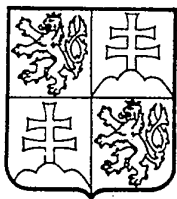


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

274 419

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl. ⁵
A 01 N 53/00
C 07 C 69/743

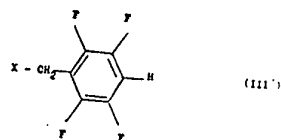
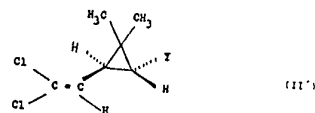
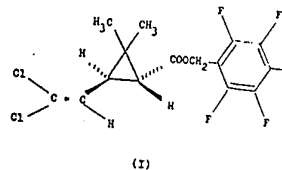
(21) PV 962-88.W
(22) Přihlášeno 16 02 88
(30) Právo přednosti od 19 02 87 DE
(P 37 05 224.1)

(40) Zveřejněno 12 09 90
(45) Vydáno 30 10 92

(72) Autor vynálezu NAUMANN KLAUS dr., LEVERKUSEN
BEHRENS WOLFGANG dr., OVERATH (DE)
(73) Majitel patentu BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN (DE)

(54) Insekticidní prostředek a způsob výroby
účinné složky

(57) Insekticidní prostředek obsahující jako účinnou složku 2,3,5,6-tetrafluorbenzylester (+)1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)cyclopropankarboxylové kyseliny vzorce I. Sloučenina vzorce I se vyrábí reakcí chloridu nebo soli (+)1R-trans-permethrinové kyseliny vzorce II', ve kterém Y znamená skupinu -COCl nebo -COO[⊖] Me[⊕] a Me[⊕] znamená jednomocný kationt, jako kationt alkalického kovu, se sloučeninou obecného vzorce III', ve kterém X znamená anionický odštěpitelný zbytek, jako atom halogenu, jestliže Y znamená skupinu -COO[⊖] Me[⊕], nebo X znamená hydroxyskupinu, jestliže Y znamená skupinu -COCl.

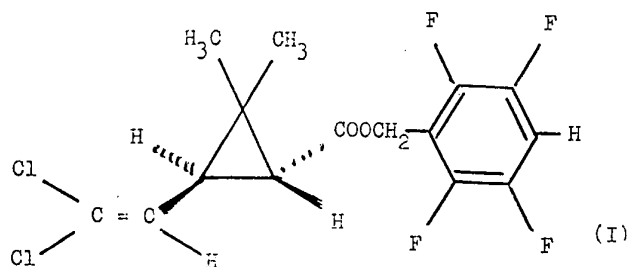


Předložený vynález se týká insekticidního prostředku, který obsahuje jako účinnou složku 2,3,5,6-tetrafluorbenzylester (+)1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)cyklopropankarboxylové kyseliny. Dále se vynález týká způsobu výroby této sloučeniny.

Je již známo, že estery 2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)cyklopropankarboxylové kyseliny s polyfluorovanými benzylalkoholy mají insekticidní vlastnosti (srov. německý patentový spis č. 2 658 074, popřípadě britský patentový spis 1 567 820). Pentafluorbenzylester vykazuje přitom vynikající účinek, vzhledem k tomu, že již 1/15 množství této látky usmrcuje mouchy ve stejné době, jako směs stejných dílů 2,3,5,6-tetrafluorbenzylesteru a 3,5,6-trifluorbenzylesteru. Tetrafluorbenzylester samotný vykazuje rovněž dobrý insekticidní účinek.

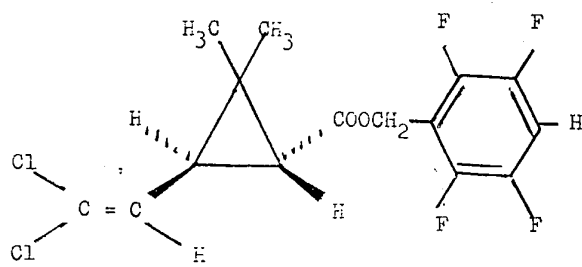
Dále je známo, že pentafluorbenzylester (-)1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)cyklopropankarboxylové kyseliny se vynikajícím způsobem hodí k potírání škůdců v domácnostech, škůdců v oblasti hygieny a skladištních škůdců (srov. Behrenz, Naumann, 1982). Ze stejné publikace je však také známo, že tato účinná látka má relativně vysokou toxicitu vůči savcům. (LD_{50} při perorální aplikaci v mg/kg pro krysu činí 90 až 105). Ještě vyšší toxicitu má však směs cis/trans odpovídajícího 2,3,5,6-tetrafluorbenzylesteru (LD_{50} při perorální aplikaci samcům krys činí 10 až 25 mg/kg). Používání takto toxicky účinných látek v prostředcích používaných v domácnostech, v oblasti hygieny a v prostředcích používaných při ochraně zásob není ještě zakázáno, jestliže se mohou používat v odpovídajících nepatrných dávkách. Úkolem výzkumu je však stále hledat nejedovatější látky, které mají vždy dostatečně velké rozpětí mezi účinnou dávkou na škůdce na straně jedné a toxickým účinkem na lidi a zvířata na straně druhé, tj. takové látky, které mají velmi příznivý terapeutický index, neboť tím se zvýší bezpečnost při aplikaci takovýchto sloučenin.

Nyní byl nalezen nový 2,3,5,6-tetrafluorbenzylester (+)1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)cyklopropankarboxylové kyseliny vzorce I



Předmětem předloženého vynálezu je insekticidní prostředek, který obsahuje jako účinnou složku 2,3,5,6-tetrafluorbenzylester (+)1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)cyklopropankarboxylové kyseliny shora uvedeného vzorce I.

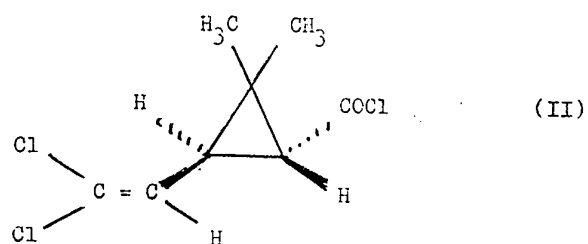
Podle vynálezu se 2,3,5,6-tetrafluorbenzylester (+)1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)cyklopropankarboxylové kyseliny vzorce I



(I)

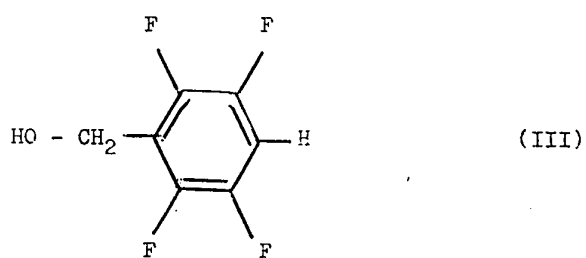
připravuje tím, že se

a) buď chlorid (+)1R-trans-permethrinové kyseliny vzorce II



(II)

nechá reagovat s 2,3,5,6-tetrafluorbenzylalkoholem vzorce

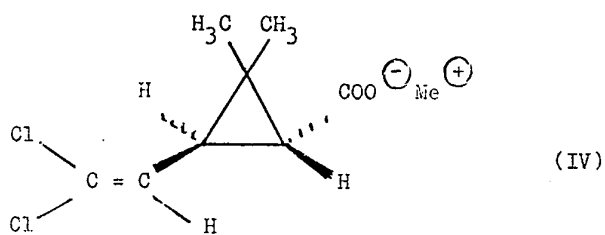


(III)

při teplotách mezi 20 a 100 °C,

nebo se

b) nechá reagovat sůl (+)1R-trans-permethrinové kyseliny vzorce IV

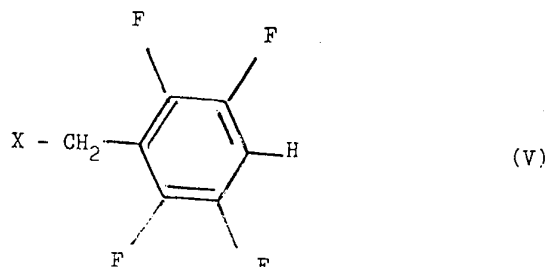


(IV)

ve kterém

Me⁺ znamená jednomocný kationt,

se sloučeninou obecného vzorce V



ve kterém

X znamená anionicky odštěpitelný zbytek.

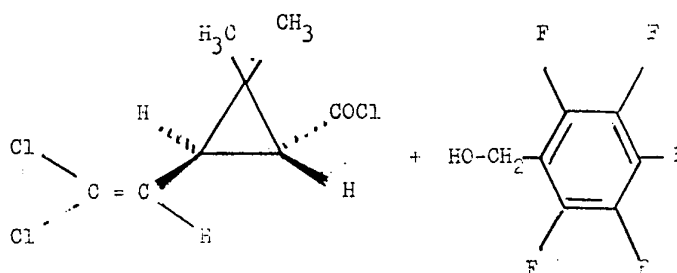
Nový 2,3,5,6-tetrafluorbenzylester (+)1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)cyklopropankarboxylové kyseliny vykazuje v překvapivé míře příznivý terapeutický index, vzhledem k tomu, že tato látka má při vyšší účinnosti extrémně nízkou toxicitu vůči savcům (hodnota LD₅₀ při orální aplikaci samcům krys činí více než 5 000 mg/kg).

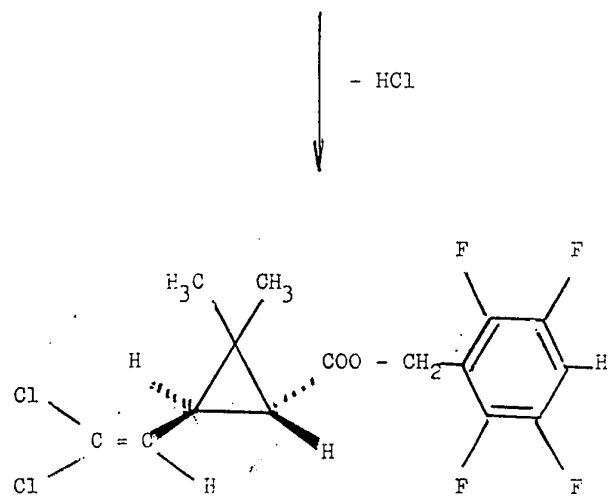
Toxicita uvedené sloučeniny vůči savcům je tedy o více než 250-krát nižší než toxicita cis/trans tetrafluorbenzylesteru 2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)cyklopropankarboxylové kyseliny a 50-krát nižší než toxicita pentafluorbenzylesteru (-)1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)cyklopropankarboxylové kyseliny. Sama tato skutečnost by nebyla ještě tak překvapující, kdyby nová sloučenina podle vynálezu stejnou měrou ztrácela také na svém účinku vůči škodlivým organismům. Ve skutečnosti tomu tak však není. Naproti tomu má toxičtější cis/trans tetrafluorbenzylester 2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)cyklopropankarboxylové kyseliny nižší biologický účinek než méně toxický tetrafluorbenzylester (+)1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)cyklopropankarboxylové kyseliny. Ve srovnání s pentafluorbenzylesterem (-)1R-trans-3-(2,2-dichlorvinyl)cyklopropankarboxylové kyseliny má tetrafluorbenzylester (+)1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)cyklopropankarboxylové kyseliny vzorce I při stejné nebo jen nepatrně vyšší dávce srovnatelnou insekticidní účinnost.

Příprava nového 2,3,5,6-tetrafluorbenzylesteru (+)1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)cyklopropankarboxylové kyseliny přináší tedy značné obohacení dosavadního stavu techniky.

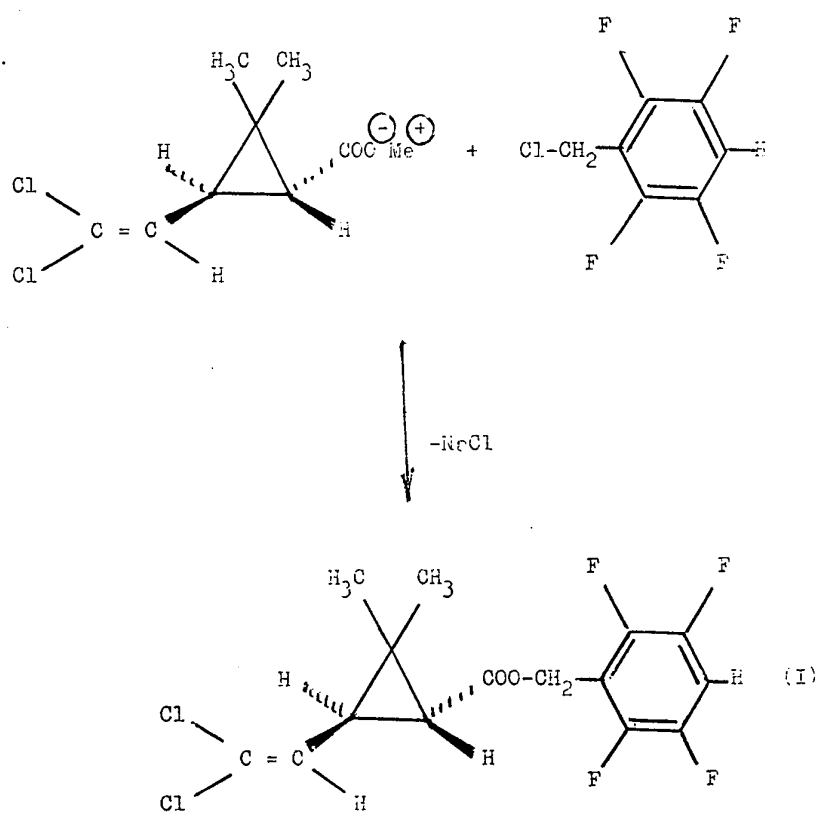
2,3,5,6-tetrafluorbenzylester (+)1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)cyklopropankarboxylové kyseliny se může připravovat způsobem, který lze znázornit následujícím reakčním schématem:

a)





b)



Při postupu podle varianty a) se nechá reagovat chlorid (+)1R-trans-permethrinové kyseliny, který je znám z Pesticide Science 1974, 796, v přítomnosti nebo za nepřítomnosti rozpouštědel a popřípadě v přítomnosti činidel vázajících kyseliny s 2,3,5,5-tetrafluorbenzylalkoholem, který je znám z J.Chem. Soc. C. 1968, 1575, při teplotách mezi 20 a 100 °C.

Přitom se reakční složky uvádějí v reakci výhodně za nepřítomnosti rozpouštědel a činidel vázajících kyselinu při teplotách mezi 30 a 80 °C, přičemž se vznikající snadno těkavá složka (výhodně plynný chlorovodík) nechá unikat a poté se reakční produkt zpracuje výhodně destilační cestou. Výchozí složky pro postup podle varianty a) se používají výhodně v ekvimolárních poměrech.

Při variantě b) postupu podle vynálezu se uvádí v reakci soli (zejména soli s alkalickými kovy) (+)1R-trans-permethrinové kyseliny, výhodně v ekvimolárním množství, výhodně s 2,3,5,6-tetrafluorbenzylchloridem, 2,3,5,6-tetrafluorbenzylbromidem nebo 2,3,5,6-tetrafluorbenzyltosylátem ve smyslu esterifikační reakce, analogicky podle postupu, který je popsán v Synthesis 1985, 805, za přítomnosti nebo v nepřítomnosti alkylačního katalyzátoru.

Ve výchozích sloučeninách obecného vzorce IV znamená symbol Me[⊕] výhodně jednomocný kationt kovu, zejména kationt alkalického kovu, například Na[⊕].

Ve výchozích sloučeninách obecného vzorce V znamená symbol X výhodně atom halogenu, zejména atom chloru nebo bromu nebo tosylovou skupinu, tj. zbytek p-toluensulfonové kyseliny.

Reakce podle varianty b) postupu podle vynálezu se provádí výhodně v rozpouštědle, zejména v polárním organickém rozpouštědle, které je za reakčních podmínek inertní. Jako příklad lze uvést acetonitril, aceton nebo dimethylformamid.

Zpracování získané sloučeniny vzorce I se i v tomto případě provádí výhodně destilační cestou.

Oba postupy podle variant a) a b) se provádějí výhodně při atmosférickém tlaku.

Účinná látka podle vynálezu se hodí k boji proti živočišným škůdcům, zejména hmyzu, vyskytujícímu se v domácnostech nebo jako škůdce v oblasti hygieny nebo jako škůdce zásob. Tato sloučenina je účinná jak proti normálně citlivým nebo/a resistantním kmenům, tak i proti všem nebo jen jednotlivým vývojovým stádiím.

Ke shora zmíněným škůdcům náleží:

z řádu šupinušek (Thysanura), například

rybenka domácí (Lepisma saccharina);

z řádu rovnokřídlých (Orthoptera), například

šváb obecný (Blatta orientalis),

šváb americký (Periplaneta americana),

Leucophaea maderae,

rus domácí (Blattella germanica),

cvrček domácí (Acheta domesticus);

z řádu škvorů (Dermaptera), například

škvor obecný (Forficula auricularis);

z řádu všekazů (Isoptera), například

všekaz (Reticulitermes spec.);

z řádu vší (Anoplura), například

veš šatní (Pediculus humanus corporis);

z řádu ploštic (Heteroptera), například

štěnice domácí (*Cimex lectularius*),
Rhodnius prolixus,
Triatoma infestans;

z řádu motýlů (Lepidoptera), například

mol moučný (*Ephestia kuehniella*),
zavíječ voskový (*Galleria mellonella*);

z řádu brouků (Coleoptera), například

červotoč proužkovaný (*Anobium punctatum*),
korovník (*Rhizopherta dominica*),
tesařík krovový (*Hylotrupes bajulus*),
lesák skladištní (*Oryzaephilus surinamensis*),
pilous (*Sitophilus spec.*),
kožojed (*Dermestes spec.*),
Trogoderma spec.,
rušník (*Anthrenus spec.*),
hrbohlav (*Lyctus spec.*),
vrtavec plstnatý (*Niptus hololeucus*),
Gibbium psylloides,
potemník (*Tribolium spec.*);

z řádu blanokřídlých (Hymenoptera), například

Monomorium pharaonis,
mravenec (*Losius niger*),
sršeň (*Vespa spec.*);

z řádu dvoukřídlých (Diptera), například

komár (*Aedes aegypti*),
anofeles (*Anopheles spec.*),
komár (*Culex spec.*),
moucha (*Musca spec.*),
slunilka (*Fannia spec.*),
bzučivka (*Calliphora spec.*),
bzučivka (*Lucilia spec.*),
Chrysomyia spec.,
bodalka (*Stomoxys spec.*),
ovád (*Tabanus spec.*);

z řádu Siphonaptera, například

blecha morová (*Xenopsylla cheopis*),
blecha (*Ceratophyllus spec.*).

Účinná látka podle vynálezu se může používat samotná nebo ve směsi s dalšími insekticidy, jako jsou estery fosforečné kyseliny, karbamáty, pyrethroidy nebo arylpyrazoly.

V případě směsí s dalšími insekticidy lze jako příklady složek, které lze přimíchávat ke sloučenině podle vynálezu, uvést následující:

Estery fosforečné kyseliny:

Dichlorvos (DDVP),
Fenitrothion,
Malathion,

Chlorpyrifos,
Diazinon,
Methylpyrimiphos;

karbamáty:

Propoxur,
Carbofuran,
Carbaryl a
Bendiocarb;

pyrethroidy:

Cyfluthrin,
Tetramethrin,
Allethrin,
Vaporthrin,
Terallethrin,
Bioresmethrin,
Esbiol,
Cypermethrin,
Alphamethrin,
Decis,
Permethrin.

Při kombinaci účinné látky podle vynálezu s jednou nebo s několika insekticidními účinnými látkami z řady esterů fosforečné kyseliny, karbamátů a dalších pyrethroidů se může popřípadě dosahovat synergického zvýšení účinku.

Jak je patrné z příkladu A a z tabulky 1, bylo možno například u kombinace účinné látky podle vynálezu s Dichlorvosem (DDVP) dosáhnout synergického zvýšení účinku.

Synergický účinek bylo možno dále dosáhnout u kombinace účinné látky podle vynálezu s Propoxurem a Cyfluthrinem.

Pro výrobu přímo upotřebitelných prostředků se převede účinná látka samotná nebo ve směsi s dalšími účinnými látkami na obvyklé prostředky, jako jsou roztoky, emulze, makroemulze, mikroemulze, smáčitelné prášky, suspenze, prášky, popraše, pěny, pasty, aerosoly, olejové postřikové prostředky, suspenzní koncentráty, přírodní a syntetické látky, impregnované účinnou látkou, dále na prostředky se zvláště pomalým uvolňováním účinné složky, které odevzdávají účinnou látku pozvolna v dávkovaném množství, dále na mikrokapsle v polymerních látkách, na prostředky se zápalnými přísadami, kouřové patrony, kouřové dózy, spirály proti komárům, na prostředky ULV (ultra low volume) ve formě studené nebo teplé mlhy, papíry proti molům, jakož i odpařovací destičky k aplikaci na elektricky nebo chemotermicky zahřívaných zařízeních.

Tyto prostředky se vyrábějí známým způsobem, například smísením účinné látky s nosnými látkami, tj. s těkavými rozpouštědly, s plyny, nacházejícími se pod tlakem v kapalném stavu nebo/a pevnými nosnými látkami, popřípadě za použití povrchově aktivních prostředků, tj. emulgátorů nebo/a dispergátorů nebo/a prostředků proti pěnění. V případě použití vody jako nosné látky se mohou jako pomocná rozpouštědla používat také například organická rozpouštědla. Jako kapalná rozpouštědla přicházejí v podstatě v úvahu: aromáty, jako xylen, toluen nebo alkylnaftaleny, chlorované aromáty a chlorované alifatické uhlovodíky, jako chlorbenzeny, chlorethylen nebo methylenchlorid, alifatické uhlovodíky, jako cyklohexan nebo parafinické uhlovodíky, například ropné frakce, alkoholy, jako butanol nebo glykol, jakož i jejich ethery a estery, dále ketony, jako aceton, methylethylketon, methylisobutylketon nebo cyklohexanon, silně polární rozpouštědla, jako dimethylformamid a dimethylsulfoxid, jakož i voda. Zkapalněnými plynnými plnidly nebo nosnými látkami se míní takové kapaliny, které jsou za normální teploty a normálního

tlaku plynné, například aerosolové propelanty, jako halogenované uhlovodíky, jakož i butan, propan, dusík a oxid uhličitý. Jako pevné nosné látky přicházejí v úvahu: přírodní kamenné moučky, jako kaoliny, aluminy, mastek, křída, křemen, attapulgit, montmorillonit nebo křemelina, a syntetické kamenné moučky, jako vysoce disperzní kyselina křemičitá, oxid hlinitý a křemičitany. Jako pevné nosné látky pro přípravu granulátů přicházejí v úvahu drcené a frakcionované přírodní kamenné materiály, jako vápenec, mramor, pemza, sepiolit a dolomit, jakož i syntetické granuláty z anorganických a organických mouček, jakož i granuláty z organického materiálu, jako z pilin, skořápek kokosových ořechů, kuříčích palic a tabákových stonků. Jako emulgátory nebo/a zpěňovací činidla přicházejí v úvahu neionogenní a anionické emulgátory, jako polyoxyethylenestery mastných kyselin, polyoxyethylenethery mastných alkoholů, například alkylarylpolyglykolethery, alkylsulfonáty, alkylsulfáty, arylsulfáty a hydrolyzáty bílkovin a jako dispergátory například sulfitové odpadní louhy s obsahem ligninu a methylcelulosa.

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

Přípravky obvyklé na trhu nebo koncentráty, u nichž se předpokládá další ředění, obsahují obecně 0,005 až 96 % hmotnostních účinné látky, výhodně 0,02 až 90 % hmotnostních účinné látky.

Obsah účinné látky v aplikačních formách připravovaných z přípravků obvyklých na trhu, se může pohybovat v širokých mezích. Koncentrace účinné látky těchto aplikačních forem se může pohybovat od 0,001 do 100 % hmotnostních, výhodně činí 0,01 až 20 % hmotnostních.

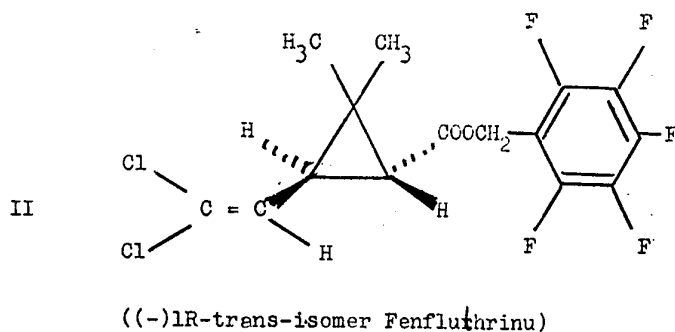
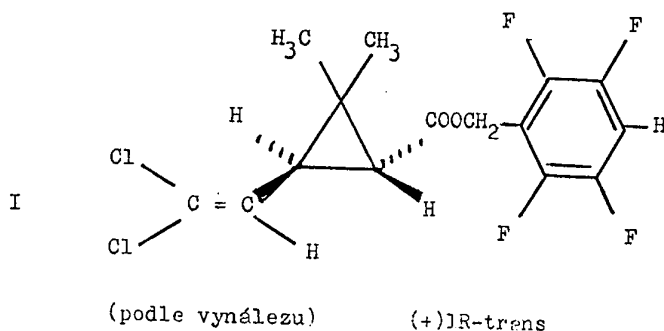
Aplikace se provádí způsobem přizpůsobeným té které aplikační formě.

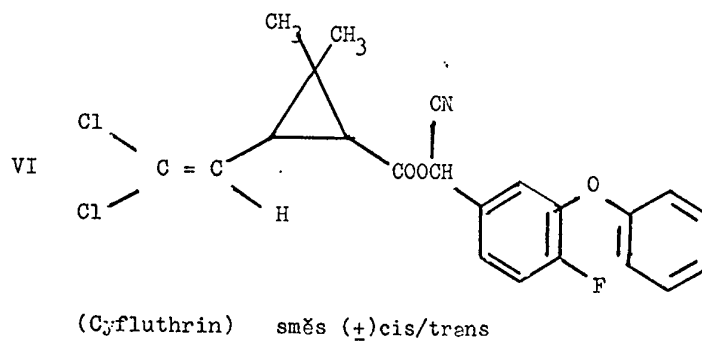
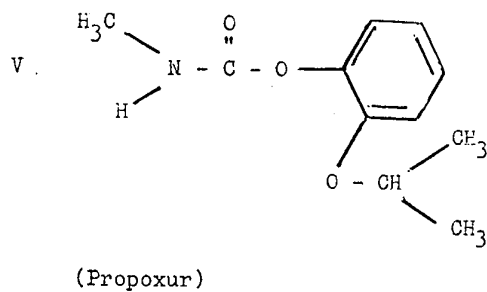
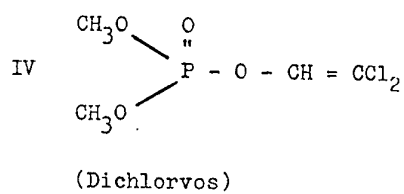
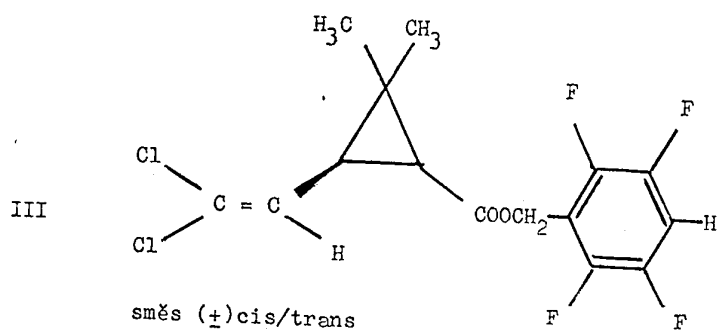
Zvláště výhodně se používá přípravků ve formě sprejů a odpařovacích destiček.

Jako příklady lze uvést dále uvedené příklady různých přípravků.

V těchto přípravcích se používá dále uvedených účinných látek vzorů I až VI.

Účinné látky





Příklady ilustrující složení prostředků

1. Sprej	díly hmotnostní
účinná látka I	0,04
směs desodorovaného petroleje a směsi nasycených, alifatických uhlovodíků	5,0
parfemovaný olej	0,01
stabilizátor	0,1
hnací prostředek: směs propanu a butanu (15 : 85)	94,85
2. Sprej	
účinná látka II	0,04
směs desodorovaného petroleje a směsi nasycených, alifatických uhlovodíků	5,0
parfemovaný olej	0,01
stabilizátor	0,1
hnací prostředek: směs propanu a butanu v poměru 15 : 85	94,85
3. Sprej	
účinná látka III	0,04
směs desodorovaného petroleje a směsi nasycených, alifatických uhlovodíků	5,0
parfemovaný olej	0,01
stabilizátor	0,1
hnací prostředek: směs propanu a butanu v poměru 15 : 85	94,85
4. Sprej	
účinná látka IV	1,0
směs desodorovaného petroleje a směsi nasycených, alifatických uhlovodíků	5,0
parfemovaný olej	0,01
stabilizátor	0,1
hnací prostředek: směs propanu a butanu v poměru 15 : 85	93,89
5. Sprej	
účinná látka I	0,04
účinná látka IV	1,0
směs desodorovaného petroleje a směsi nasycených, alifatických uhlovodíků	5,0
parfemovaný olej	0,01
stabilizátor	0,1
hnací prostředek: směs propanu a butanu v poměru 15 : 85	93,85

6. Sprej	díly hmotnostní
účinná látka II	0,04
účinná látka IV	1,0
směs desodorovaného petroleje a směsi nasycených, alifatických uhlovodíků	5,0
parfemovaný olej	0,01
stabilizátor	0,1
hnací prostředek:	
směs propanu a butanu v poměru 15 : 85	93,85
7. Sprej	
účinná látka V	1,0
účinná látka VI	0,025
směs desodorovaného petroleje a směsi nasycených, alifatických uhlovodíků	38,36
parfemovaný olej	0,03
stabilizátor	0,1
methylenchlorid	15,0
hnací prostředek:	
směs propanu a butanu v poměru 15 : 85	45,485
8. Sprej	
účinná látka V	1,0
účinná látka VI	0,025
účinná látka I	0,04
směs desodorovaného petroleje a směsi nasycených, alifatických uhlovodíků	38,36
parfemovaný olej	0,03
stabilizátor	0,1
methylenchlorid	15,0
hnací prostředek:	
směs propanu a butanu v poměru 15 : 85	45,445
9. Sprej	
účinná látka V	1,0
účinná látka VI	0,025
účinná látka II	0,04
směs desodorovaného petroleje a směsi nasycených, alifatických uhlovodíků	38,36
parfemovaný olej	0,03
stabilizátor	0,1
methylenchlorid	15,0
hnací prostředek:	
směs propanu a butanu v poměru 15 : 85	45,445
10. Odpařovací destičky	
účinná látka I	10, 20 nebo 30 mg
diisonylftalát	150 mg
parfém	0,25 mg
celulosevé destičky (16 x 28 x 3 mm)	800 mg

11. Odpařovací destičky

účinná látka II	10 mg
diisonylftalát	150 mg
parfém	0,25 mg
celulosové destičky (16 x 28 x 3 mm)	800 mg

Příklad A

V místnostech o velikosti 30 m³ se zavěsí na jeden pokus 3 drátěné klece, v nichž je umístěno vždy 20 samčích exemplářů mouchy domácí (*Musca domestica*) (rezistentní kmen). Potom se pomocí rozprašovačů rozpráší v prostoru obsah dózy, která obsahuje účinné látky podle příkladů 1 až 9, tj. účinné látky I, II a III nebo směsi účinných látek I + III, II + III, IV + V, IV + V + I a IV + V + II.

Aplikované množství postřiku na 1 postřikovač činí 12,4 g. Po aplikaci tohoto postřiku se prostory uzavřou a průběžně se okny pozoruje účinek postřikové mlhy na mouchy. Zaznamenává se, po kolika minutách zaujme polohu na zádech (knock down-effect) 50 % a po kolika minutách zaujme polohu na zádech 95 % z testovaných exemplářů zvířat. Po jedné hodině trvání testu se zjistí procentuální podíl zvířat v poloze na zádech.

Zjištěné hodnoty jsou shrnuty v následující tabulce.

TABULKA 1

Test za použití aerosolu (*Musca domestica*, rezistentní kmen)

účinné látky	aplikované množství účinné látky v mg/30 m ³	v poloze na zádech po ... min		% zvířat v poloze na zádech po 1 hodině
		50 %	95 %	
I	5	22	47	96
I	7,5	18	33	99
II	5	19	37	99
III	5	38	52	97
IV	124	-	-	22
I + IV	5 + 124	18	39	97
I + IV	7,5 + 124	14	24	99
II + IV	5 + 124	15	26	99
V + VI	124 + 3,1	18	27	100
V + VI + I	124 + 3,1 + 5	12	17	100
V + VI + II	124 + 3,1 + 5	10	15	100

Příklad B

Na topnou desku malé elektrické odpařovací pícky, která je vyhřívána na teploty 130 a 160 °C, se položí celulosové odpařovací destičky s obsahem účinné látky, připravené podle příkladů č. 9 a 10 z části, kde je ilustrováno složení prostředků. Přístroje se ve stejně velkých a stejně vybavených obytných místnostech připojí do zásuvky se zdrojem proudu ze sítě a vyhřívají se.

Během pokusů se okno místností ponechá ve vyklopené poloze. Ihned po uvedení elekt-

rických pícek do provozu se do každé místnosti zavěsí 2 drátěné košíčky obsahující vždy 20 komárů (*Aedes aegypti*) o stáří 3 až 4 dnů. O půl hodiny, popřípadě o 1 hodinu později se zjišťuje počet komárů v poloze na zádech (knock down efect). Po delší době provozu vyhřívací elektrické pícky se k určitému časovému intervalu do místnosti stejným způsobem umístí znovu čerstvé exempláře komára (*Aedes aegypti*) a znovu se o půl hodiny popřípadě o 1 hodinu později testuje účinnost přípravků.

Teplota odpařovacích pícek, množství účinné látky, doba provozu vyhřívacích pícek, časové údaje, jakož i účinek, projevující se u komárů polohou na zádech (knock down efect) se uvádí v následující tabulce.

Údaj "% knock down": procentuální podíl komárů, kteří jsou v poloze na zádech.

Při tomto testu se používá účinné látky vzorce I (podle vynálezu) a účinné látky vzorce II, tj. (-)1R-trans isomeru Fenfluthrinu.

TABULKA 2

Test na komára (*Aedes aegypti*) - účinná látka ve formě odpařovacích celulosových destiček

účinná látka I množst- ví v mg	teplota topné desky ve °C	čas v hodinách od začátku vy- hřívání elekt- rické pícky, při němž byli použiti čer- ství komáři	doba setr- vání komárů v místnosti v hodinách	% knock down účinná látka I	účinná látka II (10 mg)
10	160	0	1	100	100
		8	1	100	100
		26	1	55	40
10	130	0	1	100	100
		8	1	100	100
		26	1	100	100
		50	1	85	97
20	160	0	1	100	100
		8	1	100	100
		28	1	100	92
20	130	0	1	100	100
		8	1	100	100
		26	1	100	100
		50	1	100	95
30	160	0	0,5	100	45
		8	0,5	100	100
		28	0,5	100	92
		32	0,5	100	47
		50	0,5	92	75
30	130	0	0,5	97	65
		8	0,5	100	100
		26	0,5	100	97
		50	0,5	92	75

Příklady ilustrující způsob výroby účinné látky:

2,3,5,6-tetrafluorbenzylester (+)1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)cyklopropan-karboxylové kyseliny (jiné označení: 2,3,5,6-tetrafluorbenzylester (+) (1R,3S)-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny)

Varianta a)

227 g (1 mol) chloridu (+)1R-trans-permethrinové kyseliny (optická čistota: 95 %) se při teplotě 40 °C přikape ke 180 g (1 mol) 2,3,5,6-tetrafluorbenzylalkoholu. Když skončí únik plynu, zahřeje se reakční směs k dokončení reakce na teplotu 100 °C a potom se reakční produkt destiluje.

Teplota varu 135 °C/20 Pa.

Získá se 352,4 g (95 % teorie) sloučeniny uvedené v názvu o teplotě tání 32 °C. /alpha/ = +15,3 ° (c = 0,5, chloroform).

Data IČ spektra: 3080, 2965, 2935, 2895, 1735, 1620, 1510, 1465, 1430, 1395, 1385, 1345, 1290, 1270, 1230, 1180, 1120, 1025, 1050, 995, 850 - 950, 785.

Varianta b)

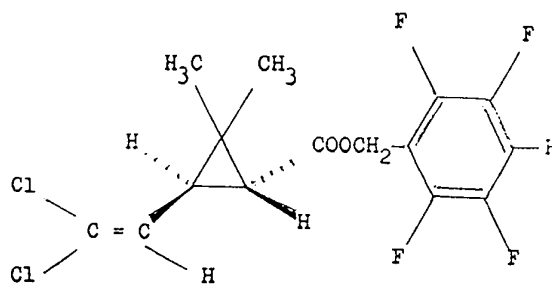
27 g (0,11 mol) draselné soli (+)1R-trans-2,2-dimethyl-3-dichlorvinylcyklopropan-karboxylové kyseliny a 20 g (0,1 mol) 2,3,5,6-tetrafluorbenzylchloridu, jakož i 0,005 mol pentamethylethylentriaminu se zahřívá 5 hodin k varu v 70 ml acetonitrilu až do úplného spotřebování halogenu.

Poté se reakční směs zahustí na rotační odparce, odparek se vyjme petroletherem, petroletherový roztok se extrahuje vodou a po zahuštění organické fáze se získá 367,3 g (90 % teorie) sloučeniny uvedené v názvu.

Teplota tání, jakož i fyzikální data této sloučeniny jsou shodné jako u sloučeniny získané podle varianty a).

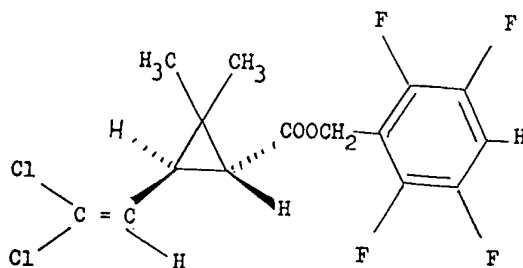
P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Insekticidní prostředek, vyznačující se tím, že obsahuje jako účinnou složku 2,3,5,6-tetrafluorbenzylester (+)1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)cyklopropankarboxylové kyseliny vzorce I



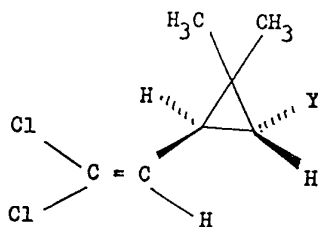
(I)

2. Způsob výroby 2,3,5,6-tetrafluorbenzylesteru (+)1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyklopropankarboxylové kyseliny účinného podle bodu 1, vzorce I



(I)

vyznačující se tím, že se nechá reagovat chlorid nebo sůl (+)1R-trans-permethrinové kyseliny obecného vzorce II'

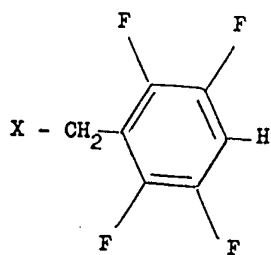


(II')

ve kterém

Y znamená skupinu -COCl nebo $\text{-COO}^\ominus \text{Me}^\oplus$,
příčemž
 $\text{Me}^\oplus$ znamená jednomocný kationt,

se sloučeninou obecného vzorce III'



(III')

ve kterém

X znamená anionicky odštěpitelný zbytek, jestliže Y znamená skupinu $-\text{COO}^- \text{Me}^+$,
nebo znamená hydroxyskupinu, jestliže Y znamená skupinu $-\text{COCl}$.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky používá sloučeniny obecného vzorce II', ve kterém Y znamená skupinu $-\text{COO}^- \text{Me}^+$ a Me^+ znamená kationt alkalického kovu, a sloučeniny obecného vzorce III', ve kterém X znamená atom halogenu.

4. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že se reakce sloučeniny obecného vzorce II', ve kterém Y znamená skupinu $-\text{COCl}$, a sloučeniny obecného vzorce III', ve kterém X znamená hydroxyskupinu, provádí při teplotě mezi 20 a 100 °C.