



Opis patentowy
przedrukowano ze względu
na zauważone błędy

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.03.70 (P. 139670)

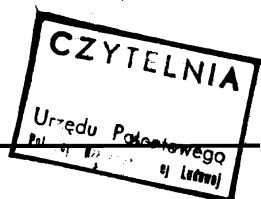
Pierwszeństwo: 12.04.69 Japonia

Zgłoszenie ogłoszono: 25.05.73

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1978

MKP A01n 9/02
A01n 9/20
A01n 9/24

Int. Cl.² A01N 9/02
A01N 9/20
A01N 9/24



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Sumitomo Chemical Company Ltd. Osaka
(Japonia)

Środek owadobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek owadobójczy zawierający jako składnik czynny znane substancje owadobójcze typu estrów kwasu cyklopropanokarboksyłowego i/lub typu karbaminianów albo ich mieszaniny i jako czynnik o działaniu synergetycznym, co najmniej jedną nową pochodną dwufenylometanu o wzorze 1, w którym R_1 oznacza grupy $-\text{OR}$, $-\text{COOR}$ lub $-\text{CH}_2\text{OR}$, w których R oznacza rodnik propargilowy lub alilowy, R_2 i R_3 oznaczają atom wodoru, atom chlorowca, rodniki alkilowy lub metylenodwuoksy, podstawione przy dwu sąsiednich atomach węgla w pierścieniu benzenowym, w przypadku gdy R oznacza rodnik propargilowy, R_4 oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy, grupy $-\text{OR}'$, $-\text{COOR}'$, $-\text{CH}_2\text{OR}'$ lub grupę o wzorze 2, w których to wzorach R' oznacza rodnik propargilowy, alilowy lub alkilowy, a R'' oznacza rodnik alkilowy lub atom chlorowca, zaś w przypadku gdy R oznacza rodnik alilowy, R_4 oznacza grupy $-\text{OR}''$, $-\text{COOR}''$ lub $-\text{CH}_2\text{OR}''$, w których R'' oznacza rodnik alilowy lub alkilowy, m i n są liczbami całkowitymi 1—5 i w przypadku gdy m i/lub n są równe 2 lub większe, R_2 i/lub R_3 mogą być identyczne lub różne.

Termin „rodnik alkilowy” i „alkoksyłowy” oznaczają proste lub rozgałęzione łańcuchy alkilowe i alkoksyłowe o 1—4 atomach węgla.

Same związki o wzorze 1 posiadają słabe własności owadobójcze, niemniej jednak w znacznym stopniu podnoszą efektywność znanych środków

2

owadobójczych, takich jak cyklopropanokarboksyłany i/lub karbaminiany albo mieszaniny dwóch lub więcej tych środków, gdy dodaje się je w ilości wagowej 0,5—50-krotnej wymienionych środków owadobójczych. Ponadto nowe związki są stosunkowo niedrogie i wykazują niską toksyczność dla ssaków, co pozwala na ich korzystne zastosowanie również do podniesienia bezpieczeństwa środków owadobójczych.

Najbardziej korzystną ilość dodawanych związków o wzorze 1 określa się w zależności od celu dodawania i rodzaju środka owadobójczego. Ilość ta zależy od wymaganego stopnia wzmocnienia działania owadobójczego i stosunku kosztu związku dodawanego do kosztu środka owadobójczego.

Pochodne dwufenylometanu o wzorze 1 są związkami nowymi, wytworzonymi po raz pierwszy sposobem poniżej opisanym, z dużą wydajnością i przy niskich kosztach.

Związki o wzorze 1 wytwarza się w reakcji związku o wzorze 3, w którym R_2 , R_3 , m i n mają znaczenie podane przy omawianiu wzoru 1, R_4 oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy, grupę hydroksylową, karboksylową, hydroksymetylową, grupę $-\text{OR}'$, $-\text{COOR}'$, $-\text{CH}_2\text{OR}'$ lub grupę o wzorze 2, w których R' i R'' mają wyżej podane znaczenie, Y oznacza grupę hydroksylową, karboksylową, hydroksymetylową, atom chlorowca, alkoksycarbonyl lub halogenek acylu, lub jego bezwodnika kwasowego ze związkiem o wzorze R_4X , w którym R_4

oznacza rodnik propargilowy, allilowy lub alkilowy a X oznacza atom chlorowca lub grupę hydroksylową.

Reakcję powyższą w szczegółach prowadzi się następująco:

W przypadku gdy w związku o wzorze 3 Y lub Y i R₆ oznaczają grupę karboksylową, związek ten poddaje się reakcji z alkoholem o wzorze R₆OH, w którym R₆ ma wyżej podane znaczenie, korzystnie w obecności środka odwadniającego takiego jak kwas siarkowy, kwas chlorowodorowy i kwas p-toluenosulfonowy i korzystnie w rozpuszczalniku.

Związek o wzorze 3, w którym Y lub Y i R₆ oznaczają grupę karboksylową można również poddać reakcji z halogenkiem o wzorze R₆Hal, w którym R₆ ma wyżej podane znaczenie, a Hal oznacza atom chlorowca. Tę reakcję korzystnie prowadzi się w środowisku obojętnego rozpuszczalnika, w obecności zasadowych środków kondensujących, takich jak trzeciorzędowe zasady organiczne, wodorotlenki lub węglany metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych. W przypadku prowadzenia reakcji w obecności trzeciorzędowej zasady organicznej jako środka konkondensującego, można poddać reakcji zasadę ze związkiem o wzorze 3, względnie najpierw z halogenkiem, lecz najkorzystniej poddaje się reakcji wszystkie trzy reagenty jednocześnie. W przypadku stosowania wodorotlenków lub węglanów wymienionych wyżej, korzystnie jest poddać je najpierw reakcji ze związkiem o wzorze 3.

Związki o wzorze 3, w którym Y oznacza halogenek acylu poddaje się reakcji z alkoholem o wzorze R₆OH, w którym R₆ ma wyżej podane znaczenie, korzystnie w rozpuszczalniku, w obecności środków wiążących chlorowcowodór, takich jak trzeciorzędowa zasada organiczna i węglany metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych, w stosunkowo niskiej temperaturze.

Bezwodniki kwasowe związków o wzorze 3 poddaje się reakcji z alkoholem o wzorze R₆OH, w którym R₆ ma wyżej podane znaczenie, korzystnie w obojętnym rozpuszczalniku, stosując ogrzewanie.

Związki o wzorze 3, w którym Y lub Y i R₆ oznaczają grupę alkoksycarbonylową poddaje się reakcji z alkoholem o wzorze R₆OH, w którym R₆ ma wyżej podane znaczenie, korzystnie w obecności katalizatora estryfikacji i alkoholu sodu.

Związki o wzorze 3, w którym Y lub Y i R₆ oznaczają grupę hydroksylową lub hydroksymetylową przeprowadza się w sól metalu alkalicznego i następnie poddaje reakcji z halogenkiem o wzorze R₆Hal, w którym R₆ i Hal mają wyżej podane znaczenie w środowisku obojętnego rozpuszczalnika, w temperaturze pokojowej lub wyższej.

Związki o wzorze 3, w którym Y lub Y i R₆ oznaczają grupę hydroksylową lub hydroksymetylową poddaje się reakcji z alkoholem o wzorze R-OH, w którym R₆ ma wyżej podane znaczenie, korzystnie w obecności katalizatora takiego jak kwas siarkowy i kwas p-toluenosulfonowy.

Wśród związków wyjściowych o wzorze 3 niektóre są związkami nowymi. Te nowe związki przedstawia wzór 4, w którym R₇ oznacza grupę hydroksylową, atom chlorowca, rodnik alkiloksylo-

alliloksylowy, R₈ oznacza rodnik propargiloksylowy w przypadku gdy R₇ oznacza grupę hydroksylową lub atom chlorowca, lub R₈ oznacza atom chlorowca w przypadku gdy R₇ oznacza rodnik alkiloksylowy lub alliloksylowy, zaś R₂, R₃, m i n mają wyżej podane znaczenie.

Związki o wzorze 4 można łatwo i z wysoką wydajnością otrzymać następującymi sposobami:

Związki, w których R₈ oznacza rodnik propargiloksylowy otrzymuje się poddając reakcji związek o wzorze 5, w którym R₇ oznacza grupę hydroksylową lub atom chlorowca, a R₂, R₃, m i n mają wyżej podane znaczenie lub jego halogenku kwasowego z alkoholem propargilowym lub halogenkiem propargilowym, jeśli to požądane w obecności zasadowego środka kondensującego lub środka wiążącego chlorowcowodór, lub poddając reakcji związek o wzorze 6, w którym R₂, R₃, m i n mają wyżej podane znaczenie ze środkiem chlorowcującym takim jak trójbromek fosforu.

Związki o wzorze 4, w którym R₈ oznacza atom chlorowca, otrzymuje się poddając reakcji związek o wzorze 7, w którym R₁₀ oznacza rodnik alkiloksylowy lub alliloksylowy, a R₂, R₃, m i n mają wyżej podane znaczenie, ze środkiem chlorowcującym, stosując znane metody postępowania.

Pochodne dwufenylometanu o wzorze 1 są związkami nowymi. Test biologiczny wskazuje, że te nowe związki posiadają silne działanie synergetyczne na środki owadobójcze typu estru kwasu cyklopropanokarboksylowego i karbaminianu, o wiele silniejsze niż działanie synergetyczne butanolanu piperonylu dostępnego dotychczas w handlu. Ponadto związki te, w porównaniu z butanolanem piperonylu, wykazują kompletny brak nieprzyjemnego zapachu.

Spośród związków o wzorze 1 następujące są przykładami związków o wyżej wymienionych właściwościach:

Pochodne alkiloksylowe, alliloksylowe i propargiloksylowe dwufenylopropargiloksymetanu oraz ich pochodne, w których rodniki fenylowe są podstawione przynajmniej jednym z podstawników takich jak rodnik alkilowy, atom chlorowca, i rodnik metylenodwuoksy przy dwu sąsiednich atomach węgla w pierścieniu benzenowym.

Pochodne 1-alkiloksylowe, 1-alliloksylowe i 1-propargiloksylowe, 1,1-dwufenylo-2-propargiloksylostanu oraz ich pochodne, w których rodniki fenylowe są podstawione przynajmniej jednym z podstawników takich jak rodnik alkilowy, metylenodwuoksy i atom chlorowca przy dwu sąsiednich atomach węgla w pierścieniu benzenowym.

Pochodne 3-alkiloksylowe, 3-alliloksylowe i 3-propargiloksylowe 2,2-dwufenylo-1-propargiloksypropanu oraz ich pochodne, w których rodniki fenylowe są podstawione przynajmniej jednym z podstawników takich jak rodnik alkilowy, metylenodwuoksy i atom chlorowca przy dwu sąsiednich atomach węgla w pierścieniu benzenowym.

Pochodne α-alkiloksylowe, α-alliloksylowe i α-propargiloksylowe dwufenylooctanu propargilu i ich pochodne, w których rodniki fenylowe są podstawione przynajmniej jednym z podstawników takich jak rodnik alkilowy, metylenodwuoksy

i atom chlorowca przy dwu sąsiednich atomach węgla w pierścieniu benzenowym.

Pochodne β -alkiloksyłowe, β -alliloksyłowe i β -propargiloksyłowe α,α -dwufenylopropionianu propargilu oraz ich pochodne, w których rodniki fenyłowe są podstawione przynajmniej jednym z podstawników takich jak rodnik alkilowy, metylenodwuoksy i atom chlorowca przy dwu sąsiednich atomach węgla w pierścieniu benzenowym.

Estry dwupropargilowe, propargiloalkilowe i propargiloallilowe kwasu dwufenylomalonowego oraz ich pochodne, w których rodniki fenyłowe są podstawione przynajmniej jednym z podstawników takich jak rodnik alkilowy, metylenodwuoksy i atom chlorowca przy dwu sąsiednich atomach węgla w pierścieniu benzenowym.

Pochodne 1-alkilowe, 1,1-dwufenylo-1-propargiloksymetanu oraz ich pochodne, w których rodniki fenyłowe są podstawione przynajmniej jednym z podstawników takich jak rodnik alkilowy, metylenodwuoksy i atom chlorowca przy dwu sąsiednich atomach węgla w pierścieniu benzenowym.

Pochodne α -alkiloksyłowe, α -alliloksyłowe i α -propargiloksyłowe dwufebylooctanu allilu oraz ich pochodne, w których rodniki fenyłowe są podstawione przynajmniej jednym z podstawników takich jak rodniki alkilowy, metylenodwuoksy i atom chlorowca przy dwu sąsiednich atomach węgla w pierścieniu benzenowym.

Pochodne β -alkiloksyłowe, β -alliloksyłowe i β -propargiloksyłowe, α,α -dwufenylopropionianu allilu oraz ich pochodne, w których rodniki fenyłowe są podstawione przynajmniej jednym z podstawników takich jak rodnik alkilowy, metylenodwuoksy i atom chlorowca przy dwu sąsiednich atomach węgla w pierścieniu benzenowym.

2,2-dwufenylo-1-propargiloksyetan, jego pochodne 2-alkilowe oraz ich pochodne, w których rodniki fenyłowe są podstawione przynajmniej jednym z podstawników takich jak rodnik alkilowy, metylenodwuoksy i atom chlorowca przy dwu sąsiednich atomach węgla w pierścieniu benzenowym.

Dwufenylooctan propargilu, jego pochodne α -alkilowe i α -fenyłowe oraz ich pochodne, w których rodniki fenyłowe są podstawione przynajmniej jednym z podstawników takich jak rodnik alkilowy, metylenodwuoksy i atom chlorowca przy dwu sąsiednich atomach węgla w pierścieniu benzenowym.

Pochodne alkiloksyłowe i alliloksyłowe dwufenyloalliloksymetanu oraz ich pochodne, w których rodniki fenyłowe są podstawione przynajmniej jednym z podstawników takich jak rodnik alkilowy, metylenodwuoksy i atom chlorowca przy dwu sąsiednich atomach węgla w pierścieniu benzenowym.

Pochodne 2-alkiloksyłowe i 2-alliloksyłowe 2,2-dwufenylo-1-alliloksyetanu oraz ich pochodne, w których rodniki fenyłowe są podstawione przynajmniej jednym z podstawników takich jak rodnik alkilowy, metylenodwuoksy i atom chlorowca przy dwu sąsiednich atomach węgla w pierścieniu benzenowym.

Pochodne 3-alkiloksyłowe i 3-alliloksyłowe 2,2-dwufenylo-1-alliloksypropanu oraz ich pochodne, w których rodniki fenyłowe są podstawione przy-

najmniej jednym z podstawników takich jak rodnik alkilowy, metylenodwuoksy i atom chlorowca przy dwu sąsiednich atomach węgla w pierścieniu benzenowym.

Pochodne α -alliloksyłowe i α -propargiloksyłowe dwufenylooctanu allilu oraz ich pochodne, w których rodniki fenyłowe są podstawione przynajmniej jednym z podstawników takich jak rodnik alkilowy, metylenodwuoksy i atom chlorowca przy dwu sąsiednich atomach węgla w pierścieniu benzenowym.

Pochodne β -alliloksyłowe i β -propargiloksyłowe α,α -dwufenylooctanu alkilu oraz ich pochodne, w których rodniki fenyłowe są podstawione przynajmniej jednym z podstawników takich jak rodnik alkilowy, metylenodwuoksy i atom chlorowca przy dwu sąsiednich atomach węgla w pierścieniu benzenowym.

Estry alliloalkilowe i dwuallilowe kwasu dwufenylomalonowego oraz ich pochodne, w których rodniki fenyłowe są podstawione przynajmniej jednym z podstawników takich jak rodnik alkilowy, metylenodwuoksy i atom chlorowca przy dwu sąsiednich atomach węgla w pierścieniu benzenowym.

Struktury chemiczne i własności fizyczne typowych związków o wzorze 1, bez ograniczenia ich zakresu, są następujące:

Nr związku

1. α -fenylo- α -propargiloksyfenylooctan propargilu, wzór 8, n_{D}^{21} 1,5660
2. α -fenylo- α -propargiloksyfenylooctan metylu, wzór 9, temperatura topnienia 59–60°C
3. Dwufenylooctan propargilu, wzór 10, n_{D}^{24} 1,5676
4. α -p-tolilofenylooctan propargilu, wzór 11, n_{D}^{21} 1,5641
5. 1,1-dwufenylo-1-propargiloksyentan, wzór 12, n_{D}^{19} 1,5742
6. Eter dwufenylo-metylowo-propargilowy, wzór 13, n_{D}^{25} 1,5791
7. 2,2-dwufenylo-1-propargiloksyetan, wzór 14, n_{D}^{25} 1,5785
8. 1,1-dwufenylo-1-2-dwupropargiloksyetan, wzór 15, temperatura topnienia 48,5–49,5°C
9. α,α -dwufenylo- α -propargiloksypropionian propargilu, wzór 16, n_{D}^{21} 1,5696
10. α -fenylo- α -metoksyfenylooctan-propargilu, wzór 17, temperatura topnienia 56–59°C
11. Dwufenylo-malonian propargilu, wzór 18, n_{D}^{25} 1,5663
12. 2,2-dwufenylo-1,3-dwupropargiloksypropan, wzór 19, n_{D}^{25} 1,5672
13. α -fenylo- α -metoksyfenylooctan allilu, wzór 20, n_{D}^{25} 1,5537
14. 2,2-dwufenylo-2-metoksy-1-propargiloksyetan, wzór 21, n_{D}^{25} 1,5681
15. 2,2-dwufenylo-2-metoksy-1-alliloksyetan, wzór 22, n_{D}^{25} 1,5671

Wiadomo, że sezamina i pokrewne związki znajdujące się w oleju sezamowym wzmagają działanie owadobójcze środków typu piretroidu. Związki te stosowane same wykazują słabe działanie owadobójcze, lecz stwierdzono, że w dużym stopniu wzmagają efektywność środka owadobójczego typu piretroidu kiedy zmieszają się z tym środkiem w odpowiedniej proporcji. To wzmocnienie działania nazwano ogólnie efektem synergetycznym.

Ponieważ sezamina i pokrewne związki posiadają w cząsteczce grupę metylenodwuoksyfenylołą, zsynetyzowano wiele związków, posiadających tę grupę w cząsteczce. Jako związek wywołujący efekt synergetyczny piretryn stosuje się obecnie powszechnie α -[2-(2-butoksyetoksy) etoksy]-4,5-metylenodwuoksy-2-propylotoluen (w dalszym ciągu zwany butanolanem piperonylu), 1,2-metylenodwuoksy-4-[2-(oktylosulfinylo) propylo]-benzen (w dalszym ciągu zwany sulfotlenkiem, 4-(3,4-metylenodwuoksyfenylo)-5-metylo-1,3-dioksan (w dalszym ciągu zwany safroksem), itd. W handlu znajdują się również inne rodzaje związków o działaniu synergetycznym np. 2,3-dwukarboksylimid bezwodnika kwasu N-(2-etyloheksylo)-dwucyklo-[2,2,1]-hepto-5-eno-ftalowego (nazwa handlowa MGK-264, McLaughlin Gormley King Co.), itd. Najczęściej stosowany butanolan piperonylu wykazuje wybitny efekt synergetyczny dla naturalnych piretryn, jednakże efekt ten dla alletryny jest nieco niższy. MGK-264 zachowuje się odwrotnie niż butanolan piperonylu. Tak więc wszystkie znane związki o działaniu synergetycznym posiadają zarówno korzystne jak i niekorzystne właściwości.

Pochodne dwufenylometanu, o wzorze 1 wykazują wybitny efekt synergetyczny zarówno dla naturalnych piretryn, jak również dla alletryny, a efekt ten dla alletryny jest dużo większy niż butanolanu piperonylu. Związki te wykazują również wybitny efekt synergetyczny dla innych środków owadobójczych typu estru kwasu cyklopropanokarboksylowego. Ponadto związki te wywołują efekt synergetyczny u środków owadobójczych typu karbaminianu, takich jak N-metylokarbaminian 1-naftyli (w dalszym ciągu opisu zwany karbarylem) taki jak zazwyczaj w połączeniu z innymi znanymi związkami o działaniu synergetycznym dla środków owadobójczych typu piretroidu, np. butanolanem piperonylu.

Opisane niżej doświadczenie ilustruje działanie synergetyczne związków o wzorze 1 w odniesieniu do środków owadobójczych typu estru kwasu cyklopropanokarboksylowego i typu karbaminianu.

Do badań biologicznych przygotowano acetonowe roztwory naturalnych piretryn, alletryny, N-(chryzantemoksymetylo)-3,4,5,6-czterowodoroftalimidu (dalej zwanego ftaltryną) i karbarylu, każdego oddzielnie lub każdego z dodatkiem 5-krotnie większej ilości (wagowo) butanolanu piperonylu lub związków Nr 1-15. Aktywność owadobójczą badano przez wkrapianie w ciągu minuty roztworu z mikrostrzykawką na płytkę grzbietową (notum) muchy domowej (*Musca domestica*). 50% śmiertelne dawki (LD_{50}) po upływie 24 godzin zestawiono w tablicy 1.

Tablica 1

Srodek owadobójczy	Związek o działaniu synergetycznym	LD_{50} (γ mucha)	Względne wzmocnienie aktywności owadobójczej
1	2	3	4
Ftaltryna	—	0,49	1,0
Ftaltryna	Butanolan piperonylu	0,115	4,3
Ftaltryna	Związek (1)	0,038	13,2
Ftaltryna	Związek (2)	0,065	7,5
Ftaltryna	Związek (3)	0,09	5,5
Ftaltryna	Związek (4)	0,10	4,9
Ftaltryna	Związek (5)	0,10	4,9
Ftaltryna	Związek (6)	0,11	4,5
Ftaltryna	Związek (7)	0,095	5,2
Ftaltryna	Związek (8)	0,06	8,2
Ftaltryna	Związek (9)	0,05	9,8
Ftaltryna	Związek (10)	0,030	16,3
Ftaltryna	Związek (11)	0,034	14,4
Ftaltryna	Związek (12)	0,044	11,1
Ftaltryna	Związek (13)	0,104	4,7
Ftaltryna	Związek (14)	0,042	11,7
Ftaltryna	Związek (15)	0,091	5,4
Naturalne piretryny	—	0,35	1,0
Naturalne piretryny	Butanolan piperonylu	0,07	5,0
Naturalne piretryny	Związek (1)	0,06	5,8
Naturalne piretryny	Związek (2)	0,08	4,4
Naturalne piretryny	Związek (9)	0,05	7,0
Naturalne piretryny	Związek (10)	0,043	9,1
Alletryna	—	0,54	1,0
Alletryna	Butanolan piperonylu	0,17	3,2
Alletryna	Związek (1)	0,065	8,3
Alletryna	Związek (6)	0,11	4,9
Alletryna	Związek (7)	0,12	4,5
Alletryna	Związek (8)	0,09	6,0
Alletryna	Związek (10)	0,061	8,9
Karbaryl	—	>5	1,0
Karbaryl	Butanolan piperonylu	0,21	>23,8
Karbaryl	Związek (1)	0,14	>32,1
Karbaryl	Związek (8)	0,17	>29,4
Karbaryl	Związek (10)	0,10	>50
Karbaryl	Związek (13)	0,20	>25
—	Związek (1)	>2	—
—	Związek (2)	>2	—
—	Związek (3)	>2	—
—	Związek (4)	>2	—
—	Związek (5)	>2	—

1	2	3	4
—	Związek (6)	>2	—
—	Związek (7)	>2	—
—	Związek (8)	>2	—
—	Związek (9)	>2	—
—	Związek (10)	>2	—
—	Związek (11)	>2	—
—	Związek (12)	>2	—
—	Związek (13)	>2	—
—	Związek (14)	>2	—
—	Związek (15)	>2	—

Jako przykłady środków owadobójczych typu estru kwasu cyklopropanokarboksylowego i karbaminianu, których działanie wzmagają pochodne dwufenylometanu o wzorze 1, można wymienić następujące związki, jednakże bez ograniczenia tych środków: naturalne piretryny, alletryna, ftaltryna (chryzantemian 3,4,5,6-czterowodoroftalimidometylo), 2,2,3,3-czterometylocyklopropano-1-karboksylan 3', 4'; 5', 6'-czterowodoroftalimidometylo, N-(chryzantemoksymetylo)-ftalimid, N-(chryzantemoksymetylo)-jednotioftalimid, N-(chryzantemoksymetylo)-dwumetylomaleimid, 6-chryzantezoksymetylotetralina, 3-allylo-2'-metylo-4'-keto-2'-cyklopentylo-2,2,3,3-czterometylocyklopropano-1-karboksylan, 3-benzylo-3-furylometylochryzantemian (zwany dalej „Chryzronem” — zarejestrowany znak towarowy, Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 5'-benzylo-3'-furylometylo-2,2,3,3-czterometylocyklopropano-1-karboksylan i inne podstawione estry furfurylowe kwasu cyklopropanokarboksylowego, 5'-benzylo-2'-tenylo-2,2,3,3-czterometylocyklopropano-1-karboksylan, 5-benzylo-2'-tenylochryzantemian, diametryna, 3-fenoksybenzylochryzantemian, 3'-fenoksybenzylo-2,2,3,3-czterometylocyklopropano-1-karboksylan, 3-benzylobenzylochryzantemian, 3'-benzylobenzylo-2,2,3,3-czterometylocyklopropano-1-karboksylan i inne podstawione estry benzytowe kwasu cyklopropanokarboksylowego, karbaryl, 3,4-dwumetylofenylo-N-metylokarbaminian (zwany dalej „Meobalem”, zarejestrowany znak towarowy, Sumitomo Chemical Company, Ltd.), 3,5-dwumetylofenylo-N-metylokarbaminian (zwany dalej Cosbanem), II-rzęd.-butylefenylo-N-metylokarbaminian (zwany dalej Bassa).

Kompozycje zawierające jeden lub więcej środków owadobójczych typu estru kwasu cyklopropanokarboksylowego i karbaminianu i dodatkowo jedną lub więcej pochodnych dwufenylometanu o wzorze 1 w ilości 0,5—50-krotnej (wagowo) wymienionych środków są zwłaszcza efektywne w zwalczaniu szkodników sanitarnych takich jak muchy domowe, moskity, karaluchy, szkodniki ryżu takie jak dziurkujące łodygi ryżowe, skoczkwate, szkodniki drzew owocowych i warzyw, takie jak larwy szkodników kapusty, szkodniki niektórych roślin uprawianych w Ameryce i Azji (Cirphis), taniś krzyżowiaczek, gąsienice motyli rolnic, itd.; pasożytnicze roztocze; szkodniki spiżarniane, takie jak wolek ryżowy, mklik daktylowiec itd. Kompozycje te są również efektywne w zwalczaniu innych szkodników rolnych, sanitarnych, leśnych i ogrodniczych.

W celu wytworzenia środków owadobójczych

według wynalazku, znane środki owadobójcze typu estru kwasu cyklopropanokarboksylowego i karbaminianu razem z nowymi pochodnymi dwufenylometanu o działaniu synergetycznym łączy się z dodatkami do wytwarzania postaci środków owadobójczych, takich jak oleje do rozpylania, koncentraty emulsyjne, proszki zwilżalne, pyły, granulki, aerozole, spirale przeciwkomarowe, środki do odymiania, pyły zawierające przynęty, preparaty stałe i inne. W niektórych przypadkach substancje biologicznie czynne korzystnie jest rozpuszczać w odpowiednich rozpuszczalnikach, takich jak ksylen, metylnaftalen, aceton, trójchloroetan itd.

Do specjalnych zastosowań aktywność wymienionych środków można zwiększyć przez równoczesne połączenie z butanolanem piperonylu, sulfotlenkiem, sufroksanem, MGK-264 i innymi znanymi związkami o działaniu synergetycznym.

Środki te można również łączyć z innymi substancjami takimi jak związki chloroorganiczne lub fosforoorganiczne o działaniu owado-, grzybo-, roztoczo- i chwastobójczym, nawozami i innymi środkami chemicznymi stosowanymi w rolnictwie.

Następujące przykłady ilustrują sposoby wytwarzania środków według wynalazku, nie ograniczając ich zakresu. W przykładach podane części dotyczą wartości wagowych.

Przykład I. Mieszaninę 0,05 części ftaltryny i 0,25 części któregośkolwiek ze związków Nr 1, 2, 3, 8, 9, 10 i 11 rozpuszcza się w 2 częściach ksylenu i dodaje się dezodoryzowanej nafty w ilości uzupełniającej do 100 części w celu otrzymania oleju do rozpylania.

Przykład II. Mieszaninę 0,1 części N-(chryzantemoksymetylo)-dwumetylomaleinoimidu, 0,3 części związku Nr 4 i 0,2 części butanolanu piperonylu rozpuszcza się w 5 częściach ksylenu i dodaje się dezodoryzowanej nafty w ilości uzupełniającej do 100 części w celu otrzymania oleju do rozpylania.

Przykład III. Mieszaninę 0,1 części alletryny i 0,5 części któregośkolwiek ze związków Nr 1, 2, 5, 6, i 10 rozpuszcza się w 2 częściach ksylenu i dodaje się dezodoryzowanej nafty w ilości uzupełniającej do 100 części w celu otrzymania oleju do rozpylania.

Przykład IV. Mieszaninę 0,05 części chryzronu i 0,25 części któregośkolwiek ze związków Nr 1, 2, 7, 8, 9, 10, 11 i 13 rozpuszcza się w 2 częściach ksylenu i dodaje się dezodoryzowanej nafty w ilości uzupełniającej do 100 części w celu otrzymania oleju do rozpylania.

Przykład V. Mieszaninę 0,035 części ftaltryny, 0,015 części Chryzronu i 0,15 części związku Nr 1 rozpuszcza się w 2 częściach ksylenu i dodaje się dezodoryzowanej nafty w ilości uzupełniającej do 100 części w celu otrzymania oleju do rozpylania.

Przykład VI. 1,5 części ekstraktu perskiego (zawierającego 20% piretrynu), 1,5 części związku Nr 1, 1 część DDT, 5 części ksylenu i 6 części dezodoryzowanej nafty miesza się, i umieszcza w aerozolowym zbiorniku z zaworem wylotowym. Po zamontowaniu zaworu do zbiornika wprowadza się przez ten zawór 85 części środka rozprowadzającego (skroplony gaz ziemny) pod ciśnieniem w celu otrzymania aerozolu.

Przykład VII. 0,35 części ftaltriny, 0,05 części Chryzronu, 1 część związku Nr 2, 6, 6 części ksylenu i 7 części dezodoryzowanej nafty miesza się i umieszcza w aerolowym zbiorniku z zaworem wylotowym. Po zamontowaniu zaworu do zbiornika wprowadza się przez ten zawór 85 części środka rozprzeczającego (skroplony gaz ziemny) pod ciśnieniem w celu otrzymania aerolu.

Przykład VIII. 12,5 części dezodoryzowanej nafty i 1 część emulgatora „Atmos — 300” (zarejestrowany znak towarowy, Atlas Chemical Industries, Inc.) dodaje się do mieszaniny 0,3 części ftaltriny, 0,2 części chryzantemianu 3-fenoksybenzylu, 0,5 części butanolanu piperonydu i 0,5 części związku Nr 1. Otrzymałą mieszaninę emulguje się w 50 częściach oczyszczonej wody i emulsję umieszcza się w aerolowym zbiorniku razem z 35 częściami mieszaniny (3:1) dezodoryzowanego butanu i dezodoryzowanego propanu. Otrzymuje się wodny aerol.

Przykład IX. Roztwór 0,3 części ftaltriny i 1,5 części któregośkolwiek ze związków Nr 1, 2, 8, 10, 12, 14 i 15 w 20 częściach acetonu dodaje się do 98,2 części ziemi okrzemkowej (nr sita 300) i dokładnie miesza przez rozcieranie w moździerz. Następnie odparowuje się aceton i uzyskuje się preparat w postaci pyłu.

Przykład X. Mieszaninę 1 części Meobalu i 3 części któregośkolwiek ze związków Nr 1, 3, 6, 7 i 10 rozpuszcza się w 20 częściach acetonu. Do roztworu dodaje się 96 części talku (sito nr 200) i dokładnie miesza przez rozcieranie w moździerz. Po odparowaniu acetonu otrzymuje się preparat w postaci pyłu.

Przykład XI. Mieszaninę 1 części Bassa i 2 części każdego ze związków Nr 8, 9, 11 i 14 rozpuszcza się w 20 częściach acetonu. Do każdego z roztworów dodaje się 97 części talku (sito nr 200) i dokładnie miesza przez rozcieranie w moździerz. Po odparowaniu acetonu otrzymuje się preparat w postaci pyłu.

Przykład XII. 5 części ftaltriny, 20 części związku Nr 1, 15 części „Sorpól SM-200” (zarejestrowany znak towarowy dla środka emulsyjnego produkcji Toho Chemical Co.) i 60 części ksylenu miesza się razem dokładnie w celu otrzymania koncentratu emulsyjnego.

Przykład XIII. 5 części alletriny, 25 części związku Nr 4, 15 części „Sorpól SM-200” i 55 części ksylenu dokładnie miesza się w celu otrzymania koncentratu emulsyjnego.

Przykład XIV. 5 części Chryzronu, 25 części związku Nr 2, 15 części „Sorpól SM-200” i 55 części ksylenu miesza się w celu otrzymania koncentratu emulsyjnego.

Przykład XV. 15 części ftaltriny, 5 części Chryzronu, 30 części związku Nr 6 i 5 części „Sorpól SM-200” miesza się dokładnie i dodaje się 45 części talku (sito nr 300). Otrzymałą mieszaninę rozciera się dokładnie w moździerz i uzyskuje się zwilżalny proszek.

Przykład XVI. 0,4 g alletriny i 1,2 g któregośkolwiek ze związków Nr 1, 11 i 13 rozpuszcza się w 20 ml metanolu. Roztwór miesza się z 98,4 g nośnika dla spirali przeciwmarmowych (proszek

Tobu: wysłodki Pyretrum: mączka drzewna w stosunku 3:5:1). Po odpędzeniu metanolu mieszaninę dokładnie ugniata się ze 150 ml wody, formuje w pręty i suszy w celu otrzymania spirali.

Przykład XVII. Roztwór 0,2 g Chryzronu i 0,8 g związku Nr 1 w odpowiedniej ilości chloroformu absorbuje się równomiernie na powierzchni płytki azbestowej o wymiarach 2,5 cm × 1,5 cm i grubości 0,3 mm i nakrywa się drugą taką samą płytką azbestową. Otrzymuje się owadobójczy preparat do odymiania na podłożu włóknistym do stosowania na elektrycznie ogrzewanej płycie. Jako włókniste podłoże może być zastosowany inny materiał, taki jak płytka pulpowa.

Przykład XVIII. 15 części 3'-fenoksybenzylu-2,2,3,3-czterometylocyklopropano-1-karboksylanu, 35 części związku Nr 2 i 5 części „Sorpól SM-200” miesza się dokładnie, a następnie dodaje się 45 części talku (sito nr 300). Po dokładnym roztarciu mieszaniny w moździerz otrzymuje się zwilżalny proszek.

Przykład XIX. 5 części 6-chryzantemoksymetylotetraliny, 15 części związku Nr 5, 2 części 0,0-dwumetylo-0-3(3-metylo-4-nitrofenylo)-tiofosforanu, 10 części „Sorpól SM-200” i 68 części ksylenu miesza się dokładnie w celu otrzymania koncentratu emulsyjnego.

Przykład XX. 5 części „Toyo-Lignin OT” (zarejestrowany znak towarowy, Toyo Spinning Co.) i 75 części „GSM Clay” (zarejestrowany znak towarowy, Zieglight Kogyo Co.; glina krzemionkowa) dodaje się do mieszaniny 5 części dimetryny i 15 części związku Nr 7 i dokładnie rozciera w moździerz. Po dodaniu 10% wody w stosunku do ciężaru rozartej mieszaniny i ponownym roztarciu w moździerz, masę granuluje się w granulatorze, suszy w strumieniu powietrza i otrzymuje się środek w postaci granulek.

Przykład XXI. 0,4 części ftaltriny, 2 części związku Nr 10, 6 części ksylenu i 6,6 części dezodoryzowanej nafty miesza się, a następnie postępuje w sposób opisany w przykładzie XXXIV w celu otrzymania aerolu.

Przykład XXII. 0,3 części ftaltriny, 0,05 części Chryzronu, 0,7 części związku Nr 10, 6 części ksylenu i 7,95 części dezodoryzowanej nafty miesza się, a następnie postępuje w sposób opisany w przykładzie XXXIV w celu otrzymania aerolu.

Przykład XXIII. 5 części ftaltriny, 20 części związku Nr 10, 15 części „Sorpól SM-200” i 60 części ksylenu miesza się, a następnie postępuje w sposób opisany w przykładzie XL w celu otrzymania koncentratu emulsyjnego.

Aktywność owadobójczą środków według wynalazku, otrzymanych w sposób opisany w powyższych przykładach, ilustrują następujące przykłady testowe.

Przykład testowy I. Aktywność owadobójczą oleju do rozpylania wytworzonego w przykładach I—V badano przeciwko dorosłym osobnikom muchy domowej metodą stołu obrotowego Campbela [Soap and Sanitary Chemicals, Vol. 14, No. 6, str. 119/19389]. Grupę składającą się z około: 100 dorosłych much domowych (*Musca domestica*) poddano działaniu strumienia rozpylonego preparatu w

13

ilości 5 ml. Po upływie 10 minut muchy przeniesiono do innego pomieszczenia, w stałej temperaturze 27°C. Po 24 godzinach obliczono ilość osobników żywych i martwych i określono procentową śmiertelność. Otrzymane rezultaty zestawiono w tablicy 2.

Tablica 2

Olej do rozpylania			Śmier- telność %
przy- kład Nr	środek owa- dobójczy	związek o dzia- łaniu synerge- tycznym	
1	2	3	4
I	Flatryna 0,05	Związek (1) 0,25	99
I	Flatryna 0,05	Związek (2) 0,25	95
I	Flatryna 0,05	Związek (3) 0,25	90
I	Flatryna 0,05	Związek (8) 0,25	92
I	Flatryna 0,05	Związek (9) 0,25	95
I	Flatryna 0,05	Związek (10) 0,25	100
I	Flatryna 0,05	Związek (11) 0,25	100
II	N-/chryzantemoksymetylo/dwumetylomaleimid 0,1	Mieszanina: Związek (4) 0,3 Butanolan piperonylu 0,2	92
III	Alletryna 0,1	Związek (1) 0,5	98
III	Alletryna 0,1	Związek (2) 0,5	95
III	Alletryna 0,1	Związek (5) 0,5	90
III	Alletryna 0,1	Związek (6) 0,5	92
III	Alletryna 0,1	Związek (10) 0,5	100
IV	Chryzron 0,05	Związek (1) 0,25	100
IV	Chryzron 0,05	Związek (2) 0,25	100
IV	Chryzron 0,05	Związek (7) 0,25	98
IV	Chryzron 0,05	Związek (8) 0,25	100
IV	Chryzron 0,05	Związek (9) 0,25	100
IV	Chryzron 0,05	Związek (10) 0,25	100
IV	Chryzron 0,05	Związek (11) 0,25	100
IV	Chryzron 0,05	Związek (13) 0,25	100
V	Mieszanina: Ftaltryna 0,035 Chryzron 0,015	Związek (1) 0,15	98
—	Alletryna 0,2	—	81

Przykład testowy II. Aktywność owadobójczą preparatów aerosolowych wytworzonych w przykładach VI—VIII, XXI i XXII badano na dorosłych osobnikach muchy domowej przy zastosowaniu komory Peet'a i Grady'ego (0,17 m³) do badania aerosoli (Soap and Chemical Specialities, Blue Book (1965)). Otrzymane rezultaty zestawiono w tablicy 3.

14

Tablica 3

Aerazol	Dawka stosowana (100 m ³)	Obezwładnienie			Śmier- tel- ność %
		5 min.	10 min.	15 min.	
1	2	3	4	5	6
Przykład VI	10,85	35	70	90	89
Przykład VII	10,85	40	79	94	94
Przykład VIII	10,5	45	80	96	92
(woda — zasada)					
Przykład XXI	11,20	46	85	98	90
Przykład XXII	10,15	34	78	98	96

Przykład testowy III. Preparat w postaci pyłu, wytworzony w przykładach IX i X rozproszony równomiernie na dolnej powierzchni głębokich płytek Petriego w ilości 2 g/m². Wewnętrzną powierzchnię ścian, z wyjątkiem 1 cm od dołu pokryto masłem. W każdym naczyniu umieszczono 10 dorosłych osobników prusaka (*Blattella germanica*) na okres 10 minut i określono procentowość obezwładnionych. Następnie prusaki przeniesiono do zbiorników nie zawierających środka owadobójczego i pozostawiono na okres 3 dni w celu określenia ilości żywych i martwych osobników. Otrzymane rezultaty zestawiono w tablicy 4.

Tablica 4

Przy- kład Nr	Pył		Obez- wład- nienie po 10 min. (%)	Śmie- rtel- ność (%)
	środek owado- bójczy (%)	związek o działaniu synergetycznym (%)		
1	2	3	4	5
IX	Ftaltryna 0,3	Związek (1) 1,5	100	100
IX	Ftaltryna 0,3	Związek (2) 1,5	100	95
IX	Ftaltryna 0,3	Związek (8) 1,5	100	100
IX	Ftaltryna 0,3	Związek (10) 1,5	100	100
IX	Ftaltryna 0,3	Związek (12) 1,5	100	98
IX	Ftaltryna 0,3	Związek (14) 1,5	100	92
IX	Ftaltryna 0,3	Związek (15) 1,5	100	90
X	Meobal 1,0	Związek (1) 3,0	85	100
X	Meobal 1,0	Związek (10) 3,0	90	100

Przykład testowy IV. Około 20 sadzonek ryżu, hodowanych przez 20 dni po zasianiu w doniczkach o średnicy 8,5 cm opylono, przy użyciu opylacza dzwonowego, w ilości 300 mg/doniczkę preparatu w postaci pyłu wytworzonego w przykładach IX—XI. Po 4 minutach działania preparatem doniczki zamknięto pod siatką drucianą gdzie następnie wpuszczono 20 dorosłych osobników brązowego skoczka (*Nilaparvata lugens*). Po upływie 24 godzin ponad 90% owadów było martwych.

Przykład testowy V. Około 50 dorosłych osobników muchy domowej (*Musca domestica*) umieszczono w szklanym naczyniu o pojemności 70 cm³ i rozpylono w nim 0,7 ml emulsji przygotowanej przez rozcienienie koncentratu emulsyjnego wytworzonego w przykładach XII—XIV i XXIII wodą do 1/50 pierwotnego stężenia. Po upływie 10 minut ponad 90% much było obezwładnionych i ponad 90% tych much było następnego dnia martwych.

Przykład testowy VI. Ryż, hodowany w ciągu 45 dni po zasianiu w doniczkach Wagnera (1/50000) spryskano rozcieńczoną emulsją uzyskaną przez 200-krotne rozcieńczenie wodą koncentratu emulsyjnego wytworzonego w przykładach XV i XVIII w ilości 10 ml na doniczkę. Następnie każdą doniczkę umieszczono pod siatką drucianą, gdzie wpuszczono 30 dorosłych osobników zielonego skoczka ryżowego (*Nephotettix cincticeps*). Po upływie jednego dnia ponad 90% owadów było martwych.

Przykład testowy VII. W komorze szklanej o wymiarach 70 cm × 70 cm × 70 cm umieszczono 50 dorosłych osobników komarów domowych (*Culex pipiens pallens*) i poddano je działaniu dymu wydzielającego się z którejkolwiek ze spiral wytworzonych w przykładzie XVI, które zapalono z obydwu końców. W każdym z przykładów, po upływie 20 minut ponad 80% moskitów było obezwładnionych.

Przykład testowy VIII. W komorze szklanej o wymiarach 70 cm × 70 cm × 70 cm umieszczono 50 dorosłych osobników muchy domowej i poddano działaniu dymu wydzielającego się z preparatu wytworzonego w przykładzie XVII, położonego na elektrycznie ogrzewanej płytce. Po upływie 20 minut ponad 80% much było obezwładnionych.

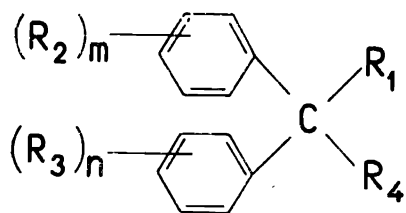
Przykład testowy IX. 2 litry emulsji otrzymanej przez 40000-krotne rozcieńczenie wodą którejkolwiek z koncentratów emulsyjnych wytworzonych w przykładach XIII i XIX umieszczono w polistyrenowym zbiorniku o wymiarach 23 cm × 30 cm i 6 cm głębokości, do którego następnie wprowadzono 100 larw komara (*Culex pipiens pallens*). Następnego dnia ponad 90% larw było martwych.

Przykład testowy X. 0,5 g preparatu w postaci granulek wytworzonego w przykładzie XX wrzucono do 10 l wody w polietylenowym wiadrze o pojemności 14 l. Po upływie 1 dnia w wodzie umieszczono 100 larw komara (*Culex pipiens pallens*). Po upływie 24 godzin ponad 90% larw było martwych.

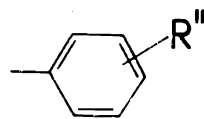
Zastrzeżenia patentowe

1. Środek owadobójczy, **znamienny tym**, że jako składnik czynny zawiera znane substancje owadobójcze typu estrów kwasu cyklopropanokarboksylowego i/lub typu karbaminianów albo ich mieszaniny i jako czynnik o działaniu synergetycznym co najmniej jedną pochodną dwufenylometanu o wzorze 1, w którym R₁ oznacza grupy —OR, —COOR lub —CH₂OR, w których R oznacza rodnik propargilowy lub allilowy, R₂ i R₃ oznaczają atom wodoru, atom chlorowca, rodniki alkilowe o 1—4 atomach węgla lub metylenodwuoksy, podstawione przy dwu sąsiednich atomach węgla w pierścieniu benzenowym, w przypadku gdy R oznacza rodnik propargilowy, R₄ oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, grupy —OR', —COOR', —CH₂OR' lub grupę o wzorze 2, w których to wzorach R' oznacza rodnik propargilowy, allilowy lub alkilowy o 1—4 atomach węgla, a R'' oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla lub atom chlorowca, zaś w przypadku gdy R oznacza rodnik allilowy R₄ oznacza grupy —OR'', —COOR'' lub —CH₂OR'', w których R'' oznacza rodnik allilowy lub alkilowy o 1—4 atomach węgla, m i n są liczbami całkowitymi w zakresie 1—5 i w przypadku gdy m i/lub n są równe 2 lub większe, R₂ i/lub R₃ mogą być identyczne lub różne.

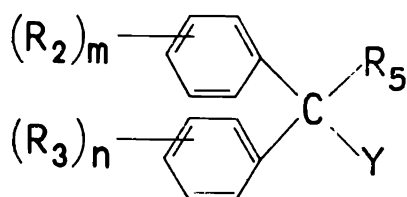
2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składnik czynny owadobójczo zawiera chryzantemian 3, 4, 5, 6-czterowodoroftalimidometylu.



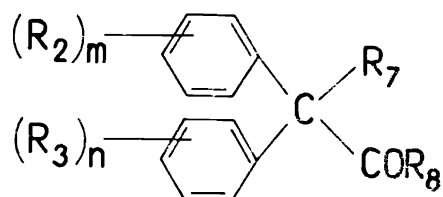
Wzór 1



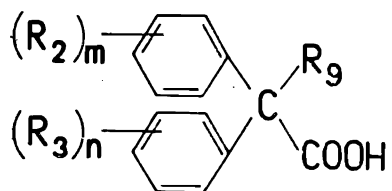
Wzór 2



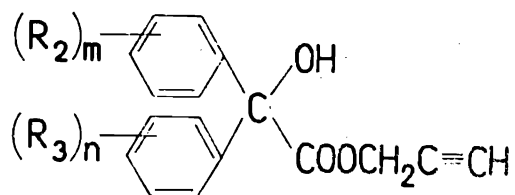
Wzór 3



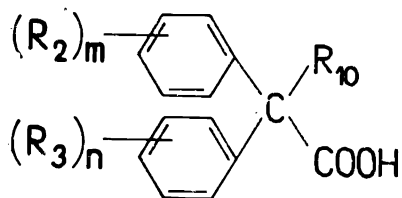
Wzór 4



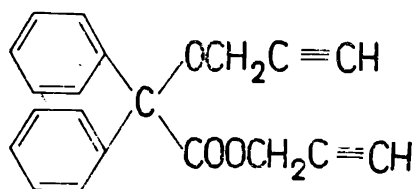
Wzór 5



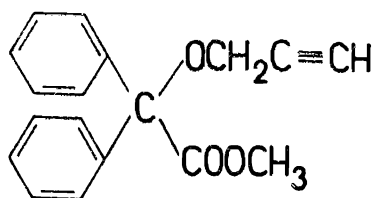
Wzór 6



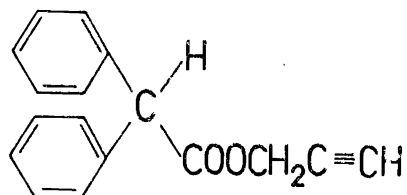
Wzór 7



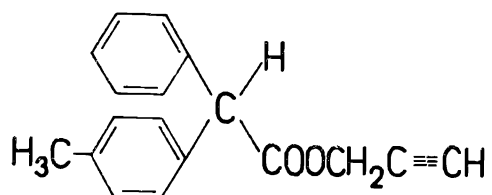
Wzór 8



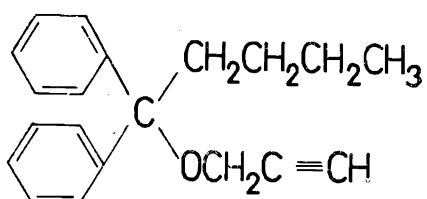
Wzór 9



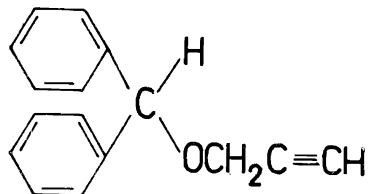
Wzór 10



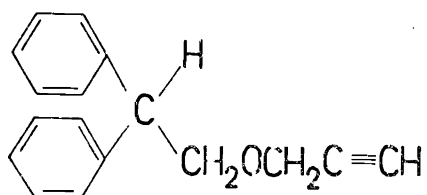
Wzór 11



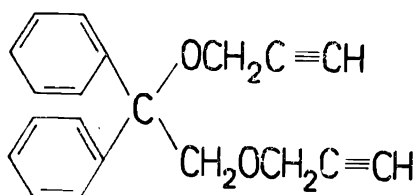
Wzór 12



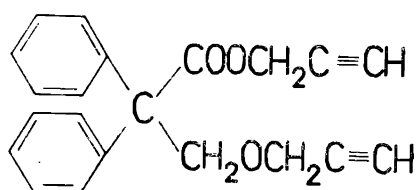
Wzór 13



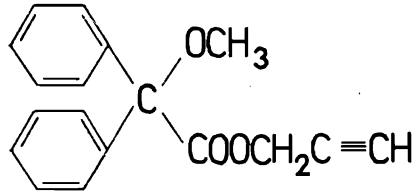
Wzór 14



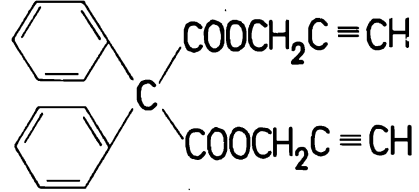
Wzór 15



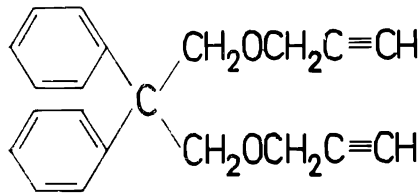
Wzór 16



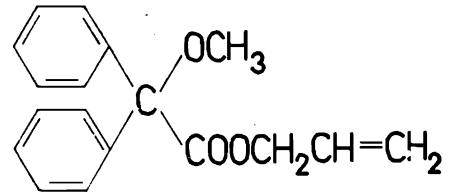
Wzór 17



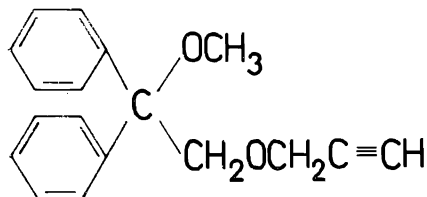
Wzór 18



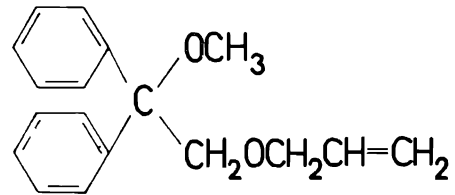
Wzór 19



Wzór 20



Wzór 21



Wzór 22