



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 30.11.1966 (P. 148057)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.03.1977

MKP A01n 9/28

Int. Cl.²
A01N 9/28

Twórca wynalazku: _____

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

Środek owadobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek owadobójczy, zawierający jako substancję czynną co najmniej jedną pochodną kwasu dwumetylocyklopropanokarboksylowego o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 i R_2 są jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru, rodniki alkilowe, alkenylowe lub alkadienylowe, Z oznacza rodnik arylowy, alkenylowy lub karboalkoksyalkenylowy, a Y oznacza rodnik arylowy, taki jak fenyłowy, podstawiony grupami alkoksylowymi lub atomami chlorowca.

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

Znane syntetyczne środki owadobójcze, stanowiące estry kwasu chryzantemowego i kwasu pyretrowego oraz ich pochodnych, zwłaszcza alletryna, są dość kosztowne, a ich działanie przeciwko wielu owadom, na przykład takim, jak żaczka chrzanówka (*Phaedon amoraciae*) i żaczka wa-

2

rzuchówka (*Phaedon cochlaeriae*), jest słabsze od działania naturalnego pyretrum

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

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

Jako czynne składniki środków owadobójczych według wynalazku stosuje się również związki o wzorze 1, wyprowadzone od kwasu 2,2-dwumetylocyklopropanokarboksylowego podstawionego w po-

zycji 3 innymi grupami alkenyłowymi lub aryłowymi, na przykład grupę fenyłową

Związki o wzorze 1 są zasadniczo podstawionymi estrami furylometyłowymi, zawierającymi 1–3 dalszych podstawników w pierścieniu furanowym, przy czym stwierdzono, że ogólnie biorąc te związki, w których pierścień furanowy jest połączony z grupą estrową w pozycji 3, to znaczący związki 3-furylometylowe, mają silniejsze właściwości owadobójcze niż odpowiadające im związki, w których pierścień jest połączony w pozycji 2, czyli związki furfurylowe. Poza tym w związkach tych silne właściwości owadobójcze wiążą się często z obecnością podstawnika w pozycji 5 pierścienia furanowego. Niekiedy zaś grupa alkilowa, na przykład metylowa, znajdująca się w pozycji 2, wzmacnia aktywność estrów 3-furylometylowych. Korzystne jest, jeżeli grupa o wzorze CH_2Y , w którym Y ma wyżej podane znaczenie, znajduje się w związkach 3-furylometylowych w pozycji 5.

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

Szczególne cenne są te środki według wynalazku, które jako składnik czynny zawierają estry kwasu dwumetylocyklopropanokarboksylowego i alkoholi takich jak alkohol 5-p-chlorobenzyl-3-furylometylowy, i 5-p-metoksybenzyl-3-furylometylowy, a zwłaszcza te estry o wzorze 1, w którym R_1 i R_2 oznaczają atomy wodoru, a Z i Y mają wyżej podane znaczenie.

Środki według wynalazku mogą oprócz substancji czynnej o wzorze 1 zawierać inne znane substancje owadobójcze.

Badania wykazały, że środki według wynalazku są wielokrotnie skuteczniejsze od naturalnych pochodnych pyretrum i znanych syntetycznych środków owadobójczych pokrewnych estrom kwasu dwumetylocyklopropanokarboksylowego. W tabeli podano porównanie owadobójczych właściwości niektórych związków o wzorze 1 z odpowiednimi właściwościami znanych związków owadobójczych, przyjmując jako podstawę dla porównania zdolności owadobójcze alletryny jako 100.

Tabela

Badany związek	Wskaźnik toksyczności	
	Żaczka chrząnowka	Mucha domowa
Ester 5-p-chlorobenzyl-3-furylometylowy kwasu ($\pm$) cis-trans-chryzantemowego	1500	860

Badany związek	Wskaźnik toksyczności	
	Żaczka chrząnowka	Mucha domowa
Ester 5-p-metoksybenzyl-3-furylometylowy kwasu ($\pm$) cis-trans-chryzantemowego	110	380
Znane związki owadobójcze:		
Alletryna	100	100
Naturalne piretryny	1600	92
Piretryna I	3900	92
Piretryna II	1300	140
Diazynon-tiofosforan O,O-dwumetylo-O-/2-izopropyl-4-metylo-6-pyrimidynyli/	120	840
Paration-tiofosforan O,O-dwumetylo-O-p-nitrofenyli	680	1700
Ester N-ftaloimidometylowy kwasu ($\pm$) cis-trans-chryzantemowego	120	72
Ester N-/3,4,5,6-czterowodorftalimido/-metylowy kwasu ($\pm$) cis-trans-chryzantemowego	200	96

Wytwarzanie związków o wzorze ogólnym 1 jest znane z opisu patentowego nr 61416. Związki te otrzymuje się przez poddanie reakcji związków o wzorach 3 i 4, w których ugrupowania CO.P oraz Q oznaczają grupy funkcjonalne, które reagując ze sobą tworzą wiązanie estrowe. Korzystnie podaje się reakcji alkohol furfurylowy z kwasem cyklopropanokarboksylowym lub jego bezwodnikiem, zwłaszcza halogenkiem, ewentualnie w środowisku rozpuszczalnika i w obecności środka pochłaniającego chlorowcowodór, na przykład pirydyny. Można również halogenek furfurylowy traktować solą srebrną kwasu cyklopropanokarboksylowego lub solą tego kwasu z trójetyloaminą. W wyniku tych reakcji otrzymuje się produkt bardzo czysty.

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

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

Środki według wynalazku mogą zawierać dodatkowe substancje działające synergicznie, na przykład butoksypiperonyl lub inne. Środki te stosuje się do zwalczania owadów w gospodarstwach do-

6

13

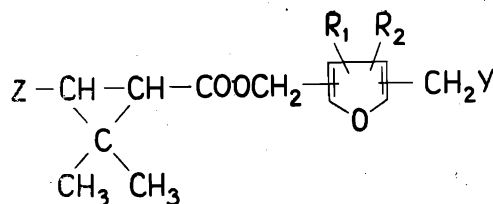
10

15

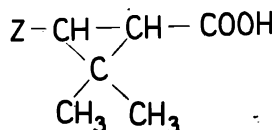
28

Zastrzeżenie patentowe

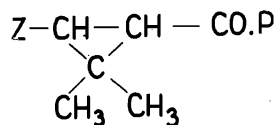
Środek owadobójczy, znamienny tym, że jako substancję czynną zawiera co najmniej jedną pochodną kwasu dwumetylocyklopropanokarboksylo-
wego o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 i R_2 są jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru, rodniki alkilowe, alkenylowe lub alkadienylowe, Z oznacza rodnik aryłowy, alkenylowy lub karboalkoksyalkenylowy, a Y oznacza rodnik aryłowy, taki jak fenylowy, podstawiony grupami alkoksylowymi lub atomami chlorowca.



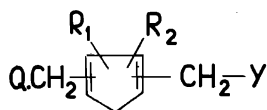
Wzrost 1



Wzor 2



Wzor 3



Wzór 4