

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALALMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

176210

Bejelentés napja: 1976. IV. 06. (CI-1651)

Unió elsőbbségei:
1975. IV. 07 (4366/75 sz.)
1976. II. 25. (2319/76 sz.)

Közzététel napja: 1980. VII. 28.

Megjelent: 1981. VI. 30.

Nemzetközi osztályozás:

C 07 C 69/74,
A 01 N 9/24

Feltalálók:

Dr. Drabek Jozef vegyész, Allschwil,
dr. Gsell Laurenz vegyész, Füllingsdorf,
dr. Karrer Friedrich vegyész, Zofingen,
Meyer Willy vegyész, Riehen, Svájc

Szabadalmas:

Ciba-Geigy Ag., Basel,
Svájc

Ciklopropánkarbonsavésztereket tartalmazó kártevőirtószerek és eljárás a ciklopropánkarbonsavészterek előállítására

1

2

A találmány új ciklopropánkarbonsavésztereket tartalmazó kártevőirtószerekre és a ciklopropánkarbonsavészterek előállítási eljárására vonatkozik.

Az új ciklopropánkarbonsavészterek az (I) általános képletnek felelnek meg, ebben a képletben

X_1 és X_2 fluor-, klór- vagy brómatomot és
Y hidrogénatomot, ciano- vagy etinilsoportot jelent.

Hatásuk miatt különösen jelentősek azok a kártevőirtószerek, amelyek olyan (I) általános képletű vegyületeket tartalmaznak, ahol X_1 és X_2 egyaránt fluor- vagy klóratomot és Y hidrogénatomot, ciano- vagy etinilsoportot jelent.

Az (I) általános képletű vegyületeket az 1., 2. és 3. reakcióvázatokon (a), b) és c) eljárásváltozat) bemutatott módon állíthatjuk elő.

Az a) eljárásváltozat szerint valamely (II) általános képletű vegyületet egy (III) általános képletű vegyülettel reagáltatunk savmegkötő szer jelenlétében. A b) eljárásváltozat szerint valamely (IV) általános képletű vegyületet egy (V) általános képletű vegyülettel reagáltatunk ugyancsak savmegkötő szer jelenlétében. A c) eljárásváltozat szerint egy (IV) és egy (III) általános képletű vegyületet reagáltatunk egymással vízmegkötő szer jelenlétében.

A (II)–(V) általános képletekben X_1 , X_2 és Y jelentése az (I) általános képletnél megadott és Hal 30

valamely halogénatomot, különösen klór- vagy brómatomot jelent.

Az a) és b) eljárásváltozatnál savmegkötőszereként különösen tercier aminok, így trialkilaminok és piridin, továbbá alkálifémek és alkáliföldfémek hidroxidjai, oxidjai, karbonátjai és hidrogénkarbonátjai, valamint alkálifémalkoholátok, például kálium-tercier-butilát és nátriummetilát, jönnek számításba. A c) eljárásváltozatnál vízmegkötőszerként például diciklohexil-karbodiimid alkalmazható. Az eljárásváltozatokat -10°C és 100°C közötti, többnyire 20°C és 80°C közötti hőmérsékleten, normál vagy ennél nagyobb nyomáson és előnyösen valamely közömbös oldó vagy hígítószerben végezzük.

Oldó- vagy hígítószerként például a következők alkalmasak: éterek és éterszerű vegyületek, így a dietiléter, dipropiléter, dioxán, dimetoxietán és tetrahidrofurán, amidok, így N,N-dialkilezett karbon-savamidok, alifás, aromás, valamint halogénezett szénhidrogének, különösen a benzol, toluol, xilol, kloroform és klórbenzol, nitrilek, így az acetonitril, a dimetilszulfoxid és ketonok, így az acetone és a metiletilketon. A b) eljárásváltozat vizes oldatban is végrehajtható.

A (II)–(V) általános képletű kiindulási anyagok ismertek vagy ismert, analóg módszerekkel előállíthatók. Az (I) általános képletű vegyületek különböző optikailag aktív, valamint cisz/transz izomerek keverékeként vannak jelen, amennyiben nem egy-

séges optikailag aktív, illetve cisz/transz izomer kiindulási anyagokat alkalmaztunk. A különböző tartós izomerkeverékek önmagában ismert módszerekkel az egységes izomerekre választhatók szét. Az (I) általános képlet fogalmán mind az egyes izomereket, mind pedig azok keverékeit is értjük.

Az (I) általános képletű vegyületeket tartalmazó kártevőirtószerek különböző állati és növényi kártevők irtására alkalmasak.

Különösen jól használhatók rovarok és az akarina-rend képviselőinek az irtására. Ilyen rovarkártevő-családok a következők: Tettigoniidae, Gryllidae, Gryllotalpidae, Blattidae, Reduviidae, Pyrrhocoridae, Cimicidae, Delphacidae, Aphididae, Diaspididae, Pseudococcidae, Scarabacidae, Dermestidae, Coccinellidae, Tenebrionidae, Chrysomelidae, Bruchidae, Tineidae, Noctuidae, Lymantriidae, Pyralidae, Culicidae, Tripulidae, Stomoxysidae, Trypetidae, Muscidae, Calliphoridae és Pulicidae, ilyen akarida-családok a Tetranychidae és a Dermanyssidae.

Az (I) általános képletű vegyületeket tartalmazó szerek különösen alkalmasak növénykárosító rovarok, elsősorban növényt károsító rágórovarok irtására, dísz- és haszonnövény-kultúrákban, különösen gyapotültetvényekben (például *Spodoptera littoralis* és *Heliothis virescens* ellen), továbbá konyhakerti kultúrákban (például *Leptinotarsa decemlineata* és *Myzus persicae* ellen). Az (I) általános képletű vegyületeket tartalmazó szerek igen kedvező irtóhatással rendelkeznek legyek, így például *Musca domestica* és szúnyoglárva ellen is.

A találmány szerinti szerek meglepő módon lényegesen jobb hatással rendelkeznek *Aedes aegypti* ellen, mint a 818 498 sz. belga szabadalmi leírásban ismertetett, Phenotrin néven forgalomba hozott, (8) képletű vegyületet tartalmazó készítmény.

A találmány szerinti vegyületekkel analóg vegyületeket ismertet a CA. 72, P. 66647j és a CA. 80, P. 132901f is.

A találmány szerinti szerek inszekticid és akaricid hatása egyéb inszekticid és/vagy akaricid szerek adagolásával lényegesen kiszélesíthető és az adott körülményekhez alkalmazható.

Adalékokként például a következő anyagok alkalmasak:

szerves foszforvegyületek,
nitrofenolok és ezek származékai,
formamidinek,
karbamidok,
más piretin-szerű vegyületek, valamint
karbamátok és klórozott szénhidrogének.

Különösen előnyösen kombinálhatók az (I) általános képletű vegyületeket tartalmazó szerek olyan anyagokkal, amelyek szinenergetikus vagy erősítő hatást gyakorolnak piretroidokra. Ilyen vegyületek többek között például a piperonilbutoxid, propinil-éter és propinilfoszfonát, a 2-(3,4-metiléndioxifenoxi)-3,6,9-trioxaundekán (Sesamex, illetve Sesoxane), S,S,tributylfoszforotritiolát, valamint az 1,2-metiléndioxo-4-[2-(oktilszulfinil)propil]-benzol.

A találmány szerinti szerek az (I) általános képletű vegyületeket megfelelő vivőanyagokkal és/vagy adalékanyagokkal együtt tartalmazzák. A megfelelő vivőanyagok és adalékanyagok szilárdak

vagy folyékonyak és megfelelnek a kártevőirtószerek készítésénél szokásosan használt anyagoknak, így például természetes vagy regenerált anyagok, oldószerek, diszpergálószerek, nedvesítő-, tapadásjavító-, sűrítő- és kötőanyagok és/vagy trágyázószerek lehetnek.

A találmány szerinti szerek előállítására önmagában ismert módon, például az (I) általános képletű hatóanyagoknak megfelelő vivőanyagokkal, adott esetben a hatóanyagokkal szemben közömbös diszpergáló vagy oldószerek adagolása mellett való alapos összekeverésével és összeőrlésével történik. A szerek a következő felhasználási alakokban készülnek, illetve alkalmazhatók:

Szilárd készítmények:

porozószerek, szórható szerek, granulátumok, bevont granulátumok, impregnált granulátumok és homogén granulátumok,

Folyékony készítmények:

- a) vízben diszpergálható hatóanyagkoncentrátumok: permetezőporok (wetable powder), paszták, emulziók,
- b) oldatok.

Az előzőekben említett szerekben a hatóanyag-tartalom 0,1% és 95% közötti.

A találmány szerinti (I) általános képletű vegyületeket tartalmazó szerek például a következő alakokban készíthetők el.

Porozószerek

a) 5%-os és b) 2%-os porozószer elkészítéséhez a következő anyagokat alkalmazzuk:

- a) 5 rész (I) képletű vegyület
95 rész talkum,
- b) 2 rész (I) képletű vegyület
1 rész nagydiszperzitásfokú kovács
97 rész talkum,

Az (I) képletű vegyületet a vivőanyagokkal összekeverjük és a keveréket megőröljük.

Granulátum

5%-os granulátum előállításához a következő anyagokat alkalmazzuk:

- 5 rész (2) képletű vegyület
0,25 rész epiklórhidrin
0,25 rész cetilpoliglikoléter
3,50 rész polietilénlikol
91 rész kaolin (szemcsenagyság 0,3–0,8 mm).

A (2) képletű vegyületet az epiklórhidrinrel összekeverjük és a keveréket 6 rész acetonban oldjuk, majd a kapott oldathoz hozzáadjuk a polietilénlikolt és a cetilpoliglikolétert. Az így előállított oldatot kaolinra permetezzük és ezt követően az acetont csökkentett nyomáson eltávolítjuk.

Permetezőpor:

a) 40%-os, b) és c) 25%-os és d) 10%-os permetezőpor elkészítéséhez a következő alkotókat használjuk:

- a) 40 rész (3) képletű vegyület
5 rész ligninszulfonsav-nátriumsó
1 rész dibutilnaftalinszulfonsav-nátriumsó
54 rész kovasav,
- b) 25 rész (3) képletű vegyület
4,5 rész kalcium-ligninszulfonát
1,9 rész (1 : 1 arányú) Champagne-kréta(hidroxietilcellulóz-elegy
1,5 rész nátrium-dibutilnaftalinszulfonát
19,5 rész kovasav
19,5 rész Champagne-kréta
28,1 rész kaolin,
- c) 25 rész (3) képletű vegyület
2,5 rész izooktilfenoxi-polioxietilén-etanol
1,7 rész Champagne-kréta(hidroxietilcellulóz-elegy (1 : 1 arány)
8,3 rész nátriumalumíniumszilikát
16,5 rész szilikagél
46 rész kaolin,
- d) 10 rész (3) képletű vegyület
3 rész telített zsírkoholszulfátok
5 rész nátriumsóinak az elegye
5 rész naftalinszulfonsav-formaldehid-kondenzátum
82 rész kaolin.

A (3) képletű vegyületet alkalmas keverőkben alaposan összekeverjük az adalékokkal és a keveréket megfelelő malmokban hengereken megőröljük. Ily módon olyan permetezőporokat kapunk, amelyek vízzel bármely kívánt koncentrációjú szuszpenzióvá hígíthatók.

Emulgeálható koncentrátumok

a) 10%-os, b) 25%-os és c) 50%-os emulgeálható koncentrátumok előállításához a következő anyagokat használjuk fel:

- a) 10 rész (4) képletű vegyület
3,4 rész epoxidált növényolaj
3,4 rész kombinált emulgeátor, amely zsírkoholpoliglikoléterből és alkilarilszulfonát-kalciumsóból áll
40 rész dimetilformamid
43,2 rész xilol,
- b) 25 rész (4) képletű vegyület
2,5 rész epoxidált növényolaj
10 rész alkilarilszulfonát-zsírkoholpoliglikoléterealegy
5 rész dimetilformamid
57,5 rész xilol,

- c) 50 rész (4) képletű vegyület
4,2 rész tributilfenol-poliglikoléter-elegy
5,8 rész kalcium-dodecilbenzolszulfonát
20 rész ciklohexanon
20 rész xilol.

Ezekből a koncentrumokból vízzel való hígítás útján bármely kívánt töménységű emulzió előállítható.

Szórható szerek

a) 5%-os és b) 95%-os szórható szer előállításához a következő alkotókat használjuk fel:

- a) 5 rész (5) képletű vegyület
1 rész epiklórhidrin
94 rész benzin (forrásponttárolók: 160–190 °C),
b) 95 rész (6) képletű vegyület
5 rész epiklórhidrin.

A találmányt a következőkben példákban is bemutatjuk.

1. példa

2-metil-3-(β,β -diklórvinil)-ciklopropánkarbonsav-(3-fenoxibenzil)-észter előállítása

3,9 g 2-metil-3-(β,β -diklórvinil)-ciklopropánkarbonsav (Fp. 102–104 °C/0,07 torr) 15 ml metiletilketonnal készített oldatához keverés közben 15–20 °C-on először 2,92 g trietilamint és ezt követően 5,25 g 3-fenoxibenzilbromidot csepegtetünk hozzá. A reakcióelegyet 5 óra hosszat 70–80 °C-on keverjük és utána 100 ml jeges vízbe öntjük. A nyersterméket éterrel extraháljuk, a kapott éteres oldatot nátriumhidrogénkarbonát-oldattal és vízzel mossuk, majd nátriumszulfát felett szárítjuk.

Az éter ledesztillálása után az (1) képletű vegyületet kapjuk színtelen olaj alakjában, amelynek a törésmutatója: $n_D^{20} = 1,5739$.

Hasonló módon állítjuk elő a következő, (I) általános képletnek megfelelő, vegyületeket is. A vegyület X_1 , X_2 és Y helyettesítőit, valamint a fizikai jellemzőit a következő táblázatban adjuk meg.

	X_1	X_2	Y	Fizikai adatok
55	Cl	Cl	CN	$n_D^{20} = 1,5702$
	F	F	CN	$n_D^{20} = 1,5403$
60	F	F	H	$n_D^{20} = 1,5424$
	F	F	$-C\equiv CH$	$n_D^{20} = 1,5402$
65	Cl	Cl	$-C\equiv CH$	$n_D^{20} = 1,5748$

2. példa

A) Insekticid hatás táplálékfelvétel útján

Dohány- és burgonyanövényeket 0,05% hatóanyagtartalmú vizes emulzióval (amelyet 10%-os emulgalható koncentrátumból készítettünk) permeteztünk be.

A permetlé rászáradása után a dohány- és burgonyanövényeket a *Spodoptera littoralis* és a *Heliothis virescens* L₃-stádiumban levő hernyóival telepítettük be. A kísérleteket 24 °C-on 60% viszonylagos légnedvességű térben végeztük.

A fenti kísérlet során az 1. példában leírt 15 vegyületeket tartalmazó, találmány szerinti szerek táplálékkal való felvételénél pozitív insekticid hatás mutatkozott *Spodoptera littoralis* és *Heliothis virescens* hernyók ellen.

B) Insekticid kontakt-hatás

Cserepekben termelt babnövényeket (*Vicia faba*) a vizsgálandó szerek felvitele előtt egy nappal körülbelül 200 db levéltetűvel (*Aphis fabae*) fertőztünk növényenként. A tetvekkel belepett leveleket 1000 ppm koncentrációjú permetlével (amelyet 25%-os nedvesíthető porból készítettünk) permeteztük sűrített levegős készülékkel.

Az értékelést a felvitel után 24 órával végeztük. Az 1. példa szerinti vegyületeket tartalmazó szerek a fenti kísérletben jó insekticid kontakt-hatást mutattak *Aphis fabae* ellen.

5

3. példa

Hatás akarínák ellen

Bokorbab (*Phaseolus vulgaris*) növényeket 12 órával a kísérlet megkezdése előtt egy tenyészített *Tetranychus urticae* példányokkal fertőzött levéldarab ráhelyezése útján fertőztünk meg. A növényekre átmászott mozgékony fejlődési fokozatú állatokat egy kromatográfiai porlasztó segítségével úgy permeteztük be a vizsgálandó szer emulziójával, hogy a permetlé ne csepegjen le. Kettő-hét nap múlva binokuláris mikroszkóppal megszámláltuk a növényeken fellelhető eleven és elpusztult lárvákat, kifejlett állatokat és a petéket. Az így értékelt hatást százalékban fejeztük ki. A kezelt növényeket a „kísérleti időtartam” folyamán 25 °C-on tartottuk üvegházi fülkében.

Az 1. példában leírt hatóanyagokat tartalmazó szerek a *Tetranychus urticae* kifejlett példányai, lárvái és petéi ellen egyaránt jó hatást mutattak.

Hatástani kísérleti eredményeket ismertet az alábbi táblázat:

20

Az alábbi képletű vegyületeket tartalmazó szer	A 100%-os elpusztításhoz szükséges minimális koncentráció ppm-ben.				
	<i>Heliothis virescens</i> lárva	<i>Spodoptera littoralis</i> lárva	<i>Aedes aegyptii</i> lárva	<i>Rhipicephalus bursa</i> lárva	<i>Amblyomma hebraeum</i> lárva
(5)	—	—	—	1	0,5
(6)	—	> 200	0,1	—	—
(2)	100	100	0,1	0,1	0,1
(3)	>200	200	0,1	10	10
(7)	>200	200	0,1	—	—
(1)	200	200	0,1	—	—
(4)	200	200	—	—	—

összehasonlító szer:

Phenotrin (8)

818 498 sz. belga
szabadalmi leírás

>200 200 1 — —

Szabadalmi igénypontok:

1. Kártevőirtószer, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként 0,1–95 súly% mennyiségben valamely (I) általános képletű ciklopropánkarbonsavésztert 65

— e képletben X₁ és X₂ fluor- klór- vagy bróm-atomot és Y hidrogénatomot, ciano- vagy etinil-csoportot jelent — és 99,9–5 súly% mennyiségben felületaktív szert, kötő- és/vagy hordozóanyagot, előnyösen nedvesítő-, diszpergáló-, emulgeálószer,

szilárd vagy folyékony hígítóanyagot és/vagy oldószert tartalmaz. (Elsőbbség: 1975. április 7.)

2. Az 1. igénypont szerinti kártevőirtószer kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet tartalmaz, ahol X_1 és X_2 egyaránt fluor- vagy klóratomot jelent és Y hidrogénatomot, ciano- vagy etinilcsoportot jelent. (Elsőbbség: 1975. április 7.)

3. Az 1. igénypont szerinti kártevőirtószer kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként (1) képletű vegyületet tartalmaz. (Elsőbbség: 1975. április 7.)

4. Az 1. igénypont szerinti kártevőirtószer kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként (2) képletű vegyületet tartalmaz. (Elsőbbség: 1975. április 7.)

5. Az 1. igénypont szerinti kártevőirtószer kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként (3) képletű vegyületet tartalmaz. (Elsőbbség: 1976. február 25.)

6. Az 1. igénypont szerinti kártevőirtószer kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként (4) képletű vegyületet tartalmaz. (Elsőbbség: 1976. február 25.)

7. Az 1. igénypont szerinti kártevőirtószer kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként (5) képletű vegyületet tartalmaz. (Elsőbbség: 1976. febr. 25.)

8. Az 1. igénypont szerinti kártevőirtószer kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként (6) képletű vegyületet tartalmaz. (Elsőbbség: 1976. február 25.)

5 9. Eljárás az (I) általános képletű ciklopropán-karbonsavészterek — e képletben

X_1 és X_2 fluor-, klór- vagy brómatomot és Y hidrogénatomot, ciano- vagy etinilcsoportot jelent —

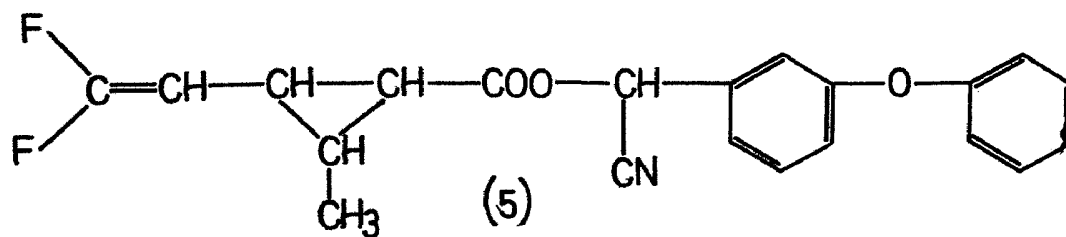
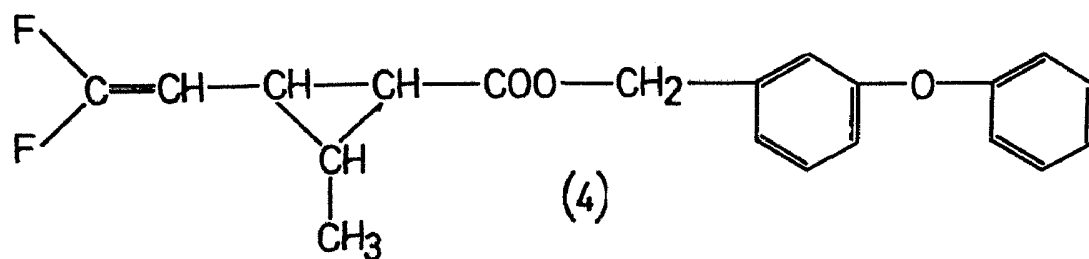
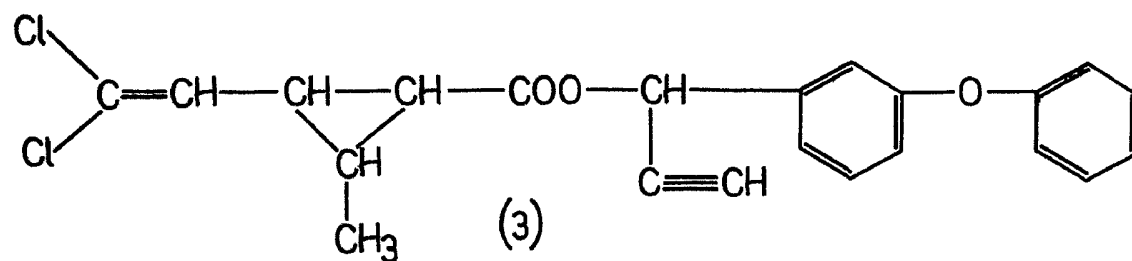
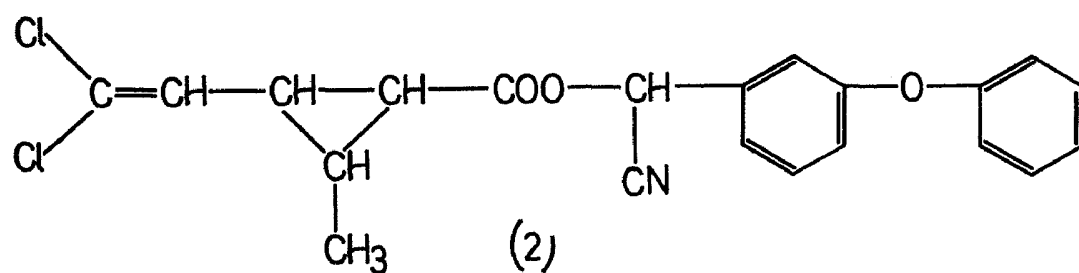
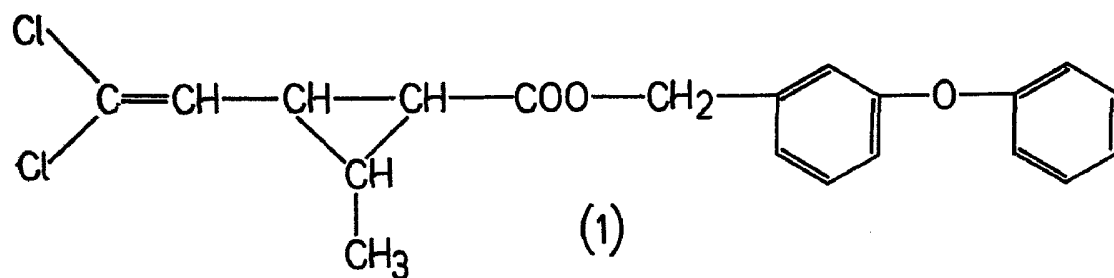
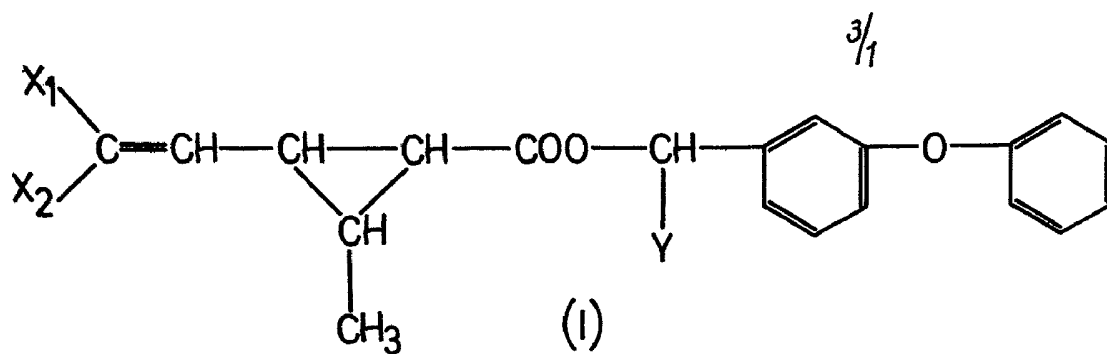
10 előállítására, azzal jellemezve, hogy valamely (IV) általános képletű vegyületet — ahol X_1 és X_2 jelentése a fenti — savmegkötő szer jelenlétében egy (V) általános képletű vegyülettel — ahol Y jelentése a fenti és Hal jelentése halogénatom — reagáltatunk. (Elsőbbség: 1975. április 7.)

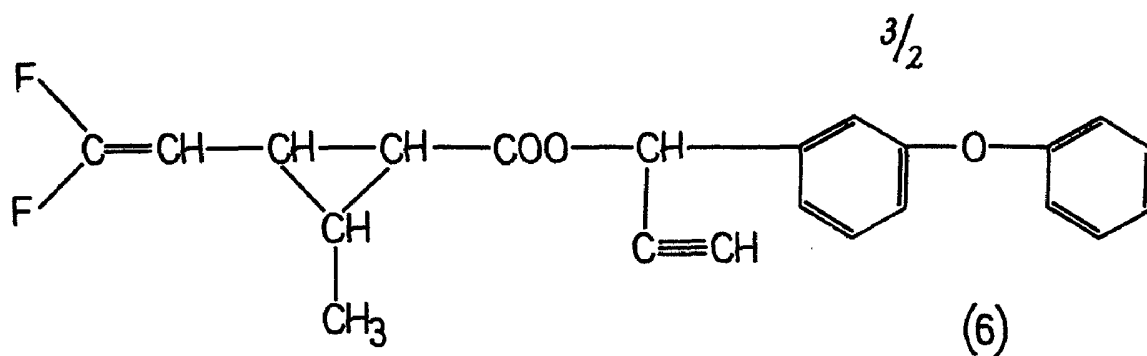
10. A 9. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja olyan (I) általános képletű vegyületek előállítására, ahol

20 X_1 és X_2 egyaránt fluor- vagy klóratomot, és Y hidrogénatomot, ciano- vagy etinilcsoportot jelent,

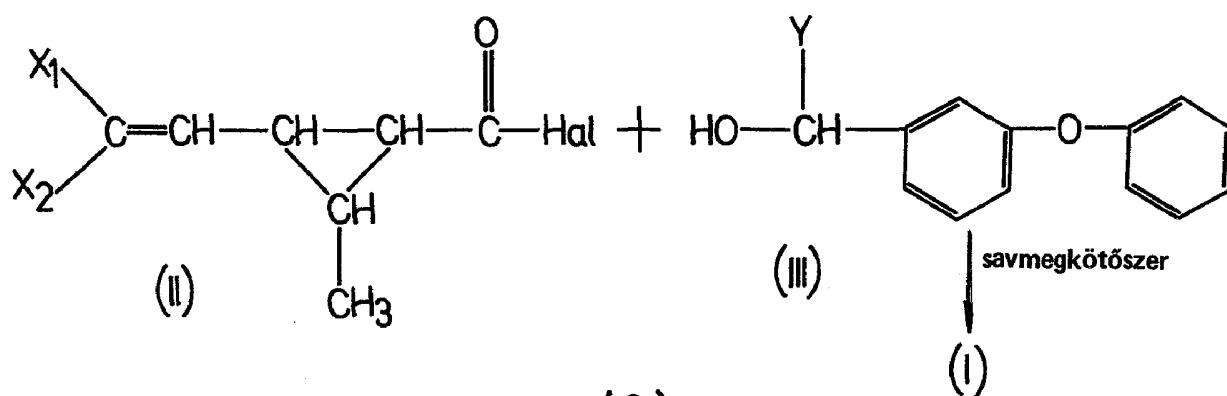
azzal jellemezve, hogy kiindulási anyagokként olyan (IV) és (V) általános képletű vegyületeket használunk, ahol X_1 , X_2 és Y jelentése a fenti, Hal pedig a 9. igénypontban megadott jelentésű. (Elsőbbség: 1975. április 7.)

3 rajz

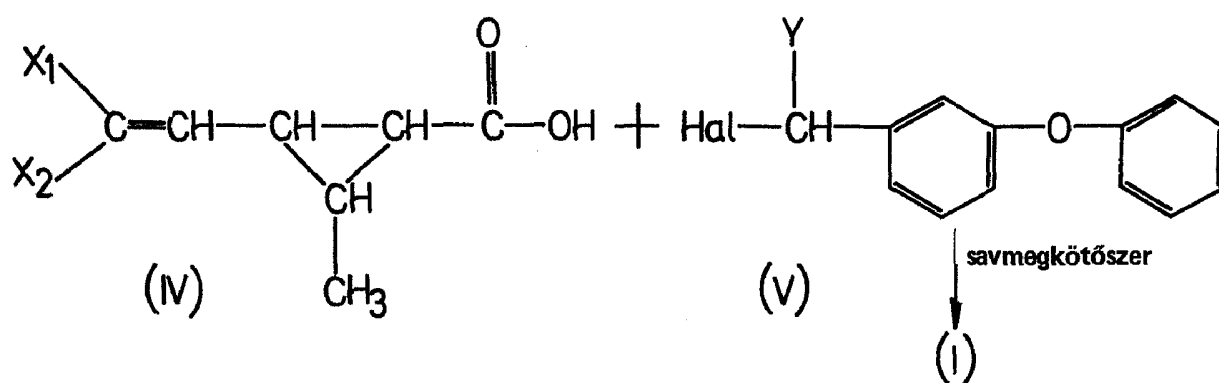




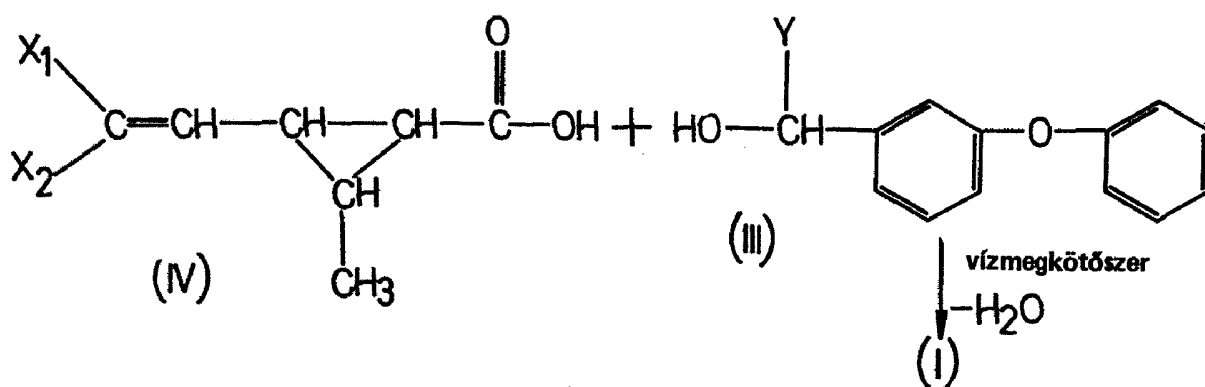
(1)



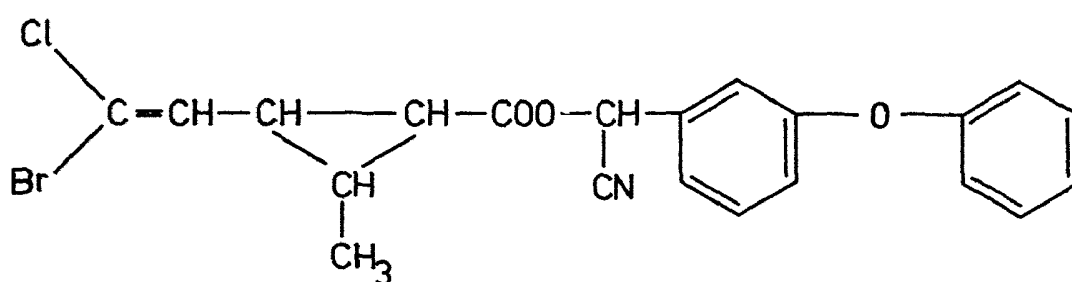
(2)



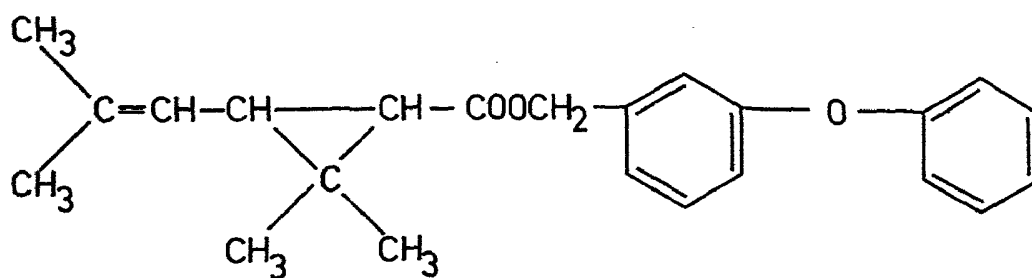
(3)



3/3



(7)



(8)