



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

209816
(11) (12)

- (22) Přihlášeno 13 07 79
(21) (PV 4927-79)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 15 07 78
(P 28 31 193.5)
Německá spolková republika
(40) Zveřejněno 27 02 81
(45) Vydáno 15 05 84

(51) Int. Cl.³
A 01 N 53/00
~~C 07 C 61/01~~
C 07 C 61/04
C 07 C 67/08
C 07 C 67/14

6070 61/00

- (72) Autor vynálezu LANTZSCH REINHARD, LEVERKUSEN, HAGEMANN HERMANN, HAMMANN INGEBORG, KÖLN, BEHRENS WOLFGANG, OVERATH a HOMEYER BERNHARD, LEVERKUSEN (NSR)
(73) Majitel patentu BAYER AKTIENGESellschaft, LEVERKUSEN (NSR)

(54) Insekticidní a akaricidní prostředky a způsob výroby účinné složky

1

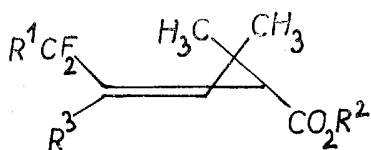
Vynález se týká insekticidních a akaricidních prostředků, které obsahují jako účinnou složku nové estery fluoralkenylsubstituované cyklopropankarboxylové kyseliny. Dále se týká způsobu výroby těchto nových účinných sloučenin.

Estery chloralkenylsubstituované cyklopropankarboxylové kyseliny jsou již známy z DOS 2 326 077.

Estery alkenylsubstituované cyklopropankarboxylové kyseliny jsou známy z německého patentového spisu č. 1 926 433.

Tyto sloučeniny, známé ze shora citovaných publikací, jsou však nedostatečně účinné. Především při nízkých aplikovaných koncentracích není účinek a účinnostní spektrum vždy dostačující.

Nyní byly nalezeny nové estery fluoralkenylsubstituované cyklopropankarboxylové kyseliny obecného vzorce I,



(I)

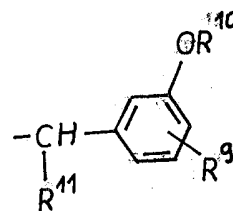
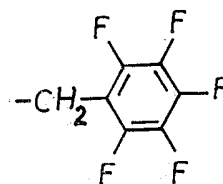
2

v němž znamená

R¹ fluor nebo trifluormethylovou skupinu,

R³ fluor, chlor nebo brom nebo zbytek R¹CF₂— a

R² skupinu vzorce

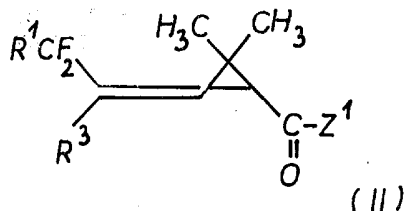


kde znamená

R¹¹ vodík nebo kyanoskupinu,
R⁹ vodík nebo halogen, zejména fluor, a
R¹⁰ popřípadě jedním nebo několika atomy

halogenu, methylovými skupinami nebo methoxyskupinami substituovaný arylový, zejména fenylový zbytek.

Nové estery fluoralkenylsubstituované cyklopropankarboxylové kyseliny obecného vzorce I se získají tím, jestliže se kyselina nebo její reaktivní derivát obecného vzorce II,



v němž

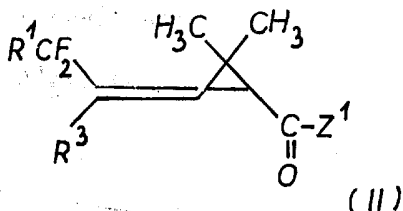
R¹ a R³ mají shora uvedený význam a Z¹ znamená halogen, výhodně chlor nebo hydroxyskupinu, nechá reagovat s alkoholem nebo s jeho reaktivním derivátem obecného vzorce III,



v němž

R² má shora uvedený význam a Z² znamená hydroxyskupinu, chlor nebo brom, popřípadě v přítomnosti rozpouštědel, činidel vážících kyselinu nebo/a katalyzátorů fázového přenosu.

Kyseliny, popřípadě jejich reaktivní deriváty obecného vzorce II,



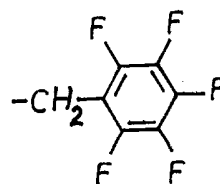
v němž

R¹, R³ a Z¹ mají shora uvedený význam, jsou nové sloučeniny a jejich způsob výroby je popsán v popise vynálezu k čs. patentu č. 209817 (viz vyloučená PV).

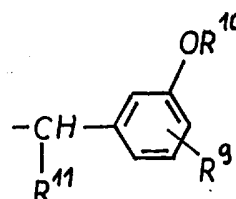
Sloučeniny vzorce I uvedeného shora vykazují dobré insekticidní vlastnosti.

S překvapením vykazují nové účinné látky podle vynálezu vzorce I značně vyšší účinnost než sloučeniny známé ze stavu techniky.

Ze sloučenin podle vynálezu vzorce I uvedeného shora jsou výhodné ty sloučeniny, ve kterých R¹ znamená fluor nebo trifluormethylovou skupinu, R³ chlor nebo brom a R² skupinu vzorce



nebo



kde znamená

R¹¹ vodík nebo kyanoskupinu, R⁹ vodík nebo halogen, zejména fluor, a R¹⁰ popřípadě jedním nebo několika atomy halogenu, methylovými skupinami nebo methoxyskupinami substituovaný arylový, zejména fenylový zbytek.

Jednotlivě lze uvést následující sloučeniny vzorce I:

pentafluorbenzyl-2,2-dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)cyklopropankarboxylát,

pentafluorbenzyl-2,2-dimethyl-3-(2'-brom-3',3',3'-trifluorpropenyl)cyklopropankarboxylát,

3'-fenoxybenzyl-2,2-dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)cyklopropankarboxylát,

3'-fenoxy-α'-kyanobenzyl-2,2-dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)cyklopropankarboxylát,

3'-fenoxybenzyl-2,2-dimethyl-3-(2'-brom-3',3',3'-trifluorpropenyl)cyklopropankarboxylát,

3'-fenoxy-α'-kyanobenzyl-2,2-dimethyl-3-(2'-brom-3',3',3'-trifluorpropenyl)cyklopropankarboxylát,

3'-fenoxy-α'-kyanobenzyl-2,2-dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',4',4',4'-pentafluorbutenyl)cyklopropankarboxylát,

3'-fenoxybenzyl-2,2-dimethyl-3-(2'-fluor-3',3',3'-trifluorpropenyl)cyklopropankarboxylát,

3'-fenoxy-α'-kyanobenzyl-2,2-dimethyl-3-(2'-fluor-3',3',3'-trifluorpropenyl)cyklopropankarboxylát,

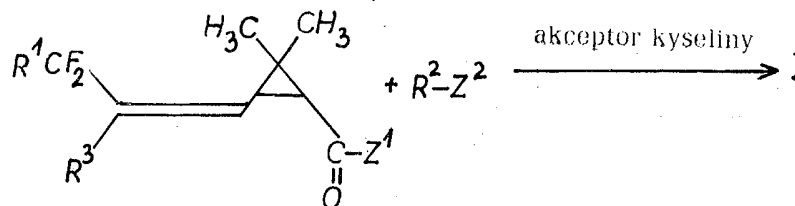
3'-fenoxybenzyl-2,2-dimethyl-3-(2'-trifluormethyl-3',3',3'-trifluorpropenyl)cyklopropankarboxylát,

3'-fenoxy-α'-kyanobenzyl-2,2-dimethyl-3-(2'-trifluormethyl-3',3',3'-trifluorpropenyl)cyklopropankarboxylát,

3'-difluormethoxybenzyl-2,2-dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)cyklopropankarboxylát,
 3'-fenoxy-4'-fluor- α '-kyanobenzyl-2,2-dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)cyklopropankarboxylát,
 3'-fenoxy-4'-fluorbenzyl-2,2-dimethyl-3-(2'-brom-3',3',3'-trifluorpropenyl)cyklopropankarboxylát,
 3'-[4'-fluorfenoxi]benzyl-2,2-dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)cyklopropankarboxylát,

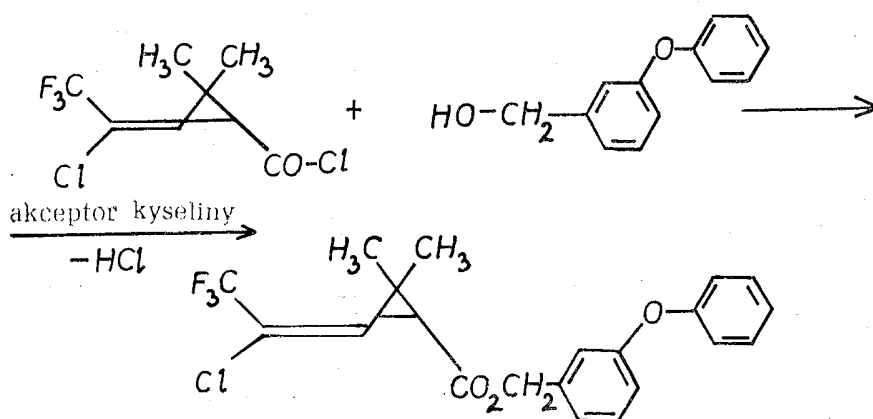
3'-[4'-chlorfenoxi]benzyl-2,2-dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)cyklopropankarboxylát,
 3'-[4'-bromfenoxi]- α '-kyanobenzyl-2,2-dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)cyklopropankarboxylát.

Přípravu esterů fluoralkenylsubstituovaných cyklopropankarboxylových kyselin podle vynálezu lze znázornit následujícím reakčním schématem:



Použije-li se například při postupu podle vynálezu jako výchozích látek chloridu 2,2-dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)cyklopropankarboxylové kyseliny a 3-

-fenoxybenzylalkoholu, pak lze průběh reakce znázornit následujícím reakčním schématem:



Alkoholy, popřípadě reaktivní deriváty vzorce III, používané rovněž jako výchozí látky, jsou známé a jsou vyrobitelné podle obecně obvyklých, v literatuře popsaných postupů (srov. například DAS nebo DOS 2 554 883, 1 926 433, 2 612 115, 1 926 433, 2 436 178, 2 436 462, jakož i Monatshefte 67, str. 35 /1036/).

Výhodné jsou sloučeniny obecného vzorce III, v němž R² má shora uvedený výhodný nebo zvlášť výhodný význam.

Jako příklady sloučenin obecného vzorce III, které se používají jako výchozí látky, lze jednotlivě uvést:

pentafluorbenzylalkohol,
 3-trifluormethoxybenzylalkohol,
 3-fenoxybenzylalkohol,
 3-fenyl- α -kyanobenzylalkohol,
 3-fenoxy-4-fluorbenzylalkohol,
 3-fenoxy-4-chlorbenzylalkohol,

3-fenoxy-4-fluor- α -kyanobenzylalkohol,
 3-(4'-fluorfenoxi)benzylalkohol,
 3-(4'-chlorfenoxi)benzylalkohol,
 3-(4'-bromfenoxi)benzylalkohol,
 3-difluormethoxybenzylchlorid,
 3-fenoxybenzylbromid,
 pentafluorbenzylchlorid.

Pro výrobu sloučenin obecného vzorce I podle vynálezu z karboxylových kyselin, popřípadě z halogenidů karboxylových kyselin obecného vzorce II a alkoholů, popřípadě chloridů nebo bromidů obecného vzorce III se jako činidla vážící kyselinu používají všechna obvyklá činidla k vázání kyselin.

Zvláště za zmínku stojí hydroxidy, uhličitany a alkoxidy alkalických kovů, jako hydroxid draselný, hydroxid sodný, methoxid sodný, uhličitán draselný, ethoxid sodný, dále alifatické, aromatické nebo hete-

rocyklické amíny, například triethylamin, trimethylamin, dimethylanilin, dimethylbenzylamin a pyridin.

Reakční teplota se může měnit v širokém rozmezí. Obecně se pracuje při reakci halogenidů kyseliny s alkoholy při teplotách mezi 0 a 100 °C, výhodně při 15 až 40 °C, a při reakci karboxylové kyseliny s halogenidy mezi 50 a 150 °C, výhodně při 80 °C až 120 °C. V posléze uvedeném případě se pracuje výhodně v přítomnosti katalyzátoru.

Jako katalyzátory přicházejí v úvahu všechny tzv. katalyzátory fázového přenosu, jako například koronové ethery nebo kvartérní amoniové nebo fosfoniové soli. Výhodné jsou kvartérní amoniové soli, jako například tetrabutylamoniumchlorid, tetrabutylamoniumbromid, benzyltriethylamoniumchlorid nebo methyltrioktylamoniumchlorid.

Reakce se obecně provádí za atmosférického tlaku. Způsob výroby sloučenin podle vynálezu se provádí výhodně za současného použití vhodných rozpouštědel a ředidel. Jako taková přicházejí v úvahu prakticky všechna inertní organická rozpouštědla. K těm patří zejména alifatické a aromatické, popřípadě chlorované uhlovodíky, jako benzen, toluen, xylen, benzin, methylenchlorid, chloroform, dichlorethan, chlorbenzen, o-dichlorbenzen, nebo estery, například diethylether, diisopropylether nebo dibutylether, dále nitrily, jako acetonitril a propionitril.

Při provádění postupu se výchozí látky používají výhodně v ekvimolárním poměru. Reakční složky se obecně uvedou ve styk v některém z uvedených rozpouštědel a většinou při zvýšené teplotě po přidání činidla, které váže kyselinu, a po přidání katalyzátoru se reakční směs míchá k dokončení reakce jednu nebo několik hodin. Potom se reakční směs vylije do vody, organická fáze se oddělí a promyje se vodou do neutrální reakce. Po vysušení se rozpouštědlo oddestiluje ve vakuu. Nové sloučeniny se získávají ve formě olejů, které se z části nedají destilovat bez rozkladu, avšak tzv. „dodestilováním“, tj. delším zahříváním za sníženého tlaku na mírně zvýšené teploty se zbaví posledních těkavých podílů a tímto způsobem se čistí. K jejich charakterizování slouží index lomu.

Účinné látky jsou dobře snášeny rostlinami a mají příznivou toxicitu pro teplokrevné a hodí se k potírání živočišných škůdců, zejména hmyzu a svluškovitých, vyskytujících se v zemědělství, v lesním hospodářství, při ochraně zásob a materiálů, jakož i v oblasti hygieny. Jsou účinné jak proti normálně citlivým a resistantním kmenům, tak i proti všem jednotlivým vývojovým stadiím. Ke shora uvedeným škůdcům náleží:

z řádu stejnonožců (Isopoda) například stínka zední (Oniscus asellus),

svinka obecná (Armadillidium vulgare),
stínka obecná (Porcellio scaber);

z třídy mnohohězenek (Diplopoda) například mnohonožka slepá (Blaniulus guttulatus);

z třídy stonožek (Chilopoda) například zemivka (Geophilus carphophagus),
strašník (Scutigera spec.);

z třídy stonožek (Symphyla) například Scutigera immaculata;

z řádu šupinatek (Thysanura) například rybenka domácí (Lepisma saccharina);

z řádu chvostokoků (Collembola) například larvěnka obecná (Onychiurus armatus);

z řádu rovnokřídlých (Orthoptera) například

šváb obecný (Blatta orientalis),
šváb americký (Periplaneta americana),
Leucophaea maderae,
rus domácí (Blattella germanica),
cvrček domácí (Acheta domestica),
krtonožka (Gryllotalpa spec.),
saranče stěhovavá (Locusta migratoria migratorides),
Melanoplus differentialis,
saranče pustiná (Schistocerca gregaria);

z řádu škvorů (Dermaptera) například škvor obecný (Forficula auricularia);

z řádu všekazů (Isoptera) například všekaz (Reticulitermes spec.);

z řádu vší (Anoplura) například mšička (Phylloxera vastatrix),
dutilka (Pemphigus spec.),
veš šatní (Pediculus humanus corporis),
Haematopinus spec.,
Linognathus spec.;

z řádu všenek (Mallophaga) například všenka (Trichodectes spec.),
Damalinae spec.;

z řádu třásnokřídlých (Thysanoptera), například třásněnka hnědonohá (Hemiothrips femoralis),
třásněnka zahradní (Thrips tabaci);

z řádu ploštic (Heteroptera) například kněžice (Eurygaster spec.),
Dysdercus intermedius,
sítěnka řepná (Piesma quadrata),
štěnice domácí (Cimex lectularius),
Thodnius prolixus,
Triatoma spec.;

z řádu stejnokřídlých (Homoptera) například

molice zelná (*Aleurodes brassicae*),
Bemisia tabaci,
 molice skleníková (*Trialeurodes vaporariorum*),
 mšice bavlníková (*Aphis gossypii*),
 mšice zelná (*Brevicoryne brassicae*),
 mšice rybízová (*Cryptomyzus ribis*),
 mšice maková (*Doralis fabae*),
 mšice jabloňová (*Doralis pomi*),
 vlnatka krvavá (*Eriosoma lanigerum*),
 mšice (*Hyalopterus arundinis*),
Macrosiphum avenae,
Myzus spec.,
 mšice chmelová (*Phorodon humuli*),
 mšice střemchová (*Rhopalosiphum padi*),
 pídkřísek (*Empoasca spec.*),
 křísek (*Euscelis bilobatus*),
Nephotettix cincticeps,
Lecanium corni,
 puklice (*Saissetia oleae*),
Laodelphax striatellus,
Nilaparvata lugens,
Aonidiella aurantii,
 štítěnka břečťanová (*Aspidiotus hederæ*),
 červec (*Pseudococcus spec.*),
 mera (*Psylla spec.*);

z řádu motýlů (*Lepidoptera*) například
Pectinophora gossypiella,
 píďalka tmavoskvřelá (*Bupalus piniarius*),
Chimatobia brumata,
 klíněnka jabloňová (*Lithocolletis blanchardella*),
 mol jabloňový (*Hyponomeuta padella*),
 předivka polní (*Plutella maculipennis*),
 bourovec prstěnicový (*Melanosoma neustria*),
 bekyně pižmová (*Euproctis chrysorrhoea*),
 bekyně (*Lymantia 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,
Clysia ambiguella,
Homona magnanima,
 obaleč dubový (*Tortrix viridana*);

z řádu brouků (*Coleoptera*) například
 červotoč proužkovaný (*Anobium punctatum*),
 korovník (*Rhizopertha dominica*),
Bruchidius obtectus,
 zrnokaz (*Acanthoscelides obtectus*),
 tesařík krokový (*Hylotrupes bajulus*),
 bázlivec olšový (*Agelastica alni*),
 mandelinka bramborová (*Leptinotarsa decemlineata*),
 mandelinka řeřišnicová (*Phaedon cochleariae*),
Diabrotica spec.,
 dřepčík olejkový (*Psylliodes chrysocephala*),
Epilachna varivestis,
 maločlenec (*Atomaria spec.*),
 lesák skladištní (*Oryzaephilus surinamensis*),
 květopas (*Anthonomus spec.*),
 pilous (*Sitophilus spec.*),
 lalokonosec rýhovaný (*Otiorrhynchus sulcatus*),
Cosmopolites sordidus,
 krytonosec šešulový (*Ceuthorrhynchus assimilis*),
Hypera postica,
 kožojed (*Dermestes spec.*),
Trogoderma spec.,
 rušník (*Anthrenus spec.*),
 kožojed (*Attagenus spec.*),
 hrbohlav (*Lyctus spec.*),
 blýskáček řepkový (*Meligethes aeneus*),
 vrtavec (*Ptinus spec.*),
 vrtavec plstnatý (*Niptus hololeucus*),
Gibbium psyllodes,
 potěmník (*Tribolium spec.*),
 potěmník moučný (*Tenebrio molitor*),
 kovařík (*Agriotes spec.*),
Conoderus spec.,
 chroust obecný (*Melolontha melolontha*),
 chroustek letní (*Amphimallon solstitialis*),
Costelytra zealandica;

z řádu blanokřídých (*Hymenoptera*) např.
 hřebenule (*Diprion spec.*),
 pilatka (*Hoplocampa spec.*),
 mravenec (*Lasius spec.*),
Monomorium pharaonis,
 sršeň (*Vespa spec.*);

z řádu dvoukřídých (*Diptera*) například
 komár (*Aedes spec.*),
 anofeles (*Anopheles spec.*),
 komár (*Culex spec.*),
 octomilka obecná (*Drosophila melanogaster*),
 moucha (*Musca spec.*),
 slunilka (*Fannia spec.*),
 bzučivka (*Lucilia spec.*),
Chrysomya spec.,
Cuterebra spec.,
 střechek (*Gastrophilus spec.*),
Hyppobosca spec.,
 bodalka (*Stomoxys spec.*),
 střechek (*Oestrus spec.*),

střeček (*Hypoderma spec.*),
 ovád (*Tabanus spec.*),
 Tannia spec.,
 muchnice zahradní (*Bibio hortulanus*),
 bzunka ječná (*Oscinella frit*),
 Phorbia spec.,
 květilka řepná (*Pegomyia hyoscyami*),
 vrtule obecná (*Ceratitis capitata*),
 Dacus oleae,
 tiplice bahenní (*Tipula paludosa*);

z řádu Siphonaptera například
 blecha morová (*Xenopsylla cheopis*),
 blecha (*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*),
 Phyllocoptura oleivora,
 klíšť (*Boophilus spec.*),
 piják (*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.*).

Účinné látky se mohou převádět na obvyklé prostředky, jako jsou roztoky, emulze, smáčitelné prášky, suspenze, prášky, popraše, pěny, pasty, rozpustné prášky, granuláty, aerosoly, koncentráty na bázi suspenzí a emulzí, prášky pro moření osiva, přírodní a syntetické látky impregnované účinnými látkami, malé částice obalené polymerními látkami a obalovací hmoty pro osivo, dále na prostředky se zápalnými přísadami, jako jsou kouřové patrony, kouřové kózy, kouřové spirály apod., jakož i na prostředky ve formě koncentrátů účinné látky pro rozptýlení hou za studena nebo za tepla.

Tyto prostředky se připravují známým způsobem, například smísením účinné látky s plnidly, tedy kapalnými rozpouštědly, zkapalněnými plyny nacházejícími se pod tlakem nebo/a pevnými nosnými látkami, popřípadě za použití povrchově aktivních činidel, tedy emulgátorů nebo/a dispergátorů nebo/a zpěňovacích činidel. V případě použití vody jako plnidla je možno jako pomocná rozpouštědla používat například také organická rozpouštědla. Jako kapalná rozpouštědla přicházejí v podstatě v úvahu: aromáty, jako xylen, toluen, nebo alkylna-

ftaleny, chlorované aromáty nebo chlorované alifatické uhlovodíky, jako chlorbenzeny, chlorethyleny nebo methylenchlorid, alifatické uhlovodíky, jako cyklohexan nebo parafiny, například ropné frakce, alkoholy, jako butanol nebo glykol, jakož i jejich ethery a estery, dále ketony, jako aceton, methyl-ethylketon, 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 kyslíčník uhlíčitý. Jako pevné nosné látky přicházejí v úvahu: přírodní kamenné moučky, jako kaoliny, aluminy, mastek, křída, křemen, attapulgit, montmorillonit nebo křemelina, a syntetické kamenné moučky, jako vysoce disperzní kyselina křemičitá, kyslíčník hlinitý a křemičitany. Jako pevné nosné látky pro přípravu granulátů přicházejí v úvahu drcené a frakcionované přírodní kamenné materiály, jako vápenec, mramor, pemza, sepiolit a dolomit, jakož i syntetické granuláty z anorganických a organických mouček a granuláty z organického materiálu, jako z pílín, skořápek kokosových ořechů, kukuřičných palic a tabákových stonků. Jako emulgátory nebo/a zpěňovací činidla přicházejí v úvahu neionogenní a anionické emulgátory, jako polyoxyethylenestery mastných kyselin, polyoxyethylenethery mastných alkoholů, například alkylarylpolyglykolether, alkylsulfonáty, alkylsulfáty, arylsulfonáty a hydrolyzáty bílkovin, a jako dispergátory například lignin, sulfitové odpadní louhy a methylcelulóza.

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

Dále mohou tyto prostředky obsahovat barviva, jako anorganické pigmenty, například kyslíčník železitý, kyslíčník titaničitý a ferrokyanidovou modř, a organická barviva, 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 nebo/a 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, přizpůsobeným 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 vápených podkladech.

Použití účinných látek podle vynálezu ve veterinárním sektoru se děje známým způsobem, jako orální aplikací, ve formě například tablet, kapslí, nápojů, granulátu, dermální aplikací ve formě například lázní k ponožování, postřiků (sprayů), koupelí (pour-on a spot-on) a pudrů, jakož i parenterální aplikací ve formě například injekce.

Biologickou účinnost ilustrují následující příklady.

Příklad A

Test na larvy mandelinky řeřišnicové (*Phaedon cochleariae*)

rozpouštědlo:

3 hmotnostní díly acetonu

emulgátor:

1 hmotnostní díl alkylarylpolyglykol-etheru

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

Listy kapusty (*Brassica oleracea*) se ošetří ponořením do účinného prostředku žádané koncentrace a obsadí se larvami mandelinky řeřišnicové (*Phaedon cochleariae*), pokud jsou listy ještě vlhké.

Po uvedené době se určí mortalita v %. Přitom znamená 100 %, že byly usmrceny všechny larvy, 0 % znamená, že žádná z larv nebyla usmrcena.

Při tomto testu vykazují například následující sloučeniny podle vynálezu vyšší účinek než sloučeniny známé ze stavu techniky:

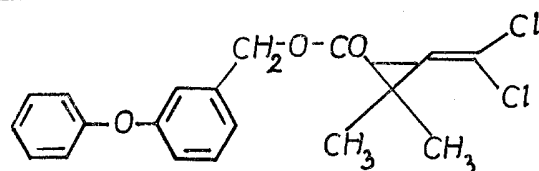
Tabulka A

Test na larvy mandelinky řeřišnicové (*Phaedon cochleariae*)

účinné látky

koncentrace
účinné látky
v %

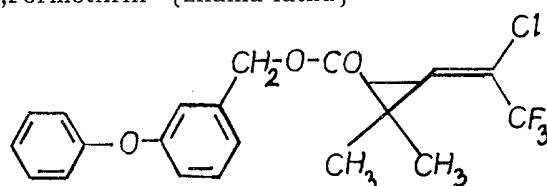
mortalita
v %
po 3 dnech



0,0008
0,00016
0,000032

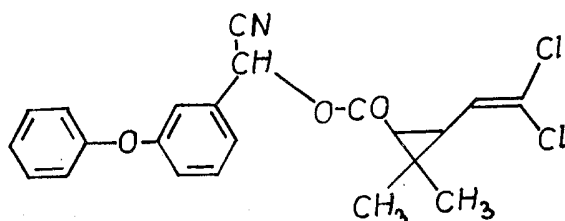
100
60
0

„Permethrin“ (známá látka)



0,0008
0,00016
0,000032

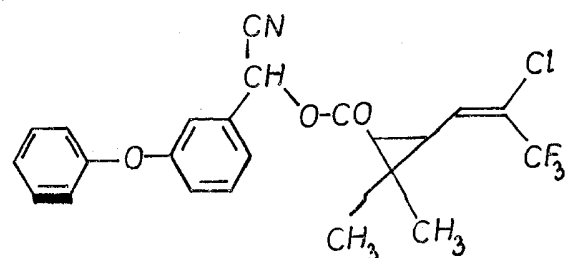
100
100
60



0,00016
0,000032
0,0000064

100
30
0

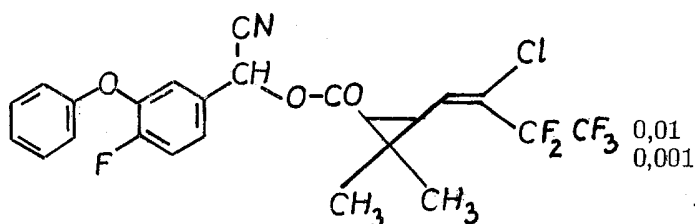
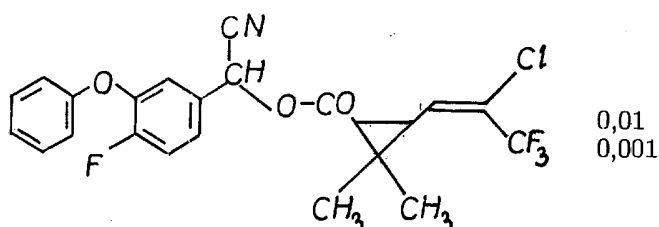
(známá)



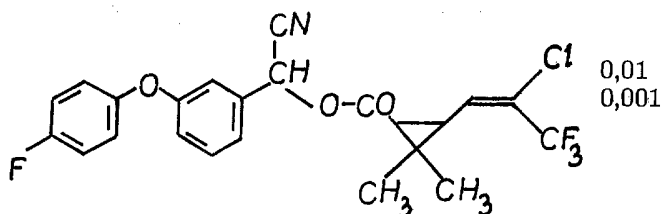
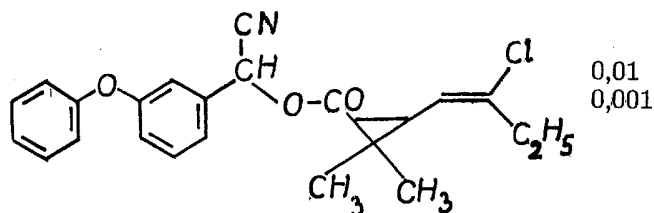
0,00016
0,000032
0,0000064

100
100
70

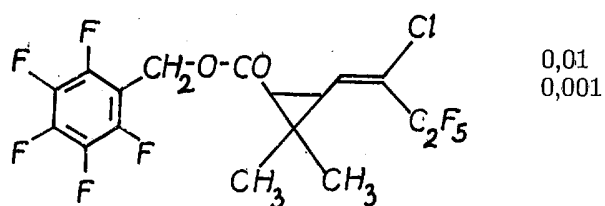
účinné látky

koncentrace
účinné látky
v %mortalita
v %
po 3 dnech0,01
0,001100
1000,01
0,001100
100

(cis/trans)

0,01
0,001100
1000,01
0,001100
100

(cis/trans)

0,01
0,001100
100

(cis/trans)

Příklad B

Test na rezistentní kmen svilušky snovací
(*Tetranychus urticae*)

rozpouštědlo:

3 hmotnostní díly dimethylformamidu

emulgátor:

1 hmotnostní díl alkylarylpolýglykol-
etheru

K přípravě vhodného účinného prostředku se smísí 1 hmotnostní díl účinné látky s uvedeným množstvím rozpouštědla a s uve-

deným množstvím emulgátoru a koncentrát se zředí vodou na požadovanou koncentraci.

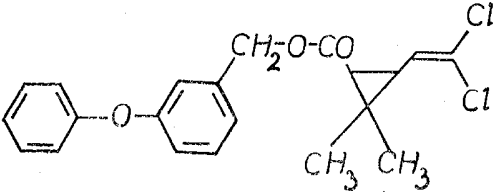
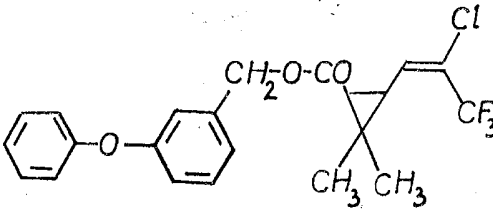
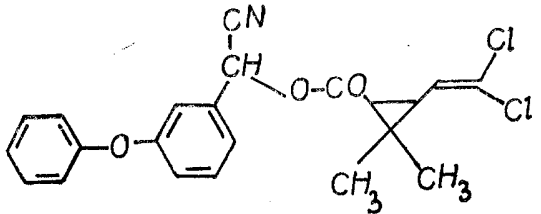
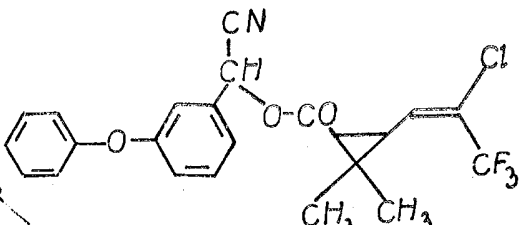
Rostliny fazolu obecného (*Phaseolus vulgaris*), které jsou silně napadeny všemi vývojovými stadii svilušky snovací (*Tetranychus urticae*), se ošetří ponořením do přípravku účinné látky žádané koncentrace.

Po žádaném čase se určí mortalita v %. Přitom znamená 100 % stav, kdy byly usmrčeny všechny svilušky, zatímco 0 % znamená stav, kdy nebyla usmrčena žádná sviluška.

Při tomto testu vykazují například následující sloučeniny podle vynálezu vyšší účinnost ve srovnání se stavem techniky:

Tabulka B

Test na rezistentní kmen svílušky snovací (*Tetranychus urticae*)

účinná látka	koncentrace účinné látky v %	mortalita v % po 2 dnech
	0,1 0,01	98 0
[známá látka]		
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 0
[známá látka]		
	0,1 0,01	100 100

Příklad C

Test mezní koncentrace (hmyz žijící v půdě)

pokusný hmyz:

potemník moučný (*Tenebrio molitor*)
— larvy žijící v půdě

rozpouštědlo:

3 hmotnostní díly acetonu

emulgátor:

1 hmotnostní díl alkylarylpolýglykol-
etheru

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

Účinný přípravek se důkladně promísí s

půdou. Koncentrace účinné látky v prostředí nehraje prakticky žádnou roli, rozhodující je pouze samotné množství účinné látky na jednotku objemu půdy, které se udává v ppm (= mg/l). Květináče se naplní půdou, která byla takto ošetřena, a potom se nechají stát při teplotě místnosti.

Po 24 hodinách se do takto ošetřené půdy přenesou pokusný hmyz a po dalších 2 až 7 dnech se stanoví procentní 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.

Při tomto testu vykazují například následující sloučeniny z příkladů ilustrujících způsob výroby účinné složky vyšší účinek ve srovnání se stavem techniky: sloučeniny z příkladů č. 1 a 3.

Příklad D

LD₁₀₀-test

pokusný hmyz:

šváb obecný (*Blatta orientalis*)

počet exemplářů pokusného hmyzu: 10

rozpuštědlo:

aceton

2 hmotnostní díly účinné látky se rozpustí v 1000 objemových dílech rozpouštědla. Takto získaný roztok se dalším rozpouštědlem zředí na požadovanou koncentraci.

2½ ml roztoku účinné látky se odpipetuje do Petriho misky. Na dně Petriho misky se nachází filtrační papír o průměru asi

9,5 m. Petriho miska se ponechá tak dlouho otevřená, až se rozpouštědlo úplně odpaří. Podle koncentrace roztoku účinné látky je množství účinné látky na 1 m² filtračního papíru různě vysoké.

Potom se do misky přenesou uvedený počet exemplářů testovaného hmyzu a Petriho miska se přikryje skleněným víčkem.

Stav pokusného hmyzu se kontroluje 3 dny po nasazení pokusu. Přitom se určí mortalita v %. 100 % přitom označuje stav, kdy byly usmrceny všechny exempláře pokusného hmyzu, zatímco 0 % znamená, že žádný z exemplářů pokusného hmyzu nebyl usmrčen.

Při tomto testu vykazují například následující sloučeniny podle vynálezu vyšší účinek ve srovnání se stavem techniky:

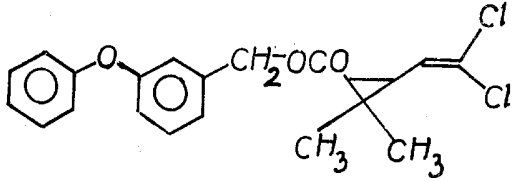
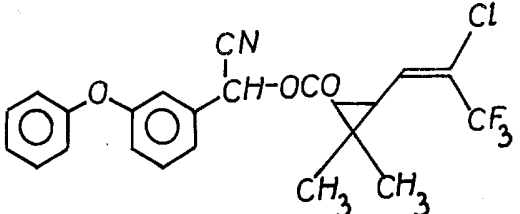
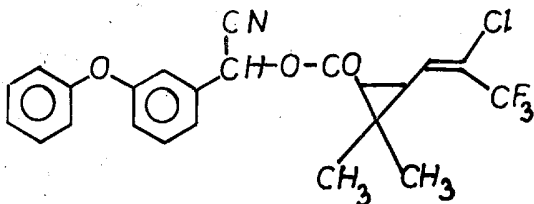
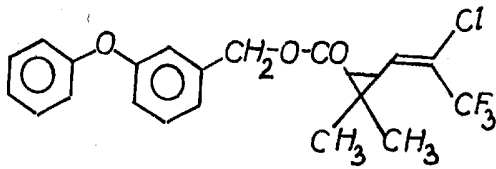
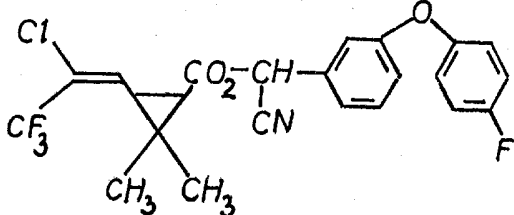
Tabulka D

LD₁₀₀ — test (*Blatta orientalis*)

účinná látka

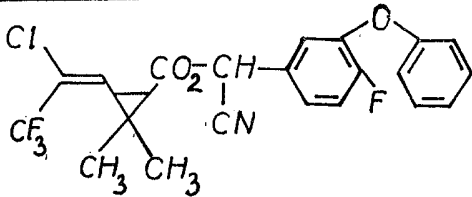
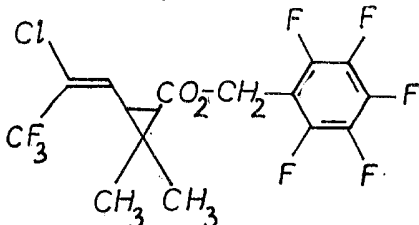
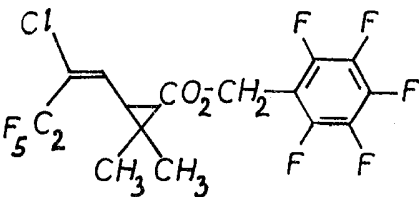
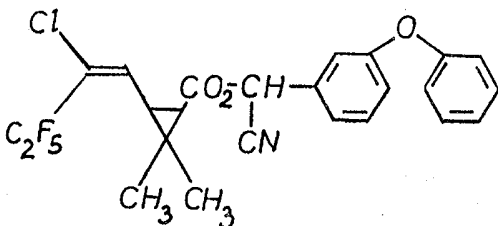
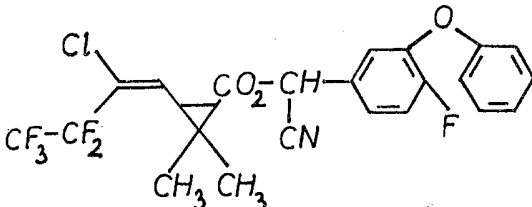
 koncentrace
účinné látky
v roztoku
v %

 mortalita
v %

	0,2	60
[známá]		
	0,02	100
	0,02	100
	0,02	100
	0,02	100

účinná látka

koncentrace
účinné látky
v roztoku
v %mortalita
v %

	0,02	100
	0,02 0,02	100
	0,2	100
	0,02	100
	0,02	100

Příklad E

LT100 — test na dvoukřídle

pokusný hmyz: komár (*Aedes aegypti*)
počet exemplářů testovaného hmyzu: 25
rozpouštědlo: aceton

2 hmotnostní díly účinné látky se rozpustí v 1000 objemových dílech rozpouštědla. Takto získaný roztok se dalším rozpouštědlem ředí na požadovanou nižší koncentraci.

2,5 ml roztoku účinné látky se odpipetuje do Petriho misky. Na dně Petriho misky je položen filtrační papír o průměru asi 9,5 cm.

Petriho miska zůstane tak dlouho otevřena, dokud se rozpouštědlo zcela neodpaří. Podle koncentrace roztoku účinné látky je množství účinné látky na 1 m² filtračního papíru různě vysoké. Potom se přidá do Petriho misky uvedený počet exemplářů testovaného hmyzu a Petriho miska se přikryje skleněným víčkem.

Stav testovaného hmyzu se průběžně kontroluje. Zjišťuje se ten čas, který je nutný ke 100% ochromení hmyzu (knock down-efekt).

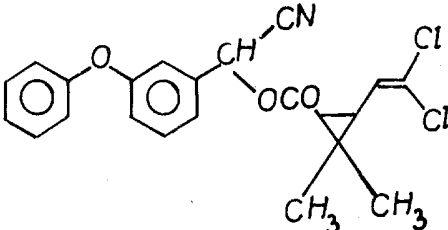
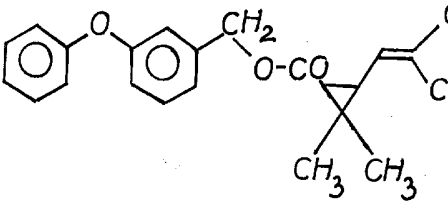
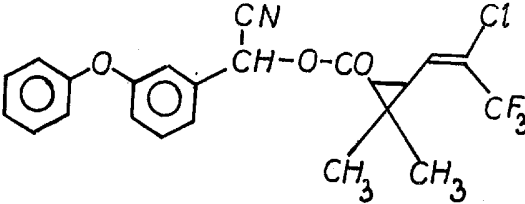
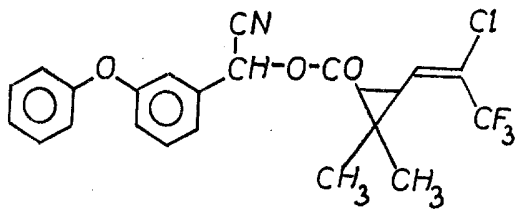
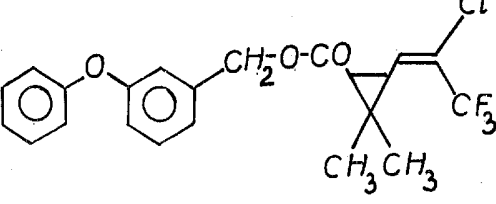
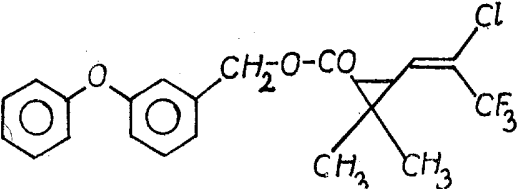
Při tomto testu vykazují například následující sloučeniny podle vynálezu vyšší účinek ve srovnání se stavem techniky:

Tabulka E

LT100 — test na dvoukřídlé

účinná látka

koncentrace
účinné látky
v roztoku v %mortalita
v %

		0,002 0,0002	120' 3 ^h = 0 %
(známá)		0,002	3 ^h = 70 %
(známá)		0,002 0,0002	60' 3 ^h = 90 %
		0,002 0,0002	60' 3 ^h = 80 %
		0,0002	3 ^h = 80 %
		0,002	60'

Příklad F

Test na předivku polní (*Plutella maculipennis*)

rozpouštědlo:

3 hmotnostní díly acetonu

emulgátor:

1 hmotnostní díl alkylarylpolyglykoetheru

K získání vhodného účinného prostředku se smísí 1 hmotnostní díl účinné látky s uvedeným množstvím rozpouštědla a uvede-

ným množstvím emulgátoru a koncentrát se zředí vodou na požadovanou koncentraci.

Listy kapusty (*Brassica oleracea*) se ošetří ponořením do účinného prostředku žádané koncentrace a obsadí se housenkami předivky polní (*Plutella maculipennis*), dokud jsou listy ještě vlhké.

Po udaném čase se určí mortalita v %. 100 % při tom znamená stav, kdy byly usmrčeny všechny housenky, 0 % pak znamená, že žádná z housenek nebyla usmrčena.

Účinné látky, koncentrace účinných látek a výsledky testu jsou uvedeny v následující tabulce F.

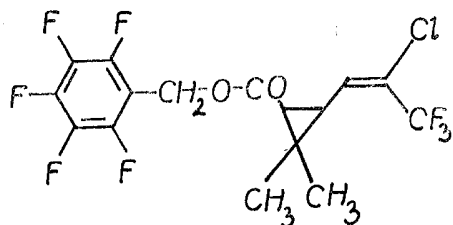
Tabulka F

Test na předivku polní (*Plutella maculipennis*)

účinná látka

koncentrace
účinné látky
v %

mortalita
v %
po 3 dnech



0,01
0,001

100
100

Příklad G

Test mezní koncentrace (hmyz žijící v půdě)

pokusný hmyz:

květilka *Phorbia antiqua* — larvy žijící v půdě

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.

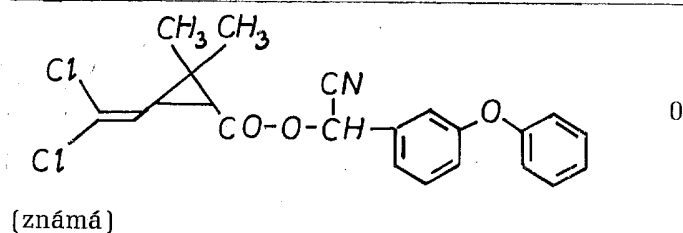
Účinný prostředek se důkladně promísí s půdou. Koncentrace účinné látky v prostředí ku nehraje prakticky žádnou roli, rozhodující je pouze množství účinné látky na jednotku objemu půdy, které se udává v ppm (mg/l). Ošetřenou půdou se naplní květináče, které se po naplnění nechají stát při teplotě místnosti. Po 24 hodinách se do ošetřené půdy přenesou pokusný hmyz a po dalších 2 až 7 dnech se stanoví procentní stupeň 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, použitá množství účinných látek a dosažené výsledky jsou uvedeny v následující tabulce G.

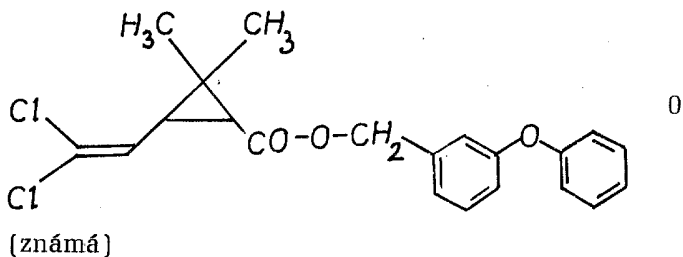
Tabulka G

Test mezní koncentrace (larvy *Phorbia antiqua* v půdě)

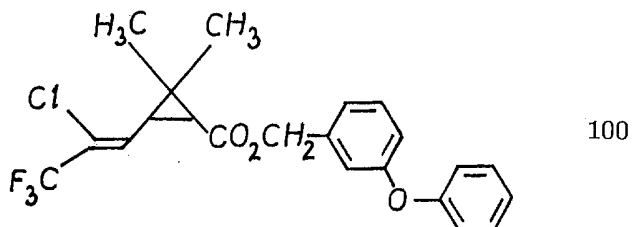
účinná látka

mortalita v % při koncentraci
účinné látky 0,1 ppm

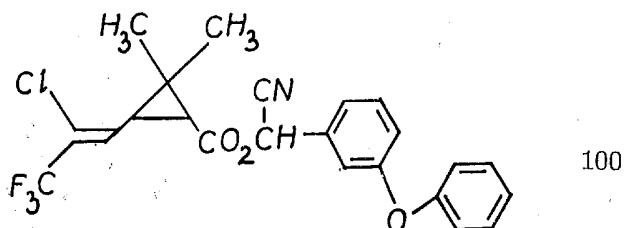
0



0

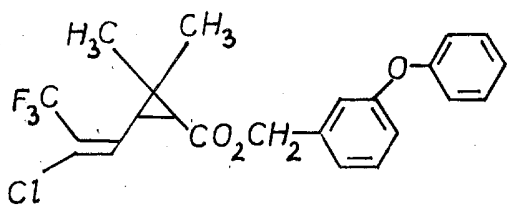


100



100

Příklad 1

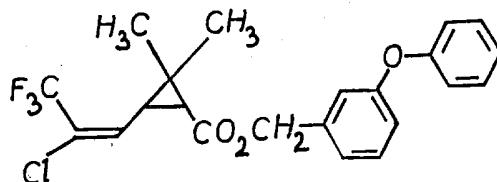


5 g chloridu trans-2,2-dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)cyklopropankarboxylové kyseliny se smísí se 100 ml toluenu a 3,85 g 3-fenoxybenzylalkoholu. Potom se při teplotě místnosti za míchání přikape 1,5 g pyridinu v 50 ml toluenu a reakční směs se míchá 4 hodiny při teplotě místnosti. Potom se k reakční směsi přidá 150 ml vody, organická fáze se oddělí a promyje se 100 ml vody. Organická fáze se vysuší síranem sodným, odfiltruje se, odstředí a při teplotě 60 °C se destiluje ve vysokém vakuu (asi 1 hodinu).

Získá se 6,1 g zbytku, který sestává z (3'-

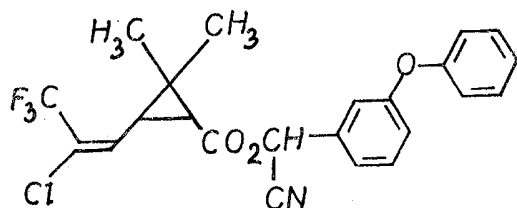
-fenoxy)benzylesteru trans-2,2-dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)cyklopropankarboxylové kyseliny. $n_D^{20} = 1,5292$.

Příklad 2



Analogickým postupem, jako je popsán v příkladu 1, se z 3,2 g chloridu cis-2,2-dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)cyklopropankarboxylové kyseliny, 2,44 g 3-fenoxybenzylalkoholu a 0,97 g pyridinu získá 3,2 g (3'-fenoxy)benzylesteru cis-2,2-dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)cyklopropankarboxylové kyseliny. $n_D^{20} = 1,5295$.

Příklad 3

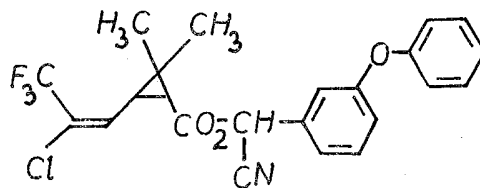


5 g chloridu trans-2,2-dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)cyclopropylkarboxylové kyseliny se smísí se 100 ml toluenu a 4,28 g kyanhydrinu 3-fenoxybenzaldehydu. Potom se přikape při teplotě místnosti za míchání 1,5 g pyridinu v 50 ml toluenu a směs se míchá 4 hodiny při teplotě místnosti. Potom se k reakční směsi přidá 150 ml vody, organická fáze se oddělí a promyje se 100 ml vody. Organická fáze se vysuší síranem sodným, zfiltruje se, odstředí a dodestiluje se ve vysokém vakuu při 60 °C (asi 1 hodina). Zbytek váží 7,2 g a sestává z [3'-fenoxy]- α -kyanbenzylesteru trans-2,2-dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-tri-

příklad

fluorpropenyl)cyclopropylkarboxylové kyseliny. $n_D^{20} = 1,5281$.

Příklad 4

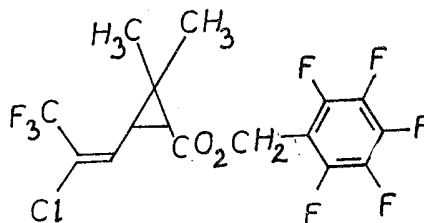


Analogickým postupem, jako je popsán v příkladu 3, se z 3,2 g chloridu cis-2,2-dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)cyclopropylkarboxylové kyseliny, 2,75 g kyanhydrinu 3-fenoxybenzaldehydu a 0,97 g pyridinu získá 4,4 g [3'-fenoxy]- α -kyanbenzylesteru cis-2,2-dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)cyclopropylkarboxylové kyseliny. $n_D^{20} = 1,5271$.

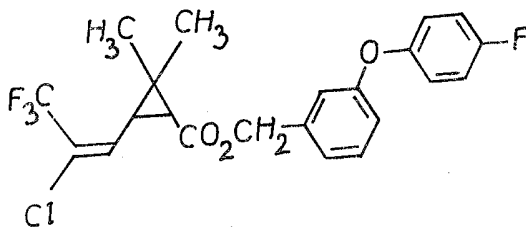
Analogickým způsobem, jako je popsán v příkladech 1 až 4, se vyrobí následující sloučeniny, přičemž se jako výchozí látky používají směsi isomerů chloridu kyseliny.

sloučenina (vzorec)

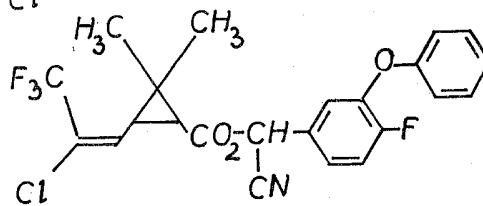
5



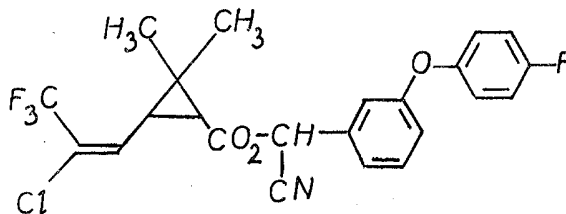
6



7

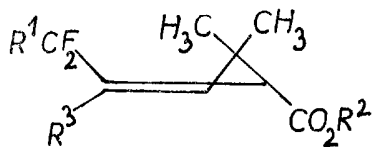


8



PŘEDMĚT VYNÁLEZU

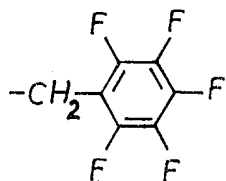
1. Insekticidní a akaricidní prostředky, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahují alespoň jeden ester fluoralkenylsubstituované cyklopropankarboxylové kyseliny obecného vzorce I,



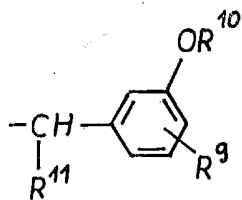
(I)

v němž znamená

R¹ fluor nebo trifluormethylovou skupinu,
R³ fluor, chlor, brom nebo zbytek R¹CF₂ a
R² skupinu vzorce



nebo



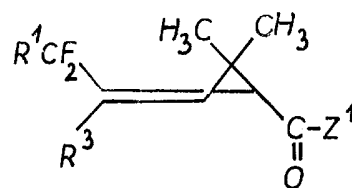
kde znamená

R¹¹ vodík nebo kyanoskupinu,

R⁹ vodík nebo halogen, zejména fluor, a

R¹⁰ popřípadě jedním nebo několika atomy halogenu, methylovými skupinami nebo methoxyskupinami substituovaný arylový, zejména fenylový zbytek.

2. Způsob výroby účinné složky podle bodu 1 obecného vzorce I, vyznačující se tím, že se na kyselinu nebo její reaktivní derivát obecného vzorce II,



(II)

v němž

R¹ a R³ mají význam uvedený v bodě 1 a
Z¹ znamená halogen, výhodně chlor, nebo hydroxyskupinu,
působí alkoholem nebo jeho reaktivním derivátem obecného vzorce III,



(III)

v němž

R² má význam uvedený v bodě 1 a

Z² znamená hydroxyskupinu, chlor nebo brom, popřípadě v přítomnosti rozpouštědel, činidel vážících kyselinu nebo/a katalyzátorů fázového přenosu.