



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

208136

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
A 01 N 53/00

- (22) Přihlášeno 18 09 79
(21) (PV 6281-79)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 21 09 78
(P 28 40 992.9)
Německá spolková republika
(40) Zveřejněno 15 09 80
(45) Vydáno 15 05 84

- (72) Autor vynálezu NAUMANN KLAUS dr., KÖLN, KLAUKE ERICH dr., ODENTHAL, MARHOLD
ALBRECHT dr. a HOMEYER BERNHARD dr., LEVERKUSEN (NSR)
(73) Majitel patentu BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

(54) Prostředek k potírání půdního hmyzu

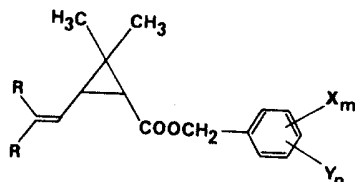
1

Předložený vynález se týká prostředku k potírání půdního hmyzu, který obsahuje jako účinnou složku částečně známé estery cyklopropankarboxylové kyseliny.

Je již známo, že estery 2,2-dimetyl-(3-subst. vinyl)cyklopropankarboxylových kyselin se substituovanými benzylalkoholy mají insekticidní vlastnosti (srov. Pestic. Sci. 1972, str. 537 až 542; Agr. Biol. Chem. 40, str. 247 až 249 (1976); francouzský patentní spis č. 2 290 415, francouzský patentní spis č. 2 271 196; DOS 2 658 074).

O zevrubně prozkoumaných, zajímavých pyrethroidech je známo, že se nehodí jako půdní insekticidy (Pestic. Sci. 1977, str. 241, Pestic. Sci. 1977, str. 267, Proceedings 1977 Brit Crop. Protect. Conf., sv. 2, str. 647 a 655). Na základě toho byl učiněn závěr, že pyrethroidy nejsou obecně vhodné jako půdní insekticidy (Pestic. Sci. 1977, str. 267; Nachr. Chem. Techn. Lab. 26 /1978/ č. 3, str. 121).

Nyní bylo zjištěno, že substituované estery cyklopropankarboxylové kyseliny obecného vzorce I



(I)

v němž

R znamená chlor a brom,

208136

X znamená chlor, brom, jod

Y znamená chlor, fluor a

m a n znamená celá čísla od 0 do 5, za předpokladu, že m a n nemohou současně znamenat nulu,

jsou vysoce účinnými půdními insekticidy.

Toto překvapující zjištění, které nebylo možno na základě dosavadních znalostí očekávat, představuje tudíž cenné obohacení stavu techniky.

Substituované estery cyklopropankarboxylové kyseliny vzorce I jsou zčásti známé z DOS 2 658 074 a francouzského patentního spisu č. 2 290 415.

Substituované estery cyklopropankarboxylové kyseliny obecného vzorce I, v němž

R má shora uvedený význam,

X znamená brom, jod,

Y znamená chlor, fluor,

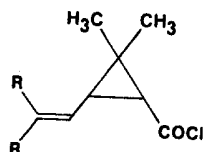
m znamená celé číslo od 1 do 3 a

n znamená celé číslo od 0 do 4,

jsou novými sloučeninami.

Tyto sloučeniny se vyrábějí tím, že se

a) na chlorid kyseliny obecného vzorce II

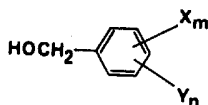


(II)

v němž

R má shora uvedený význam,

působí alkoholem obecného vzorce III



(III)

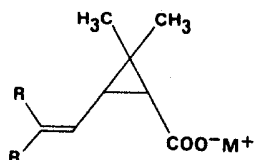
v němž

X, Y, m a n mají shora uvedený význam,

při teplotách mezi 20 a 100 °C, popřípadě v přítomnosti ředidla nebo činidla vázajícího kyselinu,

nebo se

b) na sůl obecného vzorce IV



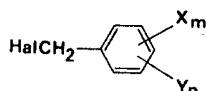
(IV)

v němž

R má shora uvedený význam a

M^+ znamená kationt alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy, nebo primární, sekundární nebo terciární amoniový iont,

působí benzylhalogenidem obecného vzorce V



(V)

v němž

Hal znamená chlor nebo brom a

X, Y, m a n mají shora uvedený význam,

v polárním rozpouštědle při teplotách mezi 20 a 120 °C.

Látky použitelné podle vynálezu jsou obecně definovány vzorcem I. V tomto vzorci znamená symbol R výhodně stejné nebo rozdílné substituenty představované chlorem nebo bromem, m znamená výhodně celé číslo od 0 do 5, n znamená výhodně celé číslo od 0 do 5.

Tyto sloučeniny se vyskytují ve formě svých stereoisomerů. Substituenty na cyklopropanovém kruhu mohou mít vůči sobě polohu cis nebo trans. Atomy uhlíku C_1 a C_3 mohou mít vždy konfiguraci R a/nebo S a vedou tudíž k opticky aktivním, popřípadě racemickým cis a/nebo trans isomerům.

Jako příklady látek použitelných podle vynálezu lze uvést:

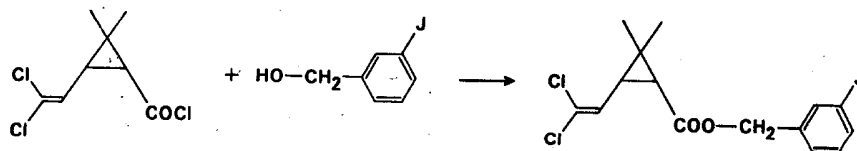
pentafluorbenzylester 2,2-dimetyl-3-dichlorvinylcyklopropankarboxylové kyseliny,
 tetrafluor-2-chlorbenzylester 2,2-dimetyl-3-dichlorvinylcyklopropankarboxylové kyseliny,
 tetrafluor-3-chlorbenzylester 2,2-dimetyl-3-dichlorvinylcyklopropankarboxylové kyseliny,
 tetrafluor-4-chlorbenzylester 2,2-dimetyl-3-dichlorvinylcyklopropankarboxylové kyseliny,
 tetrafluor-3-brombenzylester 2,2-dimetyl-3-dichlorvinylcyklopropankarboxylové kyseliny,
 2,4,6-trifluordichlorbenzylester 2,2-dimetyl-3-dichlorvinylcyklopropankarboxylové kyseliny,
 2,3,6-trifluordichlorbenzylester 2,2-dimetyl-3-dichlorvinylcyklopropankarboxylové kyseliny,
 2,4,5-trifluordichlorbenzylester 2,2-dimetyl-3-dichlorvinylcyklopropankarboxylové kyseliny,
 3,4,5-trifluordichlorbenzylester 2,2-dimetyl-3-dichlorvinylcyklopropankarboxylové kyseliny,
 2,4,6-trifluordibrombenzylester 2,2-dimetyl-3-dichlorvinylcyklopropankarboxylové kyseliny,
 2,4,6-trichlordifluorbenzylester 2,2-dimetyl-3-dichlorvinylcyklopropankarboxylové kyseliny,
 2,3,6-trichlordifluorbenzylester 2,2-dimetyl-3-dichlorvinylcyklopropankarboxylové kyseliny,
 2,4,5-trichlordifluorbenzylester 2,2-dimetyl-3-dichlorvinylcyklopropankarboxylové kyseliny,
 3,4,5-trichlordifluorbenzylester 2,2-dimetyl-3-dichlorvinylcyklopropankarboxylové kyseliny,

[illegible]

a odpovídající estery 2,2-dimetyl-3-(2-metylbuten-1-yl)cyklopropankarboxylové kyseliny, jakož i 2,2-dimetyl-3-dibromvinylcyklopropankarboxylové kyseliny.

Uvedené estery zahrnují jak racemické, tak i opticky aktivní isomery, jakož i isomery - cis a/nebo trans.

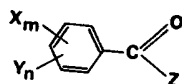
Použije-li se jako chloridu kyseliny vzorce II chloridu 2,2-dimetyl-3-dichlorvinylcyklopropankarboxylové kyseliny a jako alkoholu vzorce III 3-jodbenzylalkoholu, pak lze reakční průběh při postupu a) znázornit následujícím reakčním schématem:



Sloučeniny obecného vzorce II jsou známy (DOS 2 439 177).

Alkoholy obecného vzorce III jsou částečně známy (Beilstein, 5. hlavní svazek, str. 446, 447).

Nové alkoholy vzorce III se dají připravovat známými postupy, například redukcí odpovídajících karbonylderivátů obecného vzorce VIII



(VIII)

v němž

X, Y, m a n mají shora uvedený význam a

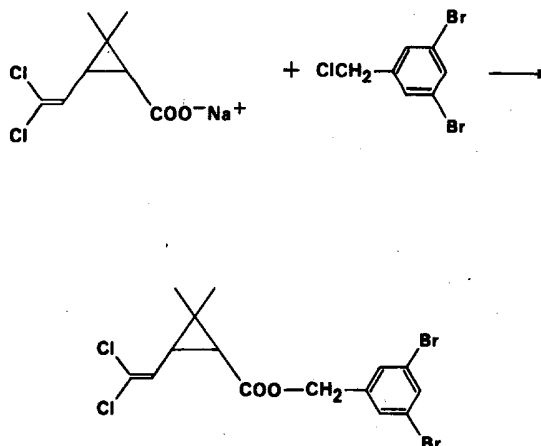
Z znamená hydroxyskupinu, alkoxykupinu, chlor, fluor nebo vodík, komplexními hydridy kovů.

Karbonylderiváty vzorce VIII nutné pro redukcí jsou známými sloučeninami (Beilstein, 9. hlavní svazek, Syst. č. 938, str. 355 až 368; 9. hlavní svazek 3. dopl. dílo Syst. č. 938, str. 1 378, 1 427-1 431, str. 1 452 až 1 456).

Jako příklady alkoholů vzorce III lze jednotlivě uvést:

2- popřípadě 3- popřípadě 4-jodbenzylalkohol
 2- popřípadě 3- popřípadě 4-brombenzylalkohol
 4-fluor-3-jodbenzylalkohol
 4-chlor-3-jodbenzylalkohol
 4-brom-3-jodbenzylalkohol
 dichlorbrombenzylalkohol
 dichlorjodbenzylalkohol
 dijodchlorbenzylalkohol
 dibromchlorbenzylalkohol
 dibrombenzylalkohol
 dijodbenzylalkohol.

Použije-li se jako soli obecného vzorce IV natrium-2,2-dimethyl-3-dichlorvinylcyclopropan-1-karboxylátu a jako benzylhalogenidu obecného vzorce V 3,5-dibrombenzylchloridu, pak se dá průběh reakce při postupu b) znázornit následujícím reakčním schématem:



Soli vzorce IV použitelné při provádění postupu b) jako výchozí látky jsou známe (DOS 2 436 178). Benzylhalogenidy vzorce V, které jsou nutné jako reakční složka, jsou částečně známe (Beilstein, 5. hlavní svazek, 3. doplněný sv. syst. č. 466, str. 717 až 720, str. 726 až 727).

Nové benzylchloridy obecného vzorce V se mohou vyrábět o sobě známým způsobem halogenací odpovídajících toluenů (Beilstein, 5. hlavní vydání, 3. doplněný svazek, syst. č. 466, str. 719 až 720, str. 725 až 728). Jako příklad pro benzylchloridy použitelné podle vynálezu lze uvést 3,5-dibrombenzylchlorid.

Postup b) se provádí v polárních organických rozpouštědlech, jako jsou ketony (například aceton), nitrily (například acetonitril), amidy kyselin (jako například dimethylformamid, hexametyltriamid kyseliny fosforečné) nebo jejich směsi s vodou. Pracuje se při teplotách mezi 20 a 100 °C.

Pracuje se v přítomnosti nebo v nepřítomnosti vhodných katalyzátorů. Takovými katalyzátory jsou peralkylované polyaminy, jako pentametyldietyléntri-amin. Reakce se provádí způsobem popsáným v *Synthesis* 1975, str. 805.

Účinné látky jsou vhodné k potírání živočišných škůdců, zejména hmyzu, který žije v půdě. Tyto látky jsou účinné proti normálně citlivým a rezistentním druhům, jakož i proti všem nebo jednotlivým vývojovým stádiím.

Účinné látky mají shora dobrou snášitelnost pro rostliny a příznivou toxicitu pro teplokrevné, a hodí se k hubení živočišných škůdců, zejména hmyzu, v zemědělství. Zmíněné látky jsou účinné proti normálně citlivým i rezistentním druhům, jakož i proti všem nebo jen jednotlivým vývojovým stádiím škůdců.

K výše zmíněným škůdcům patří:

z řádu stejnonožců (Isopoda), například

stínka zední (*Oniscus asellus*),
svinka obecná (*Armadillidium vulgare*),
stínka obecná (*Porcellio scaber*);

- z třídy mnohonožek (Diplopoda), například
mnohonožka slepá (*Blaniulus guttulatus*);
- z třídy stonožek (Chilopoda), například
zemivka (*Geophilus carpophagus*),
strašník (*Scutigera spec.*);
- z třídy stonožek (Symphyla), například
Scutigerella immaculata;
- z řádu chvostoskoků (Collembola), například
larvěnka obecná (*Onychiurus armatus*);
- z řádu rovnokřídých (Orthoptera), například
krtonožka (*Gryllotalpa spec.*),
saranče stěhovavá (*Locusta migratoria migratorioides*),
Melanoplus differentialis,
saranče pustinná (*Schistocerca gregaria*);
- z řádu škvorů (Dermaptera), například
škvor obecný (*Forficula auricularia*);
- z řádu všekazů (Isoptera), například
všekaz (*Reticulitermes spec.*);
- z řádu vší (Anoplura), například
mšička (*Phylloxera vastatrix*),
dutilka (*Pemphigus spec.*),
Linognathus spec.;
- z řádu motýlů (Lepidoptera), například
Agrotis spec.,
osenice (*Euxoa spec.*),
Feltia spec.,
Earias insulana,
Prodenia litura,
Spodoptera spec.,
Chilo spec.,
zavíječ kukuřičný (*Pyrausta nubilalis*);
- z řádu brouků (Coleoptera), například
Diabrotica spec.,
dřepčík olejkový (*Psylliodes chrysocephala*),
maločlenec (*Atomaria spec.*),
pilous (*Sitophilus spec.*),
lalokonosec rýhovaný (*Otiorrhynchus sulcatus*),
Cosmopolites sordidus,
krytonosec šušulový (*Ceuthorrhynchus assimilis*),
potemník moučný (*Tenebrio molitor*),
kovařík (*Agriotes spec.*),
Conoderus spec.,
chroust obecný (*Melolontha melolontha*),
chroustek letní (*Amphimallon solstitialis*),
Costelytra zealandica;

z řádu dvoukřídlých (Diptera), například

mouchnice zahradní (*Bibio hortulanus*),
bzunka ječná (*Oscinella frit*),
Phorbia spec.,
květilka řepná (*Pegomya hyoscyami*),
tiplice bahenní (*Tipula paludosa*).

Účinné látky se mohou převádět na obvyklé prostředky, jako jsou roztoky, emulze, smě-
řitelné prášky, suspenze, prášky, popraše, rozpustné prášky, granuláty, návnady, koncentrá-
ty na bázi suspenzí a emulzí, prášky pro moření osiva, účinné látky impregnované přírodní-
mi a syntetickými látkami, malé částice polymerními látkami a obalovací hmoty pro osivo.

Tyto prostředky se připravují známým způsobem, například smísením účinné látky s pl-
nidly, tedy kapalnými rozpouštědly, zkapalněnými plyny nacházejícími se pod tlakem a/nebo
pevnými nosnými látkami, popřípadě za použití povrchově aktivních činidel, tedy emulgátorů
a/nebo dispergátorů a/nebo zpěňovacích činidel. V případě použití vody jako plnidla je mož-
no jako pomocná rozpouštědla používat například také organická rozpouštědla. Jako kapalná
rozpouštědla přicházejí v úvahu: aromáty, jako xylen, toluen nebo alkylnaftale-
ny, chlorované aromáty nebo chlorované alifatické uhlovodíky, jako chlorbenseny, chlor-
etylén nebo metylénchlorid, alifatické uhlovodíky, jako cyklohexan nebo parafiny, napří-
klad ropné frakce, alkoholy, jako butanol nebo glykol, jakož i jejich étery a estery, dále
ketony, jako aceton, metyletylketon, metylisobutylketon nebo cyklohexanon, silně polární
rozpouštědla, jako dimetylformamid 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 kysličník uhlíčitý. 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, kysličník 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 organického materiálu, jako s pilin, skořápek kokosových ořechů, kukuřičných palic a ta-
bákových stonků.

Jako emulgátory a/nebo zpěňovací činidla přicházejí v úvahu neionogenní a anionické
emulgátory, jako polyoxyetyléneestery mastných kyselin, polyoxyetyléneestery mastných alkoho-
lů, například alkylarylpolyglykoléster, éter, alkylsulfonáty, alkylsulfáty, arylsulfonáty
a hydrolyzáty bílkovin a jako dispergátory například lignin, sulfitové odpadní louhy a
metylcelulóza.

Prostředky podle vynálezu mohou obsahovat adheziva, jako karboxymethylcelulózu, přírod-
ní a syntetické práškové, zrnité nebo latexovité polymery, jako arabskou gumu, polyvinyl-
alkohol a polyvinylacetát.

Dále mohou tyto prostředky obsahovat barviva, jako anorganické pigmenty, například
kysličník železitý, kysličník titaničitý a ferrokyanidovou modř a organická barviva, jako
alizarinová barviva a kovová azo-ftaleocyaninová barviva, jakož i stopové prvky, například
soli železa, manganu, boru, mědi, kobaltu, molybdenu a zinku.

Koncentráty obsahují obecně mezi 0,1 a 95 % hmotnostními, s výhodou mezi 0,5 a 90 %
hmotnostními účinné látky.

Účinné látky podle vynálezu je možno používat ve formě obchodních preparátů a/nebo
v aplikačních formách připravených z těchto preparátů.

Obsah účinné látky v aplikačních formách připravených z obchodních preparátů se může pohybovat v širokých mezích. Koncentrace účinné látky v aplikačních formách se může pohybovat od 0,0000001 až do 100 % hmotnostních, s výhodou od 0,01 do 10 % hmotnostních.

Aplikace se provádí způsobem přizpůsobeným aplikačním formám, zpravidla postřikem, posypem popřípadě poprašováním nebo se tyto prostředky aplikují do půdy nebo se aplikují formou návnad, které se umístí při výskytu škůdců.

P ř í k l a d A

Test mezní koncentrace - půdní hmyz

Pokusný hmyz: potemník moučný (*Tenebrio molitor*) - larvy v půdě

Rozpouštědlo: 3 hmotnostní díly acetonu

Emulgátor: 1 hmotnostní díl alkylarylpolyglykoléteri

Vhodný účinný prostředek se připraví smísením 1 hmotnostního dílu účinné látky s uvedeným množstvím rozpouštědla, přidá se uvedené množství emulgátoru a koncentrát se zředí vodou na požadovanou koncentraci.

Účinný prostředek se důkladně promísí s půdou. Koncentrace účinné látky v prostředku přitom nehraje prakticky žádnou roli, rozhodující je samotné množství účinné látky na jednotku objemu půdy, které se udává v ppm (= mg/litr). Půda se naplní do květináčů a ty se ponechají při teplotě místnosti.

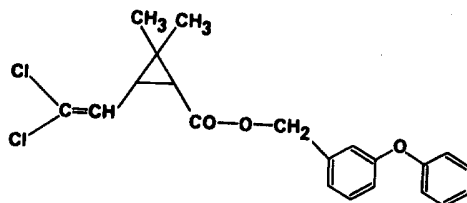
Po 24 hodinách se do půdy ošetřené shora popsaným způsobem přidá pokusný hmyz a po dalších 2 až 7 dnech se určí stupeň účinku účinné látky spočítáním mrtvých a živých exemplářů pokusného hmyzu a vyjádří se v procentech. Stupeň účinku je 100%, když je veškerý hmyz usmrcen a 0%, jestliže přežilo přesně tolik exemplářů pokusného hmyzu jako při kontrolním pokusu.

Účinná látka, použitá množství a výsledky vyplývají z následující tabulky:

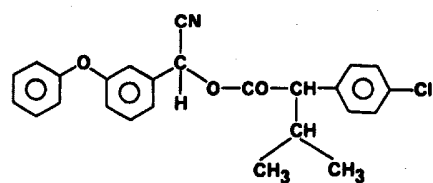
T a b u l k a

Test mezní koncentrace na půdní hmyz (larvy *Tenebrio molitor* v půdě)

Účinná látka (vzorec)	Mortalita v % při koncentraci účinné látky v ppm 2,5 ppm
známá	Permethrin



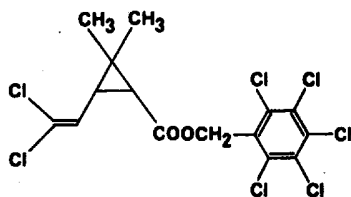
pokračování tabulky

Účinná látka
(vzorec)Mortalita v %
při koncentraci
účinné látky
v ppm
2,5 ppm

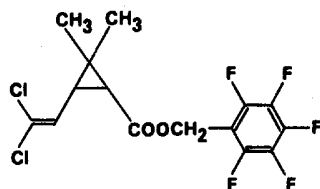
Sumicidin

0

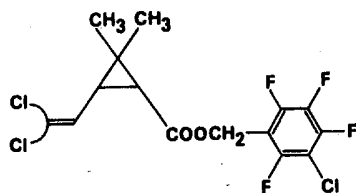
(známá)



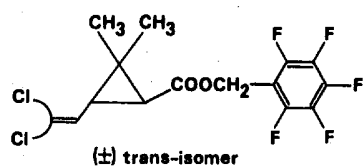
100



100

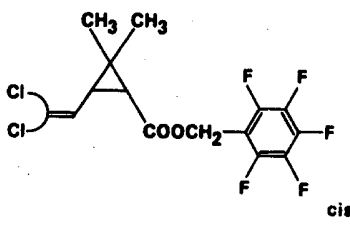
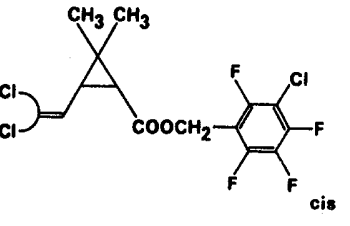
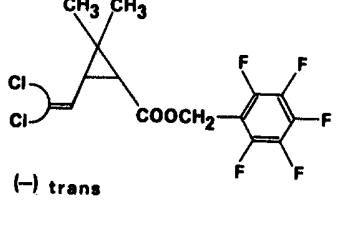
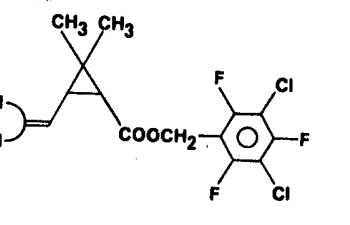


100



100

pokračování tabulky

Účinná látka (vzorec)	Mortalita v % při koncentraci účinné látky v ppm
	2,5 ppm
	100
	100
	100
	100

P ř í k l a d B

Test mezní koncentrace - půdní hmyz

Pokusný hmyz: osenice (*Agrotis segetum*) - larvy v půdě

Rozpouštědlo: 3 hmotnostní díly acetonu

Emulgátor: 1 hmotnostní díl alkylarylpolyglykoléteri

Za účelem přípravy vhodného účinného prostředku se smísí 1 hmotnostní díl účinné látky s uvedeným množstvím rozpouštědla, přidá se uvedené množství emulgátoru a koncentrát se

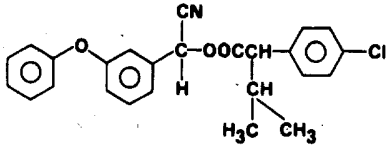
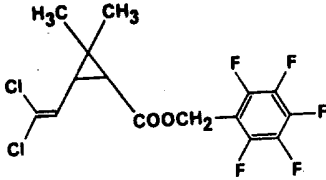
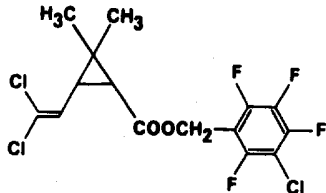
zředí vodou na požadovanou koncentraci. Účinný prostředek se důkladně promísí s půdou. Přitom nehraje koncentrace účinné látky v prostředku prakticky žádnou žádnou roli, rozhodující je pouze množství účinné látky na jednotku objemu půdy, která se udává v ppm (= mg/litr). Půdou se naplní květináče a ponechají se při teplotě místnosti.

Po 24 hodinách se do takto ošetřené půdy přenesou pokusný hmyz a po dalších 2 až 7 dnech se určí v % stupeň účinku účinné látky spočítáním mrtvých a živých exemplářů testovaného hmyzu. Účinek je 100%, jestliže byl usmrcen veškerý hmyz a 0%, jestliže počet živých exemplářů pokusného hmyzu je přesně stejný jako při kontrolním pokusu (v neošetřené půdě).

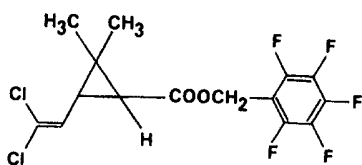
Účinné látky, použité množství a výsledky vyplývají z následující tabulky.

T a b u l k a

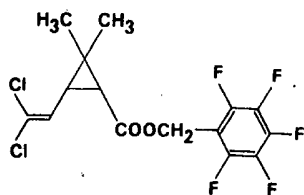
Test mezní koncentrace - půdní hmyz (larvy *Agrotis segetum* v půdě)

Účinná látka (vzorec)	Mortalita v % při koncentraci účinné látky v ppm 0,5 ppm
	0 %
Sumicidin (známá látka)	
	100 %
	100 %

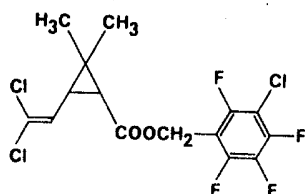
pokračování tabulky

Účinná látka
(vzorec)Mortalita v %
při koncentraci
účinné látky
v ppm
0,5 ppm

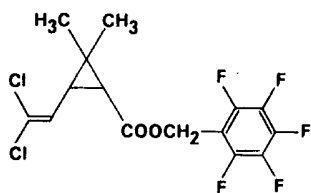
100 %



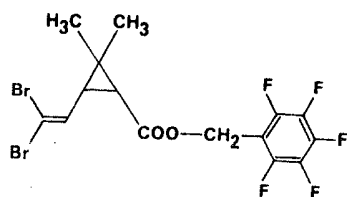
100 %



100 %



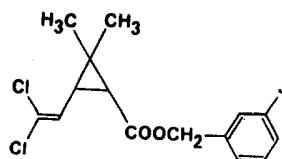
100 %



95 %

P ř í k l a d 1

3-Jodbenzylester 2,2-dimetyl-3-dichlorvinylcyklopropankarboxylové kyseliny



0,01 mol chloridu 2,2-dimetyl-3-dichlorvinylcyklopropankarboxylové kyseliny a 0,02 mol 3-jodbenzylalkoholu se společně zahřívá na 100 °C až do ukončení vývinu chlorovodíku. Zbylý olej se potom destiluje v límcové baňce při teplotě 160 °C a 13,3 Pa.

IČ spektrum: 2 950, 1 790, 1 630, 1 610, 1 580, 1 460, 1 420, 1 390, 1 350, 1 290, 1 270, 1 230, 1 180, 1 170, 1 140, 1 120, 1 090, 1 060, 1 000, 930, 890, 870, 810, 785, 735, 700 cm⁻¹.

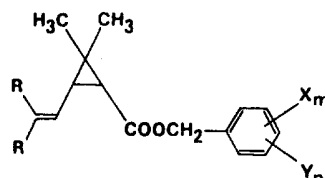
P ř í k l a d 2

Analogickým způsobem jako v příkladu 1 se vyrobí 3-brombenzylester:

IČ spektrum: 2 950, 1 720, 1 610, 1 580, 1 450, 1 410, 1 390, 1 350, 1 270, 1 230, 1 180, 1 110, 1 090, 1 060, 1 000, 970, 930, 890, 860, 785, 700, 690 cm⁻¹.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Prostředek k potírání půdního hmyzu vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jeden substituovaný ester cyklopropankarboxylové kyseliny obecného vzorce I



(I)

v němž

R znamená chlor nebo brom,

X znamená chlor, brom, jod,

Y znamená chlor, fluor a

m a n znamenají celá čísla od 0 do 5, za předpokladu, že m a n nemohou současně znamenat nulu.