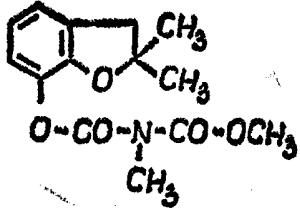
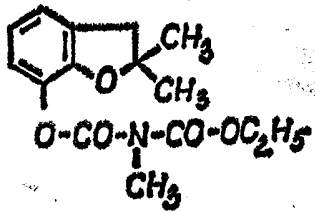
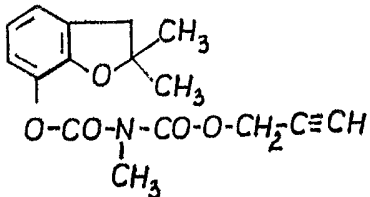
Připraveným účinným prostředkem se v dávce 20 ml zalijí rostliny bobu obecného (*Vicia faba*) silně napadené mšicí makovou (*Doralis fabae*) tak, aby prostředek vsákl do půdy aniž by došlo k smočení listů bobu. Účinná látka je rostlinami bobu obecného přejímána z půdy a tímto způsobem se dostává k napadeným listům.

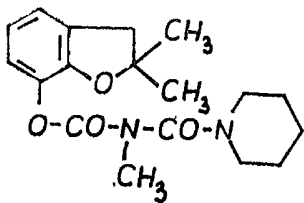
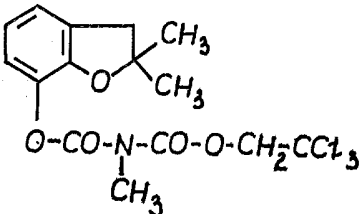
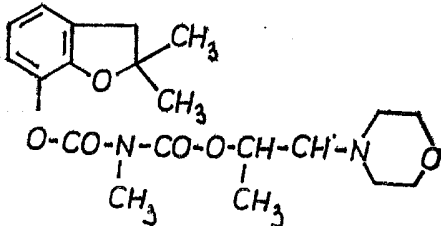
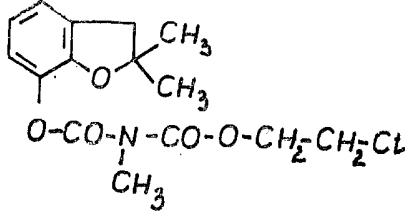
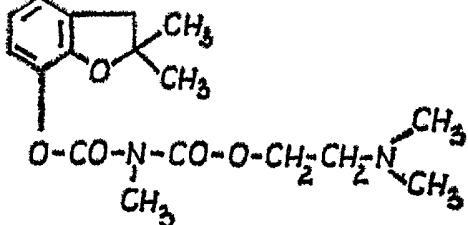
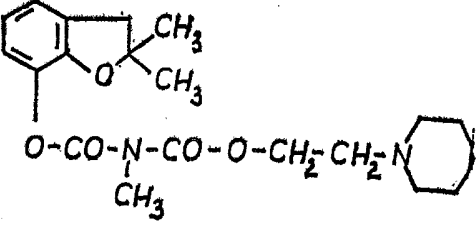
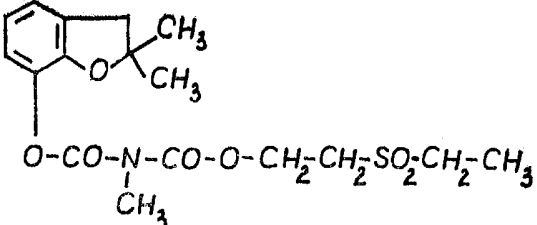
Po níže uvedené době se zjistí mortalita v procentech, přičemž 100 % znamená, že byly usmrceny všechny mšice, zatímco 0 % znamená, že žádná mšice nebyla usmrcena.

Účinné látky, koncentrace účinných látek a dosažené výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Tabulka B

Test na mšici makovou (*Doralis fabae*) — systemický účinek

Účinná látka	Koncentrace účinné látky v ‰	Mortalita v % po 4 dnech
	0,1 0,01	100 0
(známá)		
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 75

Účinná látka	Koncentrace účinné látky v ‰	Mortalita v ‰ po 4 dnech
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 95
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 60
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100

Příklad C

Test mezní koncentrace/systemický účinek (účinná látka přejímána kořeny)

Pokusný hmyz: larvy mandelinky řeřišnicové (*Phaedon cochleariae*)

Rozpouštědlo: 3 hmotnostní díly acetonu

Emulgátor: 1 hmotnostní díl alkylarylpolyglykoetheru

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

Účinný prostředek se důkladně promísí s půdou. Koncentrace účinné látky v prostředku přitom nehraje prakticky žádnou roli, rozhodující je pouze spotřeba účinné látky na objemovou jednotku půdy, která se udává v

ppm (mg/litr). Ošetřenou půdou se naplní květináče, do kterých se zasází kapusta (*Brassica oleracea*). Účinná látka je kořeny rostlin přejímána z půdy a transportována do listů.

Pro důkaz systemického účinku při přejímání účinné látky kořeny se po 7 dnech výlučně pouze listy pokusných rostlin obsadí shora uvedeným pokusným hmyzem. Po dalších 2 dnech se pokus vyhodnotí spočtením nebo odhadnutím počtu mrtvých exemplářů pokusného hmyzu. Ze zjištěných hodnot mortality se odvozuje systemický účinek testovaných sloučenin při jejich přejímání kořeny. 100% účinek znamená, že došlo k usmrcení všech exemplářů pokusného hmyzu, hodnota 0 % pak znamená, že přežívá stejný počet pokusného hmyzu jako v kontrolním pokusu prováděném s neošetřenou půdou.

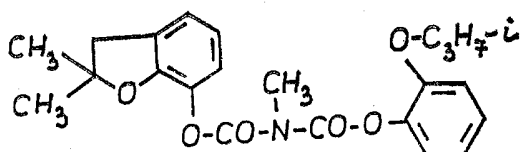
Účinné látky, koncentrace účinných látek a dosažené výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Tabulka C

Systemický účinek (účinná látka přejímána kořeny) — larvy *Phaedon cochleariae*

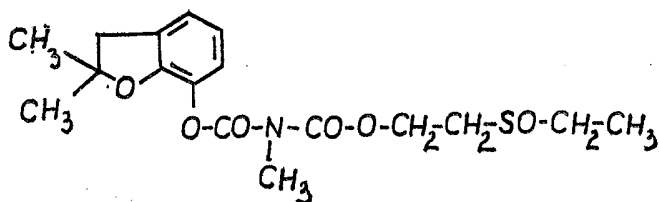
Účinná látka

Mortalita v % při koncentraci účinné látky 5 ppm

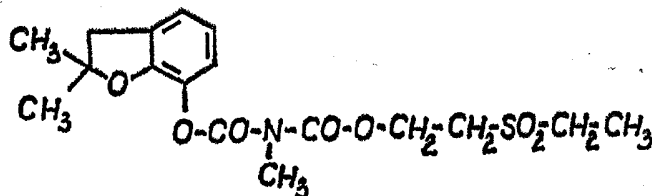


0

(známá)



100



100

Příklad D

Test mezní koncentrace/systemický účinek (účinná látka přejímána kořeny)

Pokusný hmyz: mšice broskvoňová (*Myzus persicae*)

Rozpouštědlo: 3 hmotnostní díly acetonu

Emulgátor: 1 hmotnostní díl alkylarylpolyglykoetheru

K přípravě vhodného účinného prostředku se 1 hmotnostní díl účinné látky smísí s uvedeným množstvím rozpouštědla, přidá se

udané množství emulgátoru a koncentrát se zředí vodou na žádanou koncentraci.

Účinný prostředek se důkladně promísí s půdou. Koncentrace účinné látky v prostředíku přitom nehraje prakticky žádnou roli, rozhodující je pouze spotřeba účinné látky na objemovou jednotku půdy, která se udává v ppm (mg/litr). Ošetřenou půdou se naplní květináče, do kterých se zasází kapusta (*Brassica oleracea*). Účinná látka je kořeny rostlin přejímána z půdy a transportována do listů.

Pro důkaz systemického účinku při přejímání účinné látky kořeny se po 7 dnech výlučně pouze listy pokusných rostlin obsadí

shora uvedeným pokusným hmyzem. Po dalších 2 dnech se pokus vyhodnotí spočtením nebo odhadnutím počtu mrtvých exemplářů pokusného hmyzu. Ze zjištěných hodnot mortality se odvozuje systemický účinek testovaných sloučenin při jejich přejímání kořeny. 100% účinek znamená, že došlo k usmrcení všech exemplářů pokusného hmyzu, hodnota 0 % pak znamená, že přežívá stejný počet pokusného hmyzu jako v kontrolním pokusu prováděném s neošetřenou půdou.

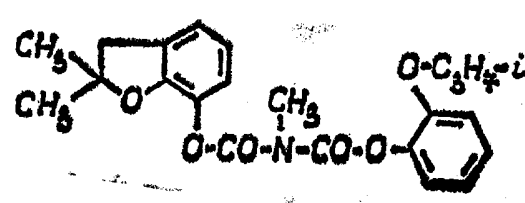
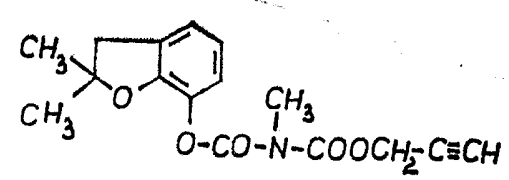
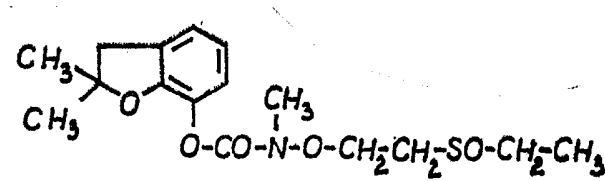
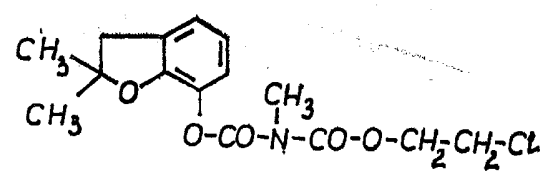
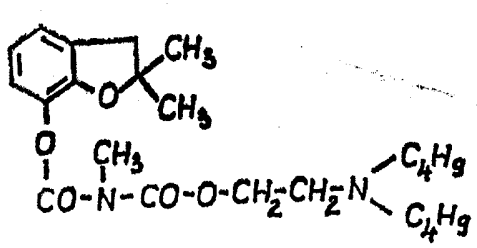
Účinné látky, koncentrace účinných látek a dosažené výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Tabulka D

Systemický účinek (účinná látka přejímána kořeny) — *Myzus persicae*

Účinná látka

Mortalita v % při koncentraci
účinné látky 5 ppm

	0
(známá)	
	100
	100
	100
	100

Příklad E

Test mezní koncentrace (hmyz žijící v půdě)

Pokusný hmyz: květinka *Phorbia antiqua* —
— larvy žijící v půdě

Rozpouštědlo: 3 hmotnostní díly acetonu

Emulgátor: 1 hmotnostní díl alkylarylpolyglykoletheru

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

Účinný prostředek se důkladně promísí s

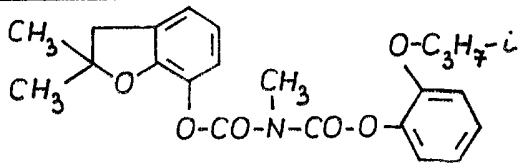
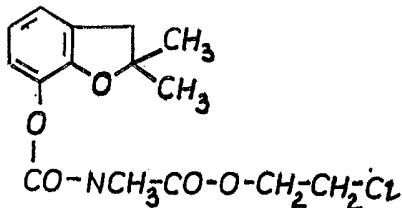
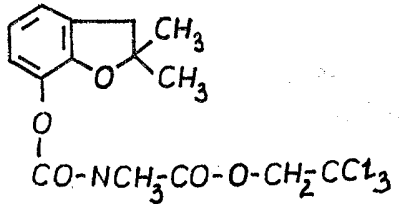
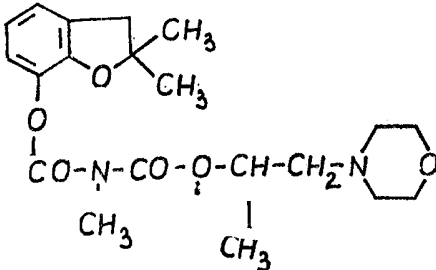
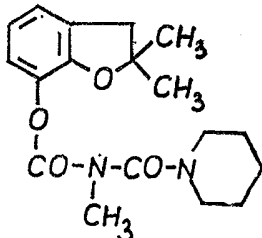
půdou. Koncentrace účinné látky v prostředí ku nehraje prakticky žádnou roli, rozhodující je pouze množství účinné látky na jednotku objemu půdy, které se udává v ppm (mg/litr). Ošetřenou půdou se naplní květináče, které se po naplnění nechají stát při teplotě místnosti.

Po 24 hodinách se do ošetřené půdy přenesou pokusný hmyz a po dalších 2 až 7 dnech se stanoví procentický stupeň účinku účinné látky spočtením mrtvých a živých exemplářů pokusného hmyzu. Při usmrcení všech exemplářů je účinnost 100%, 0 % pak znamená, že počet živých exemplářů hmyzu je stejný jako v kontrolním pokusu.

Účinné látky, koncentrace účinných látek a dosažené výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Tabulka E

Test mezní koncentrace (hmyz žijící v půdě) — larvy *Phorbia antiqua*

Účinná látka	Mortalita v % při koncentraci účinné látky 5 ppm
	0
(známá)	
	100
	100
	100
	100

Příklad F

Test mezní koncentrace/nematody

Pokusný nematod: bádátka *Meloidogyne incognita*

Rozpouštědlo: 3 hmotnostní díly acetonu

Emulgátor: 1 hmotnostní díl alkylarylpolyglykoetheru

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

Účinný prostředek se důkladně promísí s půdou silně zamořenou pokusnými nemato-

dy. Koncentrace účinné látky v prostředku nehraje prakticky žádnou roli, rozhodující je pouze množství účinné látky na jednotku objemu půdy, které se udává v ppm. Ošetřencu půdou se naplní květináče, do půdy se zasije salát a květináče se dále uchovávají ve skleníku při teplotě 27 °C.

Po 4 týdnech se zjistí napadení kořínků salátu nematody (háčky na kořenech) a vyhodnotí se účinek účinné látky v procentech. Účinek je 100% v případě, že napadení je úplně zabráněno, a 0% v případě, že napadení je přesně tak vysoké jako u kontrolních rostlin rostoucích v neošetřené, ale stejným způsobem zamořené půdě.

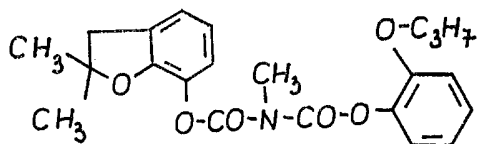
Účinné látky, koncentrace účinných látek a dosažené výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Tabulka F

Test mezní koncentrace (*Meloidogyne incognita*)

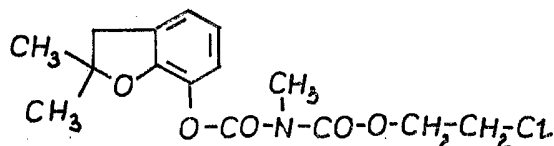
Účinná látka

Mortalita v % při koncentraci účinné látky 5 ppm



0

(známá)



100

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

Výchozí látku vzorce II je možno připravit následujícím způsobem:

K roztoku 65,6 g (0,4 mol) 2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzofuran-7-olu a 62,4 g (0,4 mol) N-bis-chlorkarbonyl-methylaminu v 1,2 litru toluenu se za míchání přikape 40,4 g (0,4 mol) triethylaminu. Reakční směs se 8 hodin míchá při teplotě místnosti, pak se vysrážený amin-hydrochlorid odsaje a filtrát se odpaří ve vakuu. Odparek po krátké chvíli zkrystaluje. Produkt se rozmíchá s petroletherem a odsaje se. Získá se 113,4 g bezbarvé krystalické látky o teplotě tání 63 stupňů Celsia.

Příklad 1

2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-N-

-[2-(N',N'-dimethylamino)ethoxykarbonyl]-N-methylkarbamát

(sloučenina č. 1)

7 g (0,025 mol) chlorkarbonylderivátu vzorce II a 2,2 g (0,025 mol) dimethylaminoethanolu se spolu s 2,1 g hydrogenuhlíkatu sodného 2 dny míchá v 60 ml toluenu. Zfiltrovaný reakční roztok se promyje vodou, organická fáze se vysuší síranem sodným a odpaří se ve vakuu. Poslední zbytky rozpouštědla se odstraní ve vysokém vakuu při teplotě 40 °C. Získá se 7,8 g bezbarvého olejovitého produktu (92 % teorie) o indexu lomu $n_D^{20} = 1,5121$.

Příklad 2

2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-N-ethoxykarbonyl-N-methylkarbamát

(sloučenina č. 2)

K 7 g (0,025 mol) chlorkarboxylderivátu vzorce II a 1,2 g ethanolu ve 100 ml toluenu nebo 100 ml methylenchloridu se při teplotě místnosti přikapou 4 ml triethylaminu. Po skončeném přidávání se směs ještě 1 hodinu míchá, načež se zpracuje postupem popsaným v příkladu 1.

Získá se 5,4 g bezbarvého olejovitého produktu (73 % teorie) o indexu lomu $n_D^{20} = 1,5165$.

Příklad 3

2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-N-(2-ethylsulfinyl)ethoxykarboxyl-N-methylkarbamát

(sloučenina č. 7)

K 10,6 g (0,03 mol) 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-N-(2-ethylthioethoxykarboxyl)-N-methylkarbamátu ve 40 ml ledové kyseliny octové se při teplotě 0 °C přikape 2,7 ml 40% peroxidu vodíku. Následujícího dne se reakční směs vylíje do 300 ml vody a extrahuje se methylenchloridem. Roz-

tok se neutralizuje hydrogenuhlíčanem sodným, pak se zfiltruje a organická fáze se zpracuje postupem popsaným v příkladu 1.

Získá se 11 g bezbarvého olejovitého produktu (98 % teorie) o indexu lomu $n_D^{20} = 1,5320$.

Příklad 4

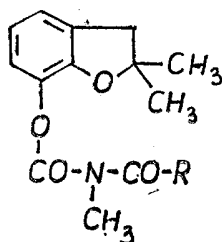
2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-N-piperidinokarboxyl-N-methylkarbamát

(sloučenina č. 23)

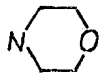
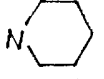
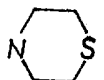
5,7 g (0,02 mol) chlorkarboxylderivátu vzorce II se rozpustí v 50 ml methylenchloridu, k roztoku se přikapou 4 ml (0,04 mol) piperidinu a směs se míchá ještě 1 hodinu. Po přidání 100 ml vody se organická fáze oddělí a vysuší se síranem sodným. Po odpaření rozpouštědla se z odparku přidáním petroletheru vysráží krystalický produkt.

Získá se 5 g bezbarvé krystalické látky (73 % teorie) o teplotě tání 98 až 100 °C.

V následující části je uveden přehled nových insekticidně účinných sloučenin podle vynálezu.

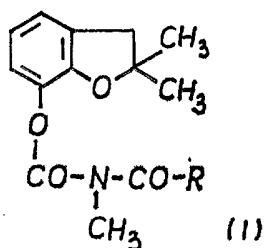


Sloučenina č.	R	n_D^{20}	Teplota tání (°C)
1		1,5120	
2		1,5165	
3		1,5242	
4			90
5		1,5293	
6		1,5133	
7		1,5320	
8		1,5260	
9		1,5282	
10		1,4871	
11		1,5272	
12		1,5218	
13		1,5180	
14		1,5258	

Sloučenina č.	R	n_D^{20}	Teplota tání (°C)
15	O—CH ₂ —CH ₂ —OH	1,5283	
16	NHCH ₃		95—97
17	N(C ₂ H ₅) ₂	1,5159	
18	N(C ₃ H ₇) ₂		126
19	NH—CH ₂ —CH(CH ₃) ₂		80
20	NH—C ₁₈ —H ₃₇		50
21	N(CH ₂ —CH=CH ₂) ₂	1,5258	
22			113
23			98—100
24	—NH ₂		136—138
25	O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —N(CH ₃) ₂	1,5120	
26	O—CH ₂ —CH ₂ —N(C ₂ H ₅) ₂	1,5148	
27			118
28	O—CH ₂ —CH ₂ —N(C ₄ H ₉) ₂	1,5005	

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Insekticidní a nematocidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje alespoň jeden aryloxyester N-karboxylované N-methylkarbamové kyseliny, obecného vzorce I



ve kterém

R znamená alkoxy skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou zbytkem vzorce —YR²R³ nebo —X—R¹, nebo znamená alkinyloxy skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, halogenalkoxy skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku nebo zbytek —YR²R³,

X představuje atom kyslíku nebo síry, sulfoxyskupinu nebo sulfonylovou skupinu,

R¹ znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

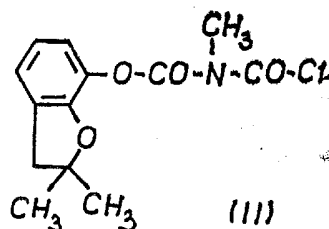
Y představuje atom dusíku a

R² a R³ nezávisle na sobě znamenají vždy atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 18 a-

tomy uhlíku nebo alkenylovou skupinu se 3 až 8 atomy uhlíku, nebo

—YR²R³ představuje piperidinylovou, morfolinylovou nebo thiomorfolinylovou skupinu.

2. Způsob výroby účinných látek obecného vzorce I podle bodu 1, vyznačující se tím, že se N-chlorkarbonyl-N-methyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzofuran-7-ylkarbamát vzorce II



nechá reagovat s alkoholem nebo aminem obecného vzorce III



(III),

ve kterém

R má shora uvedený význam, v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu a popřípadě v přítomnosti ředidla, při teplotě od 0 do 100 °C.