

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

115 745

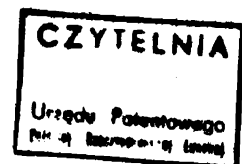
Patent tymczasowy dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 30.11.79 (P. 220030)

Pierwszeństwo: 02.12.78 Republika Federalna  
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 08.09.80

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1982



Int. Cl<sup>2</sup>.

A01N 9/26

Twórca wynalazku: \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu tymczasowego: BASF Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen (Republika Federalna Niemiec)

## Środek szkodnikobójczy

Przedmiotem omawianego wynalazku jest środek szkodnikobójczy zawierający jako substancję czynną nowe estry kwasów karboksylowych.

Z belgijskiego opisu patentowego 770 874 wiadomo, że estry kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2',2'-dwumetylowinylo)-cyklopropanokarboksylowego zawierające jako składnik alkoholowy grupę furylometylową podstawioną w pozycji *a* przez grupę alkenylową wykazują działanie owadobójcze. Poza tym z Agr. Biol.-Chem. 37, 2681 (1973) wiadomo, że podstawiony w pozycji *a* grupy fenoksybenzylowej przez grupę winylową ester 3-fenoksybenzylowy kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2',2'-dwumetylowinylo)-cyklopropanokarboksylowego jest czynny owadobójczo. Jednak związek ten jest mniej czynny pod względem owadobójczym niż ester, który jako składnik alkoholowy zawiera nie podstawioną grupę 3-fenoksybenzylową, Agr. Biol.-Chem. 40, 247-249 (1976).

Stwierdzono, że do zwalczania szkodników, zwłaszcza owadów i pajęczaków nadają się środki szkodnikobójcze zawierające jako substancję czynną nowe estry kwasów karboksylowych o wzorze ogólnym 1, w którym  $R^1$ ,  $R^2$  i  $R^3$  są jednakowe albo różne i oznaczają atom wodoru albo chlorowca, grupy alkilowej albo alkenylowej zawierające do 5 atomów węgla, Y oznacza grupę 3-(2,2-dwuchlorowcowinylo)-2,2-dwumetylocyklopropylową albo grupę o wzorze ogólnym 2, w którym  $R^4$  oznacza nierozgałęzione albo rozgałęzione grupy alkilowej, alkenylowej albo alkinyłowej zawierające do 4 atomów węgla albo grupę alicykliczną o 3-7 atomach węgla, a  $R^5$  oznacza atom chlorowca, grupy alkilowej lub alkoksylowej zawierające do 5 atomów węgla, grupę tróchlorowcometylową, cyjanową lub nitrową, zaś *a* oznacza liczbę 0-3, natomiast Z oznacza grupę o wzorze ogólnym 3 albo 4, przy czym X oznacza atom tlenu lub siarki albo grupę  $-CH_2-$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  i  $R^8$  oznaczają atom chlorowca, grupy alkilowej, alkoksylowej albo chlorowcoalkilowej zawierające do 5 atomów węgla, zaś *b*, *c* i *d* oznaczają liczbę 0-3.

We wzorze ogólnym 1 Y oznacza grupę 3-(2,2-dwuchlorowcowinylo)-2,2-dwumetylocyklopropylową, na przykład grupę 3-(2,2-dwuchlorowinylo)-2,2-dwumetylocyklopropylową, 3-(2,2-dwubromowinylo)-2,2-dwumetylocyklopropylową albo 3-(2,2-dwufluorowinylo)-2,2-dwumetylocyklopropylową, albo grupę o wzorze ogólnym 2, która w pierścieniu fenyłowym ewentualnie zawiera do trzech takich samych albo różnych podstawników  $R^5$ . Jako podstawniki  $R^5$  wchodzi przy tym w rachubę atomy chlorowca, na przykład fluoru, chloru albo

bromu, grupa trójklorowco-metylowa, na przykład trójfluorometylowa, trójklorometylowa, grupa cyjanowa, nitrowa albo nierozgałęzione lub rozgałęzione grupy alkilowa lub alkoksylowa zawierające do 5 atomów węgla, na przykład grupa metylowa, metoksylowa, etylowa, etoksylowa, n-propylowa, izopropylowa, III-rzęd.-butylowa, izobutylowa, pentylowa, izopentylowa, n-propoksylova, n-butoksylova, izopropoksylova, II-rzęd.-butoksylova, izobutoksylova, n-pentoksylova lub izopentoksylova.

We wzorze ogólnym  $2 R^4$  oznacza ewentualnie nierozgałęzione albo rozgałęzione grupy alkilową, alkenylową lub alkinylova zawierające do 4 atomów węgla, na przykład grupę metylową, etylową, izopropylową, III-rzęd.-butylową, izobutylową alilową, izopropenylową, propargilową albo grupę alicykliczną o 3–7 atomach węgla, na przykład cyklopropylową lub cykloheksylową.

We wzorze ogólnym 1 Z oznacza grupy o wzorze ogólnym 3 albo 4, w których X oznacza atom tlenu lub siarki albo grupę  $-CH_2-$ , na przykład oznacza grupy takie jak 3-fenoksyfenylova, 5-benzylfurylova-3, 5-fenoksyfurylova-3, 5-fenoksyfurylova-2, 3-benzylfenylova, 3-fenylotiofenylova albo grupa 5-fenylotiofurylova-3. Pierścienie fenylove we wzorach 3 i 4 ewentualnie zawierają do trzech jednakowych albo różnych podstawników. Jako podstawniki  $R^6$ ,  $R^7$  i  $R^8$  wchodzą w rachubę atomy chlorowca, na przykład fluoru, chloru albo bromu, nierozgałęzione albo rozgałęzione grupy alkilowe, alkoksylowe lub chlorowcoalkilowe zawierające do 5 atomów węgla, na przykład grupa metylowa, etylowa, propylowa, izopropylowa, n-butylowa, III-rzęd.-butylowa, izobutylowa, izomeryczne grupy pentylowe, grupa metoksylowa, etoksylowa, n-propoksylova, izopropoksylova, izomeryczne grupy butoksylova lub pentoksylova, grupa trójfluorometylova lub trójklorometylova.

$R^1$ ,  $R^2$  i  $R^3$  we wzorze ogólnym 1 oznaczają niezależnie od siebie atom wodoru lub chlorowca jak fluoru, chloru lub bromu, nierozgałęzione lub rozgałęzione grupy alkilową lub alkenylową zawierające do 5 atomów węgla, na przykład grupy takie jak metylowa, etylowa, n-propylowa, izopropylowa, butylowa, III-rzęd.-butylowa, n-pentylowa, izopentylowa, winylowa, alilowa, n-propenylowa, izopropenylowa, grupy n-butenylowe, n-pentenylowe, 1-metylo-n-propenylowe lub 1-metylo-n-butenylowe.

Wyróżniającymi się związkami o wzorze ogólnym 1 są takie związki, w których Y oznacza grupę 3-(2,2-dwuchlorowcowinylo)- 2,2-dwumetylocyklopropylową albo grupę  $\alpha$ -izopropylbenzylową, która w pierścieniu fenylowym jest podstawiona pojedynczo atomem fluoru, chloru lub bromu albo grupą alkoksylową zawierającą do 5 atomów węgla, Z oznacza grupę 3-fenoksyfenylova albo 5-benzylfurylova-3, a  $R^1$ ,  $R^2$  i  $R^3$  oznaczają atom wodoru lub fluoru.

Przykładami estrów o wzorze ogólnym 1 stanowiących substancję czynną środka według wynalazku są ester 3-fenoksy- $\alpha$ -winylobenzylowy kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2',2'-dwuchlorowinylo)-cyklopropanokarboksylowego, ester 3-fenoksy- $\alpha$ -winylobenzylowy kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2',2'-dwubromowinylo)-cyklopropanokarboksylowego, ester 3-fenoksy- $\alpha$ -winylobenzylowy kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2',2'-dwufluorowinylo)-cyklopropanokarboksylowego, ester 3-fenoksy- $\alpha$ -winylobenzylowy kwasu 2-(4-chlorofenylo)-izowalerianowego, ester 5-benzyl- $\alpha$ -winylofurfurylova-3 kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2',2'-dwufluorowinylo)-cyklopropanokarboksylowego, ester 5-benzyl- $\alpha$ -(2-metylopropen-1-ylo)-furfurylova-3 kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2',2'-dwufluorowinylo)-cyklopropanokarboksylowego, ester 3-fenoksy- $\alpha$ -(2-metylopropen-1-ylo)-benzylowy kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2',2'-dwufluorowinylo)-cyklopropanokarboksylowego, ester 5-benzyl- $\alpha$ -izopropenylofurfurylova-3 kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2',2'-dwufluorowinylo)-cyklopropanokarboksylowego, ester 5-benzyl- $\alpha$ -(n-buten-1-ylo)-furfurylova-3 kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2',2'-dwufluorowinylo)-cyklopropanokarboksylowego, ester 3-fenoksy- $\alpha$ -(n-propen-1-ylo)-benzylowy kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2',2'-dwufluorowinylo)-cyklopropanokarboksylowego, ester 3-(4-chlorofenoksy)- $\alpha$ -(1-chloropropen-1-ylo)-benzylowy kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2',2'-dwufluorowinylo)-cyklopropanokarboksylowego, ester 3-fenoksy- $\alpha$ -(n-buten-1-ylo)-benzylowy kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2',2'-dwufluorowinylo)-cyklopropanokarboksylowego, ester 5-benzyl- $\alpha$ -(2,2-dwuchlorowinylo)-furfurylova-3 kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2',2'-dwufluorowinylo)-cyklopropanokarboksylowego, ester 3-fenoksy- $\alpha$ -izopropenylobenzylowy kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2',2'-dwubromowinylo)-cyklopropanokarboksylowego, ester 3-fenoksy- $\alpha$ -(2,2-dwuchlorowinylo)-benzylowy kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2',2'-dwubromowinylo)-cyklopropanokarboksylowego, ester 5-benzyl- $\alpha$ -(n-propen-1-ylo)-furfurylova-3 kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2',2'-dwubromowinylo)-cyklopropanokarboksylowego, ester 5-(4-fluorofenylo)- $\alpha$ -winylofurfurylova-3 kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2',2'-dwubromowinylo)-cyklopropanokarboksylowego, ester 3-benzyl- $\alpha$ -winylobenzylowy kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2',2'-dwubromowinylo)-cyklopropanokarboksylowego, ester 3-fenylotio- $\alpha$ -winylobenzylowy kwasu 2-(4-chlorofenylo)-izowalerianowego, ester 3-fenoksy- $\alpha$ -(1-chlorowinylo)-4-fluorobenzylowy kwasu 2-(4-chlorofenylo)-izowalerianowego, ester 3-fenoksy- $\alpha$ -trójfluorowinylobenzylowy kwasu 2-(4-chlorofenylo)-izowalerianowego, ester 3-fenoksy- $\alpha$ -izopropenylobenzylowy kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2',2'-dwuchlorowinylo)-cyklopropanokarboksylowego, ester 3-fenoksy- $\alpha$ -(2,2-dwuchlorowinylo)-benzylowy kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2',2'-dwuchlorowinylo)-cyklopropanokarboksyl-

[illegible]

2-(4-chlorofenilo)-izowalerianowego, ester 5-(4-fluorofenilo)- $\alpha$ -winylofurfurylowy-3 kwasu 2-(4-chlorofenilo)-izowalerianowego, ester 3-benzyl- $\alpha$ -winylobenzylowy kwasu 2-(4-chlorofenilo)-izowalerianowego. Rozumie się oczywiście, że określenie estru obejmuje wszystkie możliwe izomery.

Nowe estry kwasów karboksylowych o wzorze ogólnym 1 wytwarza się przez reakcję halogenków kwasowych o wzorze ogólnym  $Y-CO-Hal$ , w którym Y ma wyżej podane znaczenie, a Hal oznacza atom chlorowca, zwłaszcza chloru, ze związkiem o wzorze ogólnym 5, w którym  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  oraz Z mają wyżej podane znaczenie, przy czym reakcję prowadzi się w obecności środka wiążącego kwas.

Poza tym nowe estry o wzorze ogólnym 1 wytwarza się ewentualnie również przez reakcję kwasów o wzorze ogólnym  $Y-COOH$ , w którym Y ma wyżej podane znaczenia, z halogenkami o wzorze ogólnym 6, w którym  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  i Z mają wyżej podane znaczenia, a Hal oznacza atom chlorowca, zwłaszcza chloru, przy czym reakcję prowadzi się w obecności środka wiążącego kwas.

Dalszymi drogami syntezy jest reakcja kwasów o wzorze ogólnym  $Y-COOH$  ze związkami o wzorze ogólnym 5, w obecności środka wiążącego wodę oraz reakcja estrów alkilowych o wzorze ogólnym  $Y-COOR$ , w którym Y ma wyżej podane znaczenia, a R oznacza nierozgałęzioną lub rozgałęzioną grupę alkilową o 1–5 atomach węgla, ze związkami o wzorze ogólnym 5, w obecności katalizatora stosowanego w transestryfikacji.

Poszczególne sposoby reakcji przedstawione są na schematach 1–4.

Jako środki wiążące kwas w reakcjach wytwarzania według schematu 1 i 2 wchodzi w rachubę zasady organiczne, na przykład trzeciorzędowe aminy, jak trójetiloamina, trójmetyloamina, dwumetyloanilina, dwumetylobenzylamina albo pirydyna, jak również zasady nieorganiczne, jak wodorotlenki, tlenki, wodorowęglany albo węglany metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych, na przykład wodorotlenek sodowy, wodorotlenek potasowy, wodorotlenek wapniowy, wodorowęglan wapniowy, węglan potasowy, oraz alkoholany lub wodorki metali alkalicznych, na przykład wodorek sodowy albo III-rzęd.-butanolan potasowy. Środki wiążące kwas stosuje się w co najmniej molowych ilościach, w stosunku do związku o wzorze  $Y-CO-Hal$  względnie o wzorze 6.

Do reakcji według schematu 3 jako środki wiążące wodę odpowiednie są przykładowo dwucykloheksylokarboduimidy, nieorganiczne kwasy mineralne, jak kwas siarkowy albo fosforowy, kwasowe wymiennicze jonowe albo kwas p-toluenosulfonowy. Środki wiążące wodę stosuje się przy tym w ilościach co najmniej 0,02, korzystnie 0,05–0,4 mola, w stosunku do obecnego w nieodmiarze składnika reakcji o wzorze 5 względnie o wzorze  $Y-COOH$ .

Katalizatorami odpowiednimi do transestryfikacji według schematu reakcji 4 są wodorki albo alkoholany metali alkalicznych, jak wodorek sodowy, etanolan sodowy i trójfenylosód. Nadają się także alkoholany pierwiastków grupy IVb układu okresowego, jak czterometanolan tytanu lub czteroetanolan tytanu. Na mol estru o wzorze  $Y-COOR$  stosuje się korzystnie 0,02–0,4 mola katalizatora.

Wszystkie reakcje według schematów 1–4 prowadzi się w zakresie temperatur  $-10 - +150^\circ C$ , pod ciśnieniem normalnym albo zwiększonym.

W celu przeprowadzenia procesów składniki reakcji przedstawionych w poszczególnych schematach 1–4 stosuje się przeważnie w równomolowych stosunkach. Nadmiar tego albo innego składnika reakcji nie przynosi żadnych korzyści. Praktycznie reakcja przebiega ilościowo.

Procesy według schematów reakcji 1–4 przeprowadza się korzystnie w obecności odpowiednich rozpuszczalników albo rozcienialników, przy czym w rachubę wchodzi praktycznie wszystkie obojętne rozpuszczalniki organiczne. Należą tu acykliczne i cykliczne etery, jak eter dwuetylowy, czterowodorofuran lub dioksan, alkilowane alifatyczne i alicykliczne amidy kwasów karboksylowych, jak dwumetyloformamid lub N-metylopirolidon, alifatyczne i aromatyczne, ewentualnie chlorowane węglowodory, jak toluen, ksyleny, chloroform, n-heksan, cykloheksan, chlorobenzen, ketony jak aceton lub metyloetyloketon, nityle, jak acetonitryl, poza tym dwumetylosulfotlenek oraz sześciometylotrójamid kwasu fosforowego, jak również mieszaniny tych rozpuszczalników.

Reakcję według schematu 1 prowadzi się ewentualnie także w roztworze wodnym. Jako reakcję dwufazową można przeprowadzać proces według schematu 1 i 2, przy czym jako nierozpuszczalną w wodzie fazę organiczną stosuje się przykładowo etery, alifatyczne i aromatyczne, ewentualnie chlorowane węglowodory, zwłaszcza toluen albo chloroform, oraz ketony, jak metyloetyloketon.

Jeżeli do wytwarzania estrów o wzorze ogólnym 1 zastosuje się niejednorodną, optycznie czynną względnie cis- lub tranizomeryczne substancje wyjściowe, wówczas produkty końcowe występują w postaci mieszanin różnych optycznie czynnych izomerów jak również izomerów cis/trans. Te mieszaniny izomerów można znanymi metodami rozdzielić na jednorodne izomery. Pod pojęciem estru o wzorze ogólnym 1 rozumie się zarówno czyste izomery jak też ich mieszaniny.

Substancje wyjściowe o wzorze ogólnym  $Y-CO-Hal$  znane są z brytyjskiego opisu patentowego 1 446 304 oraz opisu patentowego St. Zjed. Am. 3 981 903. Związki o wzorze ogólnym 5 można wytwarzać znanymi

metodami, na przykład przez reakcję aldehydów ze związkami metaloorganicznymi albo przez przyłączenie alkinów do aldehydów z następnym częściowym uwodornieniem, np. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tom V/1b, strona 775–790, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1972. Związki o wzorach ogólnych  $Y-COOH$ , 6 i  $Y-COOR$  są również znane i można je wytwarzać znanymi metodami, np. opisy patentowe St. Zjed. Am. 3 979 519 i 3 981 903, belgijski opis patentowy 801 946, opisy patentowe RFN nr DE-OS 23 65 555 i nr DE-OS 22 31 312.

Poniższe przykłady objaśniają wytwarzanie substancji czynnych o wzorze ogólnym 1.

#### Przykład I.

a) Wytwarzanie alkoholu 3-fenoksy- $\alpha$ -winylobenzylowego 30 ml 1,6 molowego roztworu chlorku winylomagnezowego w czterowodorofuranie rozpuszcza się w 100 ml absolutnego czterowodorofuranu i w temperaturze  $0^{\circ}C$ , przy mieszaniu, z wykluczeniem wilgoci wkrapla się 9,8 g (0,05 mola) 3-fenoksybenzaldehydu w 100 ml absolutnego czterowodorofuranu. Miesza się przez 3 godziny w temperaturze  $25^{\circ}C$ , a następnie ostrożnie rozkłada mieszaninę reakcyjną nasyconym na zimno roztworem chlorku amonowego i kilkoma mililitrami 10% kwasu solnego, aż do rozpuszczenia się osadu. Potem wytrząsa się 3 razy z eterem, połączone ekstrakty eterowe przemywa roztworem wodorosiarczyny sodowego, roztworem wodorowęglanu sodowego i wodą, suszy nad siarczanem sodowym i zateża pod zmniejszonym ciśnieniem. Tak otrzymuje się 9,4 g żółtawego oleju, który jest wystarczająco czysty do dalszej reakcji.

|             |         |        |         |
|-------------|---------|--------|---------|
| Obliczono:  | C 79,62 | H 6,24 | O 14,14 |
| znaleziono: | C 79,3  | H 6,1  | O 14,5  |

b) Wytwarzanie estru 3-fenoksy- $\alpha$ -winylobenzylowego kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2',2'-dwubromowinylo)-cyklopropanokarboksylowego – substancja czynna 1

Do 5,1 g (0,05 mola) pirydyny, 100 ml absolutnego eteru i 11,4 g (0,05 mola) alkoholu 3-fenoksy- $\alpha$ -winylobenzylowego wkrapla się w temperaturze  $0-5^{\circ}C$ , przy mieszaniu, 15,8 g (0,05 mola) chlorku kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2',2'-dwubromowinylo)-cyklopropanokarboksylowego. Całość miesza się przez 12 godzin w temperaturze pokojowej, sączy następnie pod zmniejszonym ciśnieniem i przesącza przemywa kolejno 2N roztworem wodorowęglanu sodowego, 2N kwasem solnym i wodą. Po wysuszeniu nad siarczanem sodowym zateża się pod zmniejszonym ciśnieniem i otrzymany olej oczyszcza za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując jako eluent toluen.

Tak otrzymuje się mieszaninę izomerów o wzorze 7 w postaci żółtawego oleju wykazującego refrakcję  $n_D^{28} = 1,5823$ ; wydajność: 8 g.

#### Przykład II.

a) Wytwarzanie alkoholu 3-fenoksy-( $\alpha$ -trójfluorowinylo)-benzylowego. Do 100 ml absolutnego eteru wprowadza się w temperaturze  $-78^{\circ}C$  19,32 g (0,12 mola) gazowego 1-bromo-1,2,2-trójfluoroetenu. W tej temperaturze, w atmosferze azotu wkrapla się 66,6 ml 1,5 N roztworu butylolitu w n-heksanie. Po upływie 30 minut wkrapla się do tej mieszaniny reakcyjnej roztwór 19,8 g (0,1 mola) m-fenoksybenzaldehydu w 100 ml absolutnego eteru. Gdy mieszanina reakcyjna ogrzeje się do temperatury pokojowej, poddaje się ją hydrolizie nasyconym roztworem chlorku amonowego i rozcieńczonym kwasem solnym. Oddziela się fazę eterową, przemywa ją roztworem wodorowęglanu sodowego i wodą, suszy i zateża. Tak otrzymuje się 26 g ciemnoczerwonego oleju, który jest wystarczająco czysty do dalszych reakcji.

Małą ilość produktu oczyszcza się na kolumnie z żelu krzemionkowego mieszaniną cykloheksanu i acetonu w stosunku 85:15. Wyodrębnia się czerwony olej o refrakcji  $n_D^{23} = 1,5442$ .

b) Wytwarzanie estru 3-fenoksy-( $\alpha$ -trójfluorowinylo)-benzylowego kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2',2'-dwuchlorowinylo)-cyklopropanokarboksylowego – substancja czynna 2.

Do mieszaniny 14 g (0,05 mola) alkoholu 3-fenoksy-( $\alpha$ -trójfluorowinylo)-benzylowego w 150 ml absolutnego eteru i 5,6 g (0,06 mola)  $\gamma$ -pikoliny w temperaturze  $0-5^{\circ}C$  wkrapla się powoli roztwór 11,5 g (0,05 mola) chlorku kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2',2'-dwuchlorowinylo)-cyklopropanokarboksylowego w 20 ml absolutnego eteru. Całość miesza się przez noc w temperaturze pokojowej, sączy i roztwór eterowy przemywa 2N kwasem solnym, 2N roztworem wodorowęglanu sodowego i wodą, suszy nad siarczanem sodowym i zateża pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany olej oczyszcza się na kolumnie z żelu krzemionkowego stosując jako eluent mieszaninę cykloheksanu z acetonem w stosunku 85:15, wydajność: 10,2 g;  $n_D^{25} = 1,5390$ .

#### Przykład III.

a) Wytwarzanie alkoholu 2-benzyl- $\alpha$ -winylo-benzylowego 30 ml 1,6 molowego roztworu chlorku winylomagnezowego w czterowodorofuranie rozpuszcza się w 100 ml absolutnego czterowodorofuranu i do roztworu tego w temperaturze  $0^{\circ}C$  wkrapla się przy mieszaniu i z wykluczeniem wilgoci 9,8 g (0,05 mola) 2-benzylbenzaldehydu w 100 ml absolutnego czterowodorofuranu. Miesza się całość przez 3 godziny w temperaturze  $25^{\circ}C$

i rozkłada ostrożnie nasyconym na zimno roztworem chlorku amonowego i kilkoma mililitrami 10% kwasu solnego, aż do rozpuszczenia się osadu. Następnie wytrząsa się 3 razy z eterem, połączone fazy eterowe przemywa roztworem wodorosiarczynu sodowego, roztworem wodorowęglanu sodowego i wodą, suszy nad siarczanem sodowym i zatęża pod zmniejszonym ciśnieniem. Tak otrzymuje się 9,4 g żółtawego oleju, który jest wystarczająco czysty do dalszych reakcji;  $n_D^{21} = 1,5855$ .

b) Wytwarzanie estru 2-benzyl- $\alpha$ -winylo-benzylowego kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2',2'-dwuchlorowinylo)-cyklopropanokarboksylowego – substancja czynna 3. Do 4,6 g (0,05 mola)  $\gamma$ -pikoliny, 100 ml absolutnego eteru i 8,5 g (0,38 mola) alkoholu 2-benzyl- $\alpha$ -winylobenzylowego wkrapla się przy mieszaniu w temperaturze 0–5°C 91 g (0,04 mola) chlorku kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2',2'-dwuchlorowinylo)-cyklopropanokarboksylowego. Po 12-godzinnym mieszaniu w temperaturze 25°C sączy się mieszaninę reakcyjną pod zmniejszonym ciśnieniem i przesącza przemywa kolejno 2N roztworem wodorowęglanu sodowego, 2N kwasem solnym i wodą. Po wysuszeniu nad siarczanem sodowym zatęża się pod zmniejszonym ciśnieniem i otrzymany olej oczyszcza za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując toluen jako eluent.

Tak otrzymuje się 10,3 g mieszaniny izomerów o wzorze 8 w postaci żółtawego oleju o  $n_D^{21} = 1,5678$ .

#### Przykład IV.

a) Wytwarzanie alkoholu 2-benzyl-( $\alpha$ -trójfluorowinylo)-benzylowego. Do 100 ml absolutnego eteru wprowadza się w temperaturze –78°C 19,32 g (0,12 mola) gazowego 1-bromo-1,2,2-trójfluoroetenu. W tej temperaturze wkrapla się jednocześnie w kilku porcjach, w atmosferze azotu, 66,6 ml 1,5N roztworu butylolitu w n-heksanie i 19,6 g (0,1 mola) 2-benzylbenzaldehydu w 100 ml absolutnego eteru. Po dojściu mieszaniny reakcyjnej powoli do temperatury pokojowej poddaje się ją hydrolizie nasyconym roztworem chlorku amonowego i rozcieńczonym kwasem solnym. Oddziela się fazę eterową, przemywa ją 2N roztworem wodorowęglanu sodowego i wodą, suszy oraz zatęża. Otrzymuje się 26,7 g ciemnoczerwonego oleju, który jest wystarczająco czysty do dalszych reakcji.

Małą ilość tego oleju oczyszcza się na kolumnie z żelu krzemionkowego mieszaniną cykloheksanu z acetonem w stosunku 85:15. Wyodrębnia się czerwony olej o refrakcji  $n_D^{23} = 1,5388$ .

b) Wytwarzanie estru 2-benzyl-( $\alpha$ -trójfluorowinylo)-benzylowego kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2',2'-dwubromowinylo)-cyklopropanokarboksylowego – substancja czynna 4. Do mieszaniny 11,1 g (0,04 mola) alkoholu 2-benzyl-( $\alpha$ -trójfluorowinylo)-benzylowego w 100 ml absolutnego eteru i 4,6 g (0,05 mola)  $\gamma$ -pikoliny wkrapla się powoli w temperaturze 0–5°C roztwór 19,0 g (0,05 mola) chlorku kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2',2'-dwubromowinylo)-cyklopropanokarboksylowego w 20 ml absolutnego eteru. Całość miesza się przez noc w temperaturze pokojowej, sączy i przemywa roztwór eterowy 2N kwasem solnym, 2N roztworem wodorowęglanu sodowego i wodą, po czym suszy nad siarczanem sodowym i zatęża pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany olej oczyszcza się na kolumnie z żelu krzemionkowego stosując jako eluent mieszaninę cykloheksanu i acetonu w stosunku 85:15. Tak otrzymuje się 10,4 g oleju o wzorze 9 w postaci mieszaniny izomerów o refrakcji  $n_D^{21} = 1,5561$ .

Analogicznie wytwarza się substancje czynne o wzorze ogólnym 10, przedstawione szczegółowo w tablicy I oraz substancje czynne o wzorze ogólnym 19, przedstawione szczegółowo w tablicy II.

Tablica I

| Substancja<br>czynna<br>nr | Y       | Z       | $n_D$               |
|----------------------------|---------|---------|---------------------|
| 5                          | wzór 11 | wzór 12 | $n_D^{23} = 1,5628$ |
| 6                          | wzór 11 | wzór 13 | $n_D^{23} = 1,5595$ |
| 7                          | wzór 14 | wzór 13 | $n_D^{23} = 1,5655$ |
| 8                          | wzór 15 | wzór 12 | $n_D^{25} = 1,5603$ |
| 9                          | wzór 15 | wzór 13 | $n_D^{23} = 1,5630$ |
| 10                         | wzór 11 | wzór 16 | $n_D^{23} = 1,5621$ |
| 11                         | wzór 11 | wzór 17 | $n_D^{21} = 1,5672$ |
| 12                         | wzór 15 | wzór 17 | $n_D^{21} = 1,5721$ |
| 13                         | wzór 14 | wzór 18 | $n_D^{21} = 1,5810$ |

Tablica II

| Substancja<br>czynna<br>nr | Y       | Z       | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | R <sup>3</sup> | n <sub>D</sub>                        |
|----------------------------|---------|---------|----------------|----------------|----------------|---------------------------------------|
| 14                         | wzór 20 | wzór 12 | F              | F              | F              | n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1,5422 |
| 15                         | wzór 14 | wzór 12 | F              | F              | F              | n <sub>D</sub> <sup>22</sup> = 1,5515 |
| 16                         | wzór 11 | wzór 16 | F              | F              | F              | n <sub>D</sub> <sup>23</sup> = 1,5358 |
| 17                         | wzór 15 | wzór 16 | F              | F              | F              | n <sub>D</sub> <sup>23</sup> = 1,5351 |
| 18                         | wzór 15 | wzór 12 | H              | F              | F              | n <sub>D</sub> <sup>22</sup> = 1,5553 |
| 19                         | wzór 15 | wzór 13 | F              | F              | F              | n <sub>D</sub> <sup>22</sup> = 1,5320 |
| 20                         | wzór 14 | wzór 12 | H              | F              | F              | n <sub>D</sub> <sup>22</sup> = 1,5626 |
| 21                         | wzór 14 | wzór 13 | F              | F              | F              | n <sub>D</sub> <sup>22</sup> = 1,5452 |
| 22                         | wzór 11 | wzór 16 | H              | F              | F              | n <sub>D</sub> <sup>23</sup> = 1,5572 |
| 23                         | wzór 11 | wzór 18 | F              | F              | F              | n <sub>D</sub> <sup>22</sup> = 1,5426 |
| 24                         | wzór 11 | wzór 13 | F              | F              | F              | n <sub>D</sub> <sup>22</sup> = 1,5223 |

Środek według wynalazku odpowiedni jest do skutecznego zwalczania szkodników z klasy owadów i pajęczaków.

Do szkodliwych owadów należą z rzędu motyli (Lepidoptera) przykładowo *Plutella maculipennis* (tanioś krzyżowiaczek), *Leucoptera coffeella*, *Hyponomeuta malinellus* (namiotnik jabłoniowy), *Argyresthia conjugella* (licinek jarzębiaczek), *Sitotroga cerealella* (skośnik zbożowiaczek), *Phthorimaea operculella* (skośnik ziemniaczek), *Capua reticulana*, *Sparganothis pilleriana* (zwójka skoczoweczka), *Cacoecia murinana* (wyłogówka czarna), *Tortrix viridana* (zwójka zieloneczka), *Clysia ambiguella* (zwójka kwasigroneczka), *Evetria buoliana* (zwójka sosnoweczka), *Polychrosis botrana* (zwójka krzyżoweczka), *Cydia pomonella* (owocówka jabłkoweczka), *Laspeyresia molesta* (owocówka południoweczka), *Laspeyresia funebrana* (owocówka śliwkoweczka), *Ostrinia nubilalis* (omacnica prosowianka), *Loxostege sticticalis* (omacnica byliczanka), *Ephestia kuehniella* (inklik mączny), *Chilo suppressalis* (omacnicowate), *Galleria mellonella* (barciak większy), *Malacosoma neustria* (przędka pierścienica), *Dendrolimus pini* (barczatka sósnowka), *Thaumetopoea pityocampa* (korowódka), *Phalera bucephala* (narożnica zbrojówka), *Cheimatobia brumata* (piędzik przedzimek), *Hibernia defoliaria* (zimówek ogołotniak), *Bupalus piniarius* (poproch cetyniak), *Hyphantria cunea* (oprzędnicza jesienna), *Agrotis segetum* (rolnica zbożówka), *Agrotis ypsilon* (rolnica gwoździówka), *Barathra brassicae* (piętnówka kapustnica), *Cirphis unipuncta*, *Prodenia litura* (sówka), *Laphygma exigua*, *Panolis flammea* (strzygonia choinówka), *Earias insulana*, *Plusia gamma* (błyszczka jarzynówka), *Alabama argillacea*, *Lymantria dispar* (brudnica nieparka), *Lymantria monacha* (brudnica mniszka), *Pieris brassicae* (bielinek kapustnik), *Aporia crataegi* (nistrzyp głogowiec),; z rzędu chrząszczy (Coleoptera) przykładowo *Blitophaga undata* (omarliniec), *Melanotus communis* (drutowiec), *Limonius californicus* (drutowiec), *Agriotes lineatus* (rolowiec), *Agricotes obscurus* (osiewnik ciemny), *Agrilus sinuatus* (opiętek), *Meligethes aeneus* (słodyszek rzepakowiec), *Atomaria linearis* (drobnica burakowa), *Epilachna varicestris* (biedronka fasoli), *Phyllopertha horticola* (ogrodnica niszczylistka), *Popillia japonica* (popilia japońska), *Melolontha melolontha* (chrabaszcz majowy), *Melolontha hippocastani* (kasztanowiec), *Amphimallus solstitialis* (guniak czerwcyk), *Crioceris asparagi* (poskrzypka), *Lema melanopus* (skrzypionka zbożowa), *Leptinotarsa decemlineata* (stonka ziemniaczana), *Phaedon cochleariae* (żaczek warzuchówka), *Phyllotreta nemorum* (pchełki właściwe), *Chaetocnema tibialis* (pchełka burakowa), *Phylloides chrysocephala*, *Diabrotica 12-punctata*, *Cassida nebulosa* (tarczyk mgławcy), *Bruchus lentis* (strąkowiec soczewicy), *Bruchus rufimanus* (strąkowiec bobowy), *Bruchus pisorum* (strąko-

wiec grochowy), *Sitona lineatus* (oprzędzik przegowany), *Otiorrhynchus sulcatus* (opuchlak truskawkowiec), *Otiorrhynchus ovatus* (opuchlak rudonogi), *Hyllobius abietis* (szeliniak sosnowiec), *Byctiscus betulae* (tutkarz cygarowiec), *Anthonomus pomorum* (kwiecień jabłkowiec), *Anthonomus grandis* (kwiecień bawełny), *Ceuthorrhynchus assimilis* (chowacz podobnik), *Ceuthorrhynchus napi* (chowacz brukwiaczek), *Sitophilus granaria*, *Anisandrus dispar* (nieparek pospolity), *Ips typographus* (kornik drukarz), *Blastophagus piniperda* (cetyniec większy); z rzędu muchówek (Diptera) przykładowo *Mayetiola destructor* (pryszczonek heski), *Dasyneura brassicae* (pryszczonek kapustnik), *Contarinia tritici* (paciornica pszeniczanka), *Haplodiplosis equestris* (pryszczonek zbożowiec), *Tipula paludosa* (komarnica błotnica), *Tipula oleracea* (komarnica warzywna), *Dacus cucurbitae* (muchówka melonowa), *Dacus oleae* (muchówka oliwkowa), *Ceratitis capitata* (muchówka śródziemnomorska), *Rhagoletis cerasi* (nasionnica trześniówka), *Rhagoletis pomonella* (nasionnica jabłoni), *Anastrepha ludens*, *Oscinella frit* (ploniarka zbożówka), *Phorbia coarctata* (śmietka ozimówka), *Phorbia antiqua* (śmietka cebulanka), *Phorbia brassicae* (śmietka kapuściana), *Pegomya hyoscyami* (śmietka ćwiklanka), *Musca domestica* (much domowa); z rzędu błonkówek (Hymenoptera), przykładowo *Athalia rosae* (gnataz rzepakowiec), *Hoplocampa minuta* (owocnica żółtoroga), *Monomorium pharaonis* (mrówki faraona), *Solenopsis geminata*, *atta sexdens*; z rzędu pluskwiaków różnoskrzydłych, przykładowo *Nezara viridula* (pluskwiak zielony), *Eurygaster integriceps* (żółtwiniek zbożowy), *Blissus leucopterus* (pluskwiak), *Dysdercus cingulatus* (pluskwiak z rodziny kowalowatych), *Dysdercus intermedius* (pluskwiak), *Piesma quadrata* (płaszczyniec burakowy), *Lygus pratensis* (zmienik ziemniaczak); z rzędu pluskwiaków równoskrzydłych (Homoptera), przykładowo *Perkinsiella saccharicida*, *Nilaparvata lugens*, *Empoasca fabae* (skoczek ziemniaczek), *Psylla mali* (miodówka jabłoniowa), *Psylla piri* (miodówka gruszowa), *Trialeurodes vaporariorum* (mączlik szklarniowiec), *Aphis fabae* (mszyca trzmielinowo-burakowa), *Aphis pomi* (mszyca jabłoniowa), *Aphis sambuci* (mszyca czarnego bzu), *Aphidula nasturtii* (mszyca szakłakowo-ziemniaczana), *Cerosiphia gossypii* (mszyca kruszynowo-ogórkowa), *Sappaphis mali* (mszyca jabłoniowo-babkowa), *Sappaphis mala*, *Dysphis radicola*, *Brachycaudus cardui* (mszyca sliwowo-ostowa), *Brevicoryna brassicae* (mszyca kapuściana), *Phorodon humuli* (mszyca chmielowa), *Rhopalomyzus ascalonicus* (mszyca cebulowa wielożerna), *Myzodes persicae* (mszyca brzoskwińsko-ziemniaczana), *Myzus cerasi* (mszyca wiśniowo-przytuliowa), *Dysaulcorthum pseudosolani* (mszyca ziemniaczana plamista), *Acyrtosiphon onobrychis* (mszyca grochowa), *Macrosiphon rosae* (mszyca różano-szczeciowa), *Megoura viciae* (mszyca wykowa), *Schizoneura lanuginosa* (bawełnica gruszkówka), *Pemphigus bursarius*, *Dreyfusia nordmannianae*, *Dreyfusia piceae* (mszyca jodłowo-korowa), *Adelges laricis*, *Viteus vitifolii* (filoksera winiec); z rzędu termitów (Isoptera), przykładowo *Reticulitermes lucifugus*, *Termes natalensis*, *Calotermes flavicollis*, *Leucotermes flavipes*; z rzędu prostoskrzydłych (Orthoptera), przykładowo *Forficula auricularia*, *Acheta domestica* (świerszcz domowy), *Gryllotalpa gryllotalpa* (turkuć podjadek), *Tachycines asynamorus* (pasikonik szklarniowiec), *Locusta migratoria* (szarańcza wędrowna), *Stauronotus maroccanus*, *Schistocerca peregrina*, *Nomadacris septemfasciata*, *Melanoplus spretus* (szarańcza), *Melanoplus femur-rubrum*, *Blatta orientalis* (karaczan wschodni), *Blattella germanica* (prusak), *Periplaneta americana* (karaczan amerykański), *Blaber gigantea*.

Do klasy pajęczaków (Arachnoidea) należą mole i roztocza (Acarina), na przykład *Ixodes ricinus*, *Ornithodoros moubata*, *Amblyomma americanum*, *Dermacentor silvarum*, *Boophilus microplus*, *Tetranychus telarius*, *Tetranychus atlanticus*, *Tetranychus pacificus*, *Paratetranychus pilosus*, *Bryobia praetiosa*.

Środek według wynalazku stosuje się z dobrym skutkiem w ochronie roślin jak również do zwalczania szkodników w zakresie higieny, ochrony zapasów oraz weterynarii.

Substancje czynne w postaci preparatów albo przyrządzonych z nich form użytkowych, np. w postaci odpowiednich do bezpośredniego rozpylania roztworów, proszków, suspensji lub dyspersji, emulsji, dyspersji olejowych, past, środków do opylania, środków do posypywania albo granulatów, stosuje się przez opryskiwanie, rozpylanie mgławicowe, opylanie, posypywanie albo polewanie. Formy użytkowe zależą w zupełności od pożądanego celu i w każdym przypadku powinny zapewniać możliwie jak najlepsze rozprowadzenie substancji czynnej środka.

W celu wytworzenia odpowiednich do bezpośredniego rozpylania roztworów, emulsji, past albo dyspersji olejowych stosuje się frakcje oleju mineralnego o temperaturze wrzenia od średniej do wysokiej, jak naftę świetlną albo olej do silników Diesla, dalej oleje ze smoły węglowej jak również oleje pochodzenia roślinnego albo zwierzęcego, alifatyczne, cykliczne i aromatyczne węglowodory, np. benzen, toluen, ksylen, parafinę, czterowodoronaftalen, alkilowane naftaleny albo ich pochodne, np. metanol, etanol, propanol, butanol, chloroform, czterochlorek węgla, cykloheksanol, cykloheksanon, chlorobenzen, izoforon, silnie polarne rozpuszczalniki, np. dwumetyloformamid, dwumetylosulfotlenek, N-metylopirolidon lub wodę.

Wodne formy użytkowe wytwarza się z koncentratów emulsyjnych, past albo proszków zawieszinowych lub dyspersji olejowych przez dodanie wody. W celu wytworzenia emulsji, past albo dyspersji olejowych substancje

jako takie albo rozpuszczone w oleju lub rozpuszczalniku homogenizuje się w wodzie przy zastosowaniu środków zwilżających, zwiększających przyczepność, dyspergujących albo emulgujących. Można również wytwarzać odpowiednio do rozcieńczania wodą koncentraty składające się z substancji czynnej, środka zwilżającego, zwiększającego przyczepność, dyspergującego albo emulgującego i ewentualnie rozpuszczalnika albo oleju.

Jako substancje powierzchniowo czynne wchodzi w rachubę sole metali alkalicznych, metali ziem alkalicznych oraz sole amonowe kwasu ligninosulfonowego, kwasu naftalenosulfonowego i kwasu fenolosulfonowego, alkiloarylosulfoniany, siarczany alkilowe, alkanosulfoniany, sole metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych kwasu dwubutylo-naftalenosulfonowego, siarczanowany oksyetylenowany alkohol laurylowy, siarczany alkoholi tłuszczowych, sole metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych kwasów tłuszczowych, sole siarczanowanych heksadekanoli, heptadekanoli i oktadekanoli, sole siarczanowanego eteru glikolu i alkoholu tłuszczowego, produkty kondensacji sulfonowanego naftalenu i pochodnych naftalenu z formaldehydem, produkty kondensacji naftalenu względnie kwasów naftalenosulfonowych z fenolem i formaldehydem, eter oktylofenolowy polioksyetyleny, etoksylowany izooktylofenol, oktylofenol i nonylofenol, etery alkilofenolowe poliglikolu, eter trójbutylofenylowy poliglikolu, alkiloarylopolieteroalkohole, alkohol izotridecylowy, kondensaty alkoholi tłuszczowych z tlenkiem etylenu, etoksylowany olej rycynowy, etery alkilowe polioksyetyleny, etoksylowany polioksypropylen, acetaloeter laurylowy poliglikolu, estry sorbitu, lignina, ługi posiarczynowe i metyloceluloza.

Proszki, środki do posypywania i opylania wytwarza się przez zmieszanie albo wspólne zmielenie substancji czynnych ze stałym nośnikiem.

Granulaty, np. granulaty w otoczkach, nasycane i jednorodne, wytwarza się przez naniesienie substancji czynnych na stałe nośniki. Jako stałe nośniki stosuje się np. ziemię mineralną jak silikażel, kwasy krzemowe, żele krzemionkowe, krzemiany, talk, kaolin, glinę Attaclay, wapien, wapno, kredę, glinę bolus, less, ton, dolomit, diatomit, siarczan wapniowy i magnezowy, tlenek magnezowy, zmielone tworzywa sztuczne, nawozy jak np. siarczan amonowy, fosforan amonowy, azotan amonowy, moczniki i produkty roślinne jak maki zbożowe, mączkę z kory drzewnej, drewna i łupin orzechów, proszek celulozowy oraz inne stałe nośniki.

Preparaty zawierają na ogół 0,1–95% wagowych, zwłaszcza 0,5–90% wagowych substancji czynnej.

Stężenia substancji czynnych w gotowych do użycia preparatach mogą zmieniać się w szerokim zakresie i wynoszą na ogół 0,0001–10%, zwłaszcza 0,01–1%.

Substancje czynne środka według wynalazku można stosować z dobrym wynikiem sposobem bardzo małych objętości (ULV), przy czym możliwe jest nanoszenie preparatów zawierających powyżej 95% substancji czynnej albo prawie czystej substancji czynnej.

Niżej podane są przykłady preparatów:

I. 3 części wagowe estru 3-fenoksy- $\alpha$ -winylobenzylowego kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2',2'-dwubromowinylo)-cyklopropanokarboksylowego miesza się dokładnie z 97 częściami wagowymi subtelnie sproszkowanego kaolinu. Tak otrzymuje się środek do opylania zawierający 3% wagowe substancji czynnej.

II. 30 części wagowych 3'-fenoksy- $\alpha$ -winylobenzyl- $\alpha$ -izopropyl-4-chlorofenylooctanu miesza się dokładnie z mieszaniną 92 części wagowych sproszkowanego żelu krzemionkowego i 8 części wagowych oleju parafinowego, którym opryskano powierzchnię tego żelu. Tak otrzymuje się preparat substancji czynnej o dobrej przyczepności.

III. 20 części wagowych 5'-benzyl- $\alpha$ -winylofurylo-3'-metylo- $\alpha$ -izopropyl-4-chlorofenylooctanu rozpuszcza się w mieszaninie złożonej z 80 części wagowych ksylenu, 10 części wagowych produktu przyłączenia 8–10 moli tlenu etylenu do 1 mola N-monoetanoloamidu kwasu olejowego, 5 części wagowych soli wapniowej kwasu dodecylobenzenosulfonowego i 5 części wagowych produktu przyłączenia 40 moli tlenu etylenu do 1 mola oleju rycynowego. Przez wylanie i subtelne rozprowadzenie roztworu w 100 000 części wagowych wody otrzymuje się dyspersję wodną zawierającą 0,02% wagowe substancji czynnej.

IV. 20 części wagowych estru 3-fenoksy-( $\alpha$ -trójfluorowinylo)-benzylowego kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2',2'-dwuchlorowinylo)-cyklopropanokarboksylowego rozpuszcza się w mieszaninie złożonej z 40 części wagowych cykloheksanonu, 30 części wagowych izobutanolu, 20 części wagowych produktu przyłączenia 7 moli tlenu etylenu do 1 mola izooktylofenolu i 10 części wagowych produktu przyłączenia 40 moli tlenu etylenu do 1 mola oleju rycynowego. Przez wylanie i dokładne rozprowadzenie roztworu w 100 000 części wagowych wody otrzymuje się dyspersję wodną zawierającą 0,02% wagowe substancji czynnej.

Do środka według wynalazku można dodawać, ewentualnie także dopiero bezpośrednio przed stosowaniem (mieszanie w zbiorniku), oleje różnego rodzaju, środki chwastobójcze, środki grzybobójcze, inne środki owadobójcze, środki bakteriobójcze. Środki te można mieszać ze środkiem według wynalazku w stosunku wagowych 1:10–10:1.

Przykładowo można domieszać środki takie jak: 1,2-dwubromo-3-chloropropan, 1,3-dwuchloropropen, 1,3-dwuchloropropen + 1,2-dwuchloropropan, 1,2-dwubromoetan, 2-II-rzęd.-butylofenylo-N- metylokarbami-

nian, o-chlorofenylo-N- metylokarbaminian, 3-izopropyl-5-metylofenylo- N-metylokarbaminian, o-izopropoksy-fenylo-N- metylokarbaminian, 3,5-dwumetylo-4- metylomerkaptofenylo-N- metylokarbaminian, 4-dwumetylo-amino-3,5- ksylilo-N- metylokarbaminian, 2-(1,3-dioksolanilo-2)- fenyl-N- metylokarbaminian, 1-naftylometyleno-N- metylokarbaminian, 2,3-dwuwodoro-2,2- dwumetylobenzofuranylo-7- N-metylokarbaminian, 2,2-dwumetylo-1,3- benzodioksolilo-4- N-metylokarbaminian, 2-dwumetyloamino-5,6- dwumetylo-4- pirymidynoldwumetylokarbaminian, O-(metylokarbamyl)- oksym aldehydu 2-metylo-2-(metylotio)- propionowego, S-metylo-N-metylokarbamyloksytioacetamidyna, metylo-N',N'-dwumetylo- N-metylokarbamyloksi-1- tiohydroksyamidyna, N-(2-metylo-4-chlorofenylo)- N',N'-dwumetyloformamidyna, czterochlorotiofen, 1-(2,6-dwufluorobenzoilo)-3-(4-chlorofenylo)-mocznik, O,O-dwumetylo-O-(p-nitrofenylo)- tiofosforan, O,O-dwumetylo-O-(p-nitrofenylo)- tiofosforan, O-etylo-O-(p-nitrofenylo)- fenylotiofosfonian, O,O-dwumetylo-O-(3-metylo- 4-nitrofenylo)- tiofosforan, O,O-dwumetylo-O-(2,4-dwuchlorofenylo)- tiofosforan, O-etylo-O-(2,4-dwuchlorofenylo)- fenylotiofosfonian, O,O-dwumetylo-O-(2,4,5-trójkchlorofenylo)-tiofosforan, O-etylo-O-(2,4,5- trójkchlorofenylo)- etylotiofosfonian, O,O-dwumetylo-O-(4-bromo- 2,5-dwuchlorofenylo)- tiofosforan, O,O-dwumetylo-O- (2,5-dwuchloro-4-jodofenylo)- tiofosforan, O,O-dwumetylo-O-(3-metylo- 4-metylotiofenylo)- tiofosforan, izopropylamid kwasu O-etylo-O-(3-metylo-4- metylotiofenylo)- fosforowego, O,O-dwumetylo-O-/p-(metylosulfinylo)- fenyl-/tiofosforan, O-etylo-S-fenylotiodwutiofosforan, O,O-dwumetylo-/2-chloro-1- (2,4-dwuchlorofenylo)-winylo/- fosforan, O,O-dwumetylo-/2-chloro-1- (2,4,5-trójkchlorofenylo)- winylofosforan, O,O-dwumetylo-S-(1'-fenylo)- etylotiofosforan, tlenek bis-(dwumetyloamino)- fluorofosfiny, oktametylopirofosforamid, O,O,O,O-czteroetylodwutio-pirofosforan, S-chlorometylo-O,O- dwutiodwutiofosforan, O-etylo-S,S-dwupropyl- dwutiofosforan, O,O-dwumetylo-O-2,2- dwuchlorowinylofosforan, O,O-dwumetylo-1,2-dwubromo- 2,2-dwuchloroetylofosforan, O,O-dwumetylo-2,2,2-trójkchloro- 1-hydroksyetylofosfonian, O,O-dwumetylo-S-(1,2- dwukarboetoksyetylo-1)- dwutiofosforan, O,O-dwumetylo-O-(1-metylo- 2-karbometoksywinylo)- fosforan, O,O-dwumetylo-S-(N- metylokarbamylometylo)- dwutiofosforan, O,O-dwumetylo-S-(N- metylokarbamylometylo)- dwutiofosforan, O,O-dwumetylo-S-(N- formylo-N- metylokarbamylometylo)- dwutiofosforan, O,O-dwumetylo-O-/1-metylo-2- (metylokarbamyl)- winylo/-fosforan, O,O-dwumetylo-O/(1-metylo-2-dwumetylokarbamyl)- winylo/-fosforan, O,O-dwumetylo-O/(1-metylo-2-chloro-2- dwumetylokarbamyl)- winylo/-fosforan, O,O-dwumetylo-S-(etylometylo)- dwutiofosforan, O,O-dwumetylo-S/(p- chlorofenylotio)- metylo-/dwutiofosforan, O,O-dwumetylo-S-(2- etylotioetylo)- tiofosforan, O,O-dwumetylo-S-(2-etylometylo)- dwutiofosforan, O,O-dwumetylo-S-(2- etylosulfinyloetylo)- tiofosforan, O,O-dwumetylo-S-(2- etylotioetylo)- dwutiofosforan, O,O-dwumetylo-S-(2- etylosulfinyloetylo)- tiofosforan, O,O-dwumetylotiofosforylo- iminofenylacetonyl, O,O-dwumetylo-S-(2-chloro-1- ftalimidoetylo)- dwutiofosforan, O,O-dwumetylo-S-(6- chlorobenzoksazon-2-ylo-3)- metylo-dwutiofosforan, O,O-dwumetylo-S-(2- metoksy-1,3,4-tiadiazol- 5-/4H/-onylo-4-metylo)- dwutiofosforan, O,O-dwumetylo-O-(3,5,6- trójkchloropirydylo-2)- tiofosforan, O,O-dwumetylo-O-(2-pirazylo)- tiofosforan, O,O-dwumetylo-O-(2-izopropyl-4- metylpirymidynilo-6)- tiofosforan, O,O-dwumetylo-O-(2- dwumetyloamino-6-metylo-4- pirymidynilo)- tionofosforan, O,O-dwumetylo-S-(4-keto-1,2,3- benzotriazyn-3-/4H/- ylometylo)- dwutiofosforan, O,O-dwumetylo-S-(4,6-dwuamino- 1,3,5-triazynilo-2)-metylo/- dwutiofosforan, O,O-dwumetylo-(1-fenylo-1,2,4-triazolilo-3)- tionofosforan, amid kwasu O,S-dwumetylotiofosforowego, N-acetyloamid kwasu O,S-dwumetylotiofosforowego,  $\gamma$ -sześcioclorocykloheksan, 1,1-dwu-(p-metoksyfenylo)-2,2,2- trójkchloroetan, 3-tlenek 6,7,8,9,10,10-sześciocloro- 1,5,5a,6,9,9a-sześciowodoro- 6,9-metano-2,4,3- benzodioksatiepiny, pyretryny, DL-2-allilo-3-metylocyklopenten- 2-on-1-ylo-4-DL-cis, transchryzantemian, 5-benzylfurylo-3- metylo-DL-cis, trans-chryzantemian, 3-fenoksybenzylo( $\pm$ )-cis, trans-2,2-dwumetylo-3-(2,2- dwuchlorowinylo)- cyklopropanokarboksylan,  $\alpha$ -cyjano-3-fenoksybenzylo( $\pm$ )- cis, trans-2,2-dwumetylo-3-(2,2- dwuchlorowinylo)- cyklopropanokarboksylan, (s)- $\alpha$ -cyjano-3- fenoksybenzylo-cis(1R,3R)- 2,2-dwumetylo-3-(2,2- dwubromowinylo)- cyklopropanokarboksylan, 3,4,5,6-czterowodoroftalimidoetylo- DL-cis, trans-chryzantemian, 2-metylo-5-(2-propynylo)-3- furylometylochryzantemian,  $\alpha$ -cyjano-3-fenoksybenzylo-  $\alpha$ -izopropyl-4- chlorofenylooctan.

Zwłaszcza korzystne jest łączenie związków o wzorze ogólnym 1 także z substancjami, które powodują synergetyczny i wzmożony efekt działania na Pyrethroide. Przykładami takich substancji są między innymi piperonylobutoksyd, propynyloeter, propynylooksymy, propynylokarbaminiany i propynylofosfoniany, 2-(3,4-metylenodwuoksyfenoksy)- 3,6,9-trójksoaundekan, S,S,S-trójkbutylotiótiofosforan, 1,2-metylenodwuoksy-4-(2-octylo-sulfonylo-propylo)- benzen, 1-n-dodecyloimidazol, 1-(1,5,9-trójmetylodocylo)- imidazol, 1/2-chloro-2-(4-fluorofenylo)- etylo-/1,2,4-triazol, 1-(2-fenylotio)-1,2,4-triazol, 1-(2-chloro-2-fenylotio)- 1,2,4-triazol, 1-(3-fenylon-propylo)- 1,2,4-triazol.

Poniższe przykłady wykazują działanie biologiczne środka według wynalazku. Jako substancję porównawczą użyto ester 3-fenoksybenzylowy kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2'2'- dwumetylowinylo)- cyklopropanokarboksylowego, znany z Agr. Biol. Chem. 37, 2681 (1973).

**Przykład A.** Działanie kontaktowe na muchy domowe: Próba zastosowania – czterodniowe dojrzałe owady w lekkiej narkozie CO<sub>2</sub> otrzymały do brzusznie 1 µl acetonowego roztworu substancji czynnej. Do tego celu użyto strzykawki mikrometrycznej. Następnie po 20 owadów doświadczalnych z tego samego traktowania umieszczono w torebce z folii o pojemności około 500 ml. Po upływie 4 godzin policzono owady ułożone na grzbiecie i graficznie ustalono LD 50.

Uzyskane wyniki przedstawione są w tablicy III.

Tablica III

| Substancja czynna<br>nr | LD 50           |
|-------------------------|-----------------|
| 1                       | 0,014 µg/muchę  |
| 5                       | 0,0098 µg/muchę |
| Substancja porównawcza  | 0,017 µg/muchę  |

**Przykład B.** Działanie kontaktowe na karaczany wschodnie (*Blatta orientalis*)

Na dnie słoika o pojemności 1 litra umieszczono acetonowy roztwór substancji czynnej. Po odparowaniu rozpuszczalnika w każdym słoiku umieszczono 5 dojrzałych karaczanów.

Stopień śmiertelności oznaczono po 48 godzinach, a uzyskane wyniki przedstawione są w tablicy IV.

Tablica IV

| Substancja czynna<br>nr | Ilość substancji<br>czynnej (mg) | Stopień<br>śmiertelności (%) |
|-------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| 1                       | 0,1                              | 100                          |
|                         | 0,05                             | 80                           |
| 5                       | 0,1                              | 100                          |
|                         | 0,05                             | 70                           |
| 8                       | 0,1                              | 100                          |
| Substancja porównawcza  | 0,1                              | 20                           |

**Przykład C.** Działanie żołądkowe i kontaktowe na gąsienice tantnisia krzyżowiaczka (*Plutella maculipennis*)

Liście młodych roślin kapusty zanurzono na 3 sekundy do wodnej emulsji substancji czynnej i po krótkim otrząśnięciu ułożono je na wilgotnym filtrze w szalce Petri'ego. Potem na każdym liście umieszczono 10 gąsienic w 4. stopniu rozwoju.

Po upływie 48 godzin uceniono działanie substancji czynnej. Wyniki podane są w tablicy V.

Tablica V

| Substancja czynna<br>nr | Stopień śmiertelności przy stężeniu<br>substancji czynnej |                  |
|-------------------------|-----------------------------------------------------------|------------------|
|                         | 0,001% wagowych                                           | 0,0005% wagowych |
| 5                       | 100                                                       | 80               |

**Przykład D.** Działanie kontaktowe na larwy komara (*Aedes segypti*) 200 ml wody wodociągowej zadano preparatem substancji czynnej i obsadzono 30–40 larwami komara w 4 stadium rozwoju. Doświadczenie prowadzono w temperaturze 20°C. Po upływie 24 godzin oceniono działanie, a wyniki przedstawione są w tablicy VI.

Tablica VI

| Substancja czynna<br>nr | Stężenie preparatu sub-<br>stancji czynnej<br>(ppm) | Stopień<br>śmiertelności (%) |
|-------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------|
| 5                       | 0,01                                                | 100                          |
| 5                       | 0,004                                               | około 80                     |

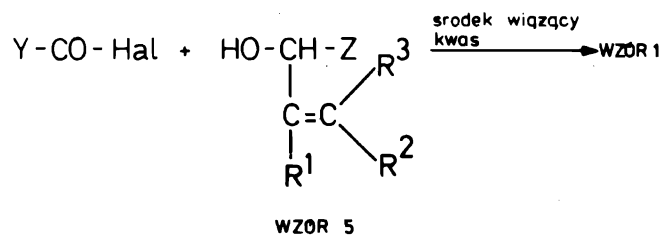
Przykład E. Działanie kontaktowe na kleszcze (*Ornithodoros moubata*). Do prób użyto larwy kleszczy w 3. stadium rozwoju. Umieszczono je w papierowych torebkach i zanurzono na 3 sekundy w badanej emulsji. Następnie torebki powieszono i po upływie 48 godzin oceniono wyniki badania, które przedstawione są w tablicy VII.

Tablica VII

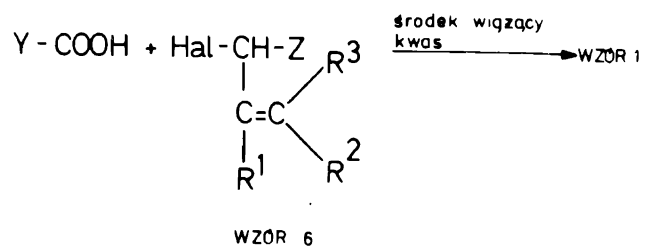
| Substancja czynna<br>nr | Stężenie substancji czynnej<br>w badanej emulsji<br>(% wagowe) | Stopień śmiertelności<br>(%) |
|-------------------------|----------------------------------------------------------------|------------------------------|
| 5                       | 0,0001                                                         | 100                          |
| 5                       | 0,00005                                                        | 80                           |

## Zastrzeżenie patentowe

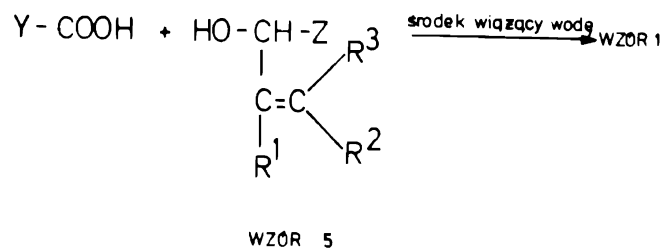
Środek szkodnikobójczy zawierający stały albo ciekły nośnik oraz 0,1–95% wagowych substancji czynnej, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera ester kwasu karboksylowego o wzorze ogólnym 1, w którym  $R^1$ ,  $R^2$  i  $R^3$  są jednakowe albo różne i oznaczają atom wodoru albo chlorowca, grupy alkilową lub alkenylową zawierające do 5 atomów węgla, Y oznacza grupę 3-(2,2-dwuchlorowcowinylo)- 2,2-dwumetylocyklopropylową albo grupę o wzorze ogólnym 2, w którym  $R^4$  oznacza nierozgałęzione albo rozgałęzione grupy alkilową, alkenylową albo alkinyłową zawierające do 4 atomów węgla albo grupę alicykliczną o 3–7 atomach węgla,  $R^5$  oznacza atom chlorowca, grupy alkilową lub alkoksylową zawierające do 5 atomów węgla, grupę trójchlorowcometylową, cyjanową albo nitrową, zaś a oznacza liczbę 0–3, a Z oznacza grupę o wzorze 3 albo 4, przy czym X oznacza atom tlenu lub siarki albo grupę  $-CH_2-$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  i  $R^8$  oznaczają atom chlorowca, grupy alkilową, alkoksylową lub chlorowcoalkilową zawierające do 5 atomów węgla, zaś b, c i d oznaczają liczbę 0–3.



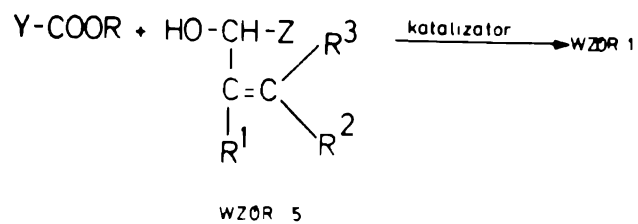
## SCHEMAT 1



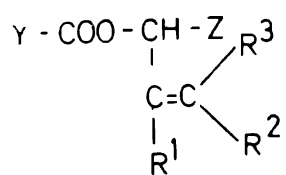
SCHEMAT 2



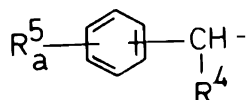
SCHEMAT 3



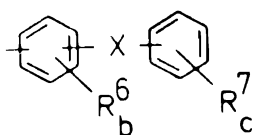
SCHEMAT 4



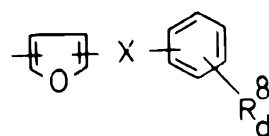
WZÓR 1



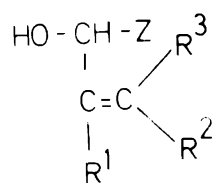
WZÓR 2



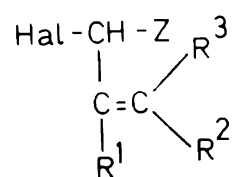
WZÓR 3



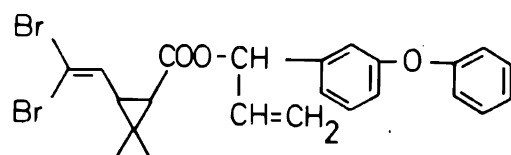
WZÓR 4



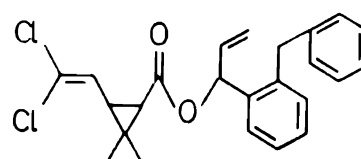
WZÓR 5



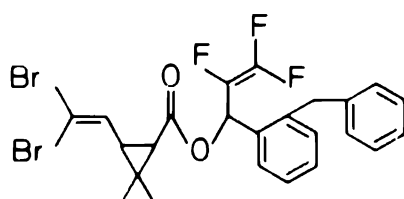
WZÓR 6



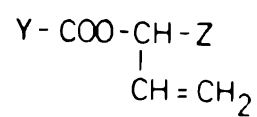
WZOR 7



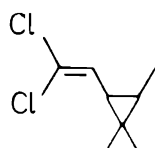
WZOR 8



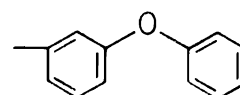
WZOR 9



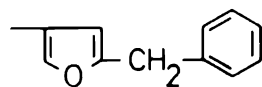
WZOR 10



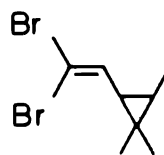
WZOR 11



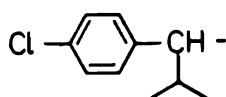
WZOR 12



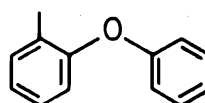
WZOR 13



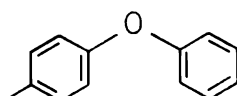
WZOR 14



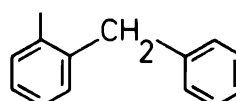
WZOR 15



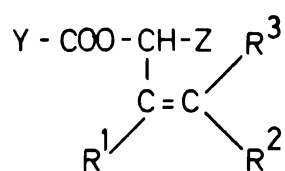
WZOR 16



WZOR 17



WZOR 18



WZOR 19