

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

217989
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 04 02 81
(21) (PV 823-81)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 05 02 80
(P 30 04 092.7)
Německá spolková republika
(40) Zveřejněno 26 03 82
(45) Vydáno 15 01 85

(51) Int. Cl.³
A 01 N 53/00

(72)
Autor vynálezu

FUCHS RAINER, WUPPERTAL, NAUMANN KLAUS, LEVERKUSEN,
HAMMANN INGEBORG, KÖLN, STENDEL WILHELM, WUPPERTAL (NSR)

(73)
Majitel patentu

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

(54) Insekticidní a akaricidní prostředek, a způsob výroby účinných látek

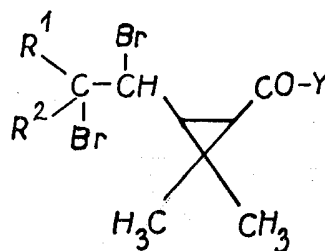
1

Vynález se týká nových esterů substituo-
vaných 3-(1,2-dibromalkyl)-2,2-dimethyl-
cyklopropan-1-karboxylových kyselin, způ-
sobu jejich výroby, jejich použití jako pro-
středků k potírání škůdců, zejména jako
insekticidů a akaricidů, jakož i nových me-
ziproduktů potřebných pro jejich výrobu.

Je již známo, že určité estery cyklopro-
pankarboxylových kyselin, jako například
3-fenoxybenzylester a 3-fenoxy- α -kyanben-
zylester 3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethyl-
cyklopropan-1-karboxylové kyseliny, mají
insekticidní a akaricidní vlastnosti (viz
americké patentové spisy č. 4 024 163 a č.
4 031 239). Účinek těchto látek však, ze-
jména při jejich použití v nižších množst-
vách a koncentracích, není vždy uspokojivý.

Vynález popisuje nové estery substituova-
ných 3-(1,2-dibromalkyl)-2,2-dimethylcy-
klopropan-1-karboxylových kyselin, obec-
ného vzorce I

2



(I)

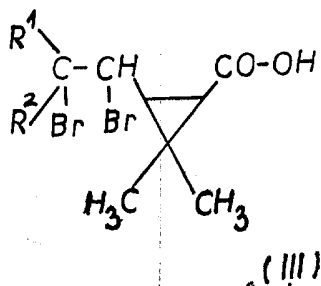
ve kterém

R¹ znamená atom halogenu nebo popřípa-
dě halogenem substituovanou fenylovou sku-
pinu,

R² představuje atom halogenu, a

Y znamená benzyloxyskupinu, popřípadě substituovanou kyanoskupinou, halogenem nebo/a fenoxyskupinou.

Předmětem vynálezu je způsob výroby sloučenin shora uvedeného obecného vzorce I, vyznačující se tím, že se 3-(1,2-dibromalkyl)-2,2-dimethylcyklopropan-1-karboxylové kyseliny obecného vzorce III



ve kterém

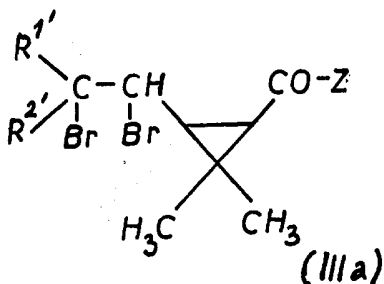
R¹ a R² mají shora uvedený význam, nebo jejich reaktivní deriváty, nechají reagovat s alkoholy obecného vzorce IV



ve kterém

Y má shora uvedený význam, nebo s jejich reaktivními deriváty, popřípadě v přítomnosti činidel vázajících kyselinu, popřípadě v přítomnosti katalyzátorů a popřípadě v přítomnosti ředidel.

Vynález rovněž popisuje nové deriváty 3-(1,2-dibromalkyl)-2,2-dimethylcyklopropan-1-karboxylové kyseliny, obecného vzorce IIIa



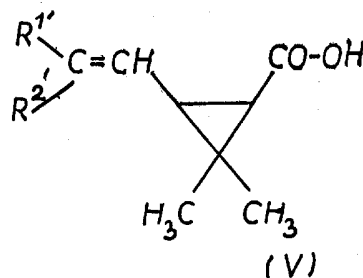
ve kterém

R² má význam jako v obecném vzorci I,

R^{1'} představuje popřípadě halogenem substituovanou fenyllovou skupinu a

Z znamená hydroxylovou skupinu, atom chloru, alkoxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo skupinu O[⊖]M[⊕], kde M[⊕] představuje amoniový iont nebo iont alkalického kovu nebo ekvivalent iontu kovu alkalické zeminy.

Vynález dále popisuje způsob výroby sloučenin shora uvedeného obecného vzorce IIIa, vyznačující se tím, že se 3-alkenyl-2,2-dimethylcyklopropan-1-karboxylová kyselina obecného vzorce V



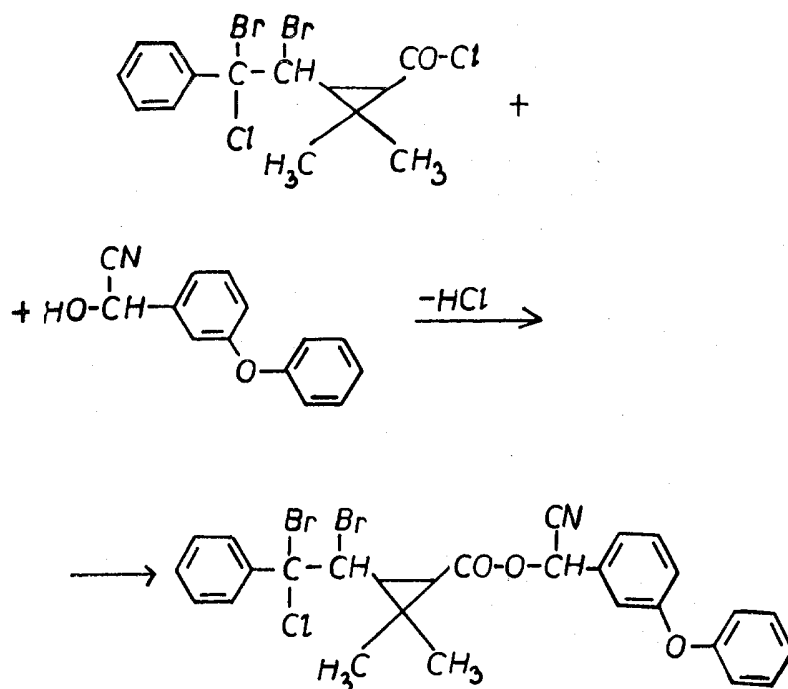
ve kterém

R^{1'} a R² mají shora uvedený význam, nechá reagovat s bromem, popřípadě v přítomnosti ředidla a produkty bromace se potom popřípadě obvyklým způsobem převeďte na odpovídající deriváty karboxylových kyselin obecného vzorce IIIa.

Nové estery substituovaných 3-(1,2-dibromalkyl)-2,2-dimethylcyklopropan-1-karboxylových kyselin se vyznačují vysokou insekticidní a akaricidní účinností.

Sloučeniny obecného vzorce I podle vynálezu překvapivě vykazují značně vyšší insekticidní a akaricidní účinek než z dosavadního stavu techniky známé sloučeniny analogické konstituce a stejného zaměření účinku.

Použijí-li se při práci způsobem podle vynálezu jako výchozí látky například chlorid 3-(1,2-dibrom-2-chlor-2-fenylethyl)-2,2-dimethylcyklopropan-1-karboxylové kyseliny a 3-fenoxy-α-kyanbenzylalkohol, je možno reakci těchto sloučenin popsat následujícím reakčním schématem:



Jako výchozí látky jsou výhodné zejména nové sloučeniny shora uvedeného obecného vzorce IIa.

Jako příklady výchozích látek obecných vzorců III nebo/a IIIa se uvádějí:

- 3-[(1,2-dibrom-2-chlor-2-fenylethyl)-, 3-[(1,2-dibrom-2-chlor-2-(4-chlorfenyl)-ethyl)-, 3-[(1,2-dibrom-2-chlor-2-(4-fluorfenyl)-ethyl)- a 3-[(1,2,2-tribrom-2-(4-chlorfenyl)ethyl]-2,2-dimethylcyklopropan-1-karboxylová kyselina,

jakož i chloridy, methylestery a ethylestery těchto kyselin.

Nové karboxylové kyseliny obecného vzorce IIIa se v souladu s tím, co bylo uvedeno výše, získají tak, že se 3-alkenyl-2,2-dimethylcyklopropan-1-karboxylové kyseliny shora uvedeného obecného vzorce V nechají reagovat s bremem, s výhodou v inertním rozpouštědle, například v tetrachlormethanu, při teplotě mezi 0 a 50 °C.

Z takto získaných kyselin obecného vzorce IIIa je možno připravit odpovídající chloridy kyselin, a to obvyklými metodami, například reakcí s thionylchloridem při teplotě mezi 10 a 100 °C, popřípadě za použití ředidla, například tetrachlormethanu.

Obvyklými metodami je rovněž možno z chloridů kyselin obecného vzorce IIIa připravit estery, a to například reakcí s alkoholy, jako s methanolem nebo ethanolom, popřípadě v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu, například pyridinu, při teplotě mezi 10 a 50 °C. Soli obecného vzorce IIIa se získají z odpovídajících kyselin reakcí s amoniakem, popřípadě aminy, nebo s hyd-

roxidy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, například s hydroxidem draselným, popřípadě za použití ředidel, jako vody, methanolu nebo ethanolu, při teplotě mezi 10 a 50 °C.

Výchozí látky obecného vzorce V jsou známy (viz DOS č. 2 730 515 a americký patentový spis č. 4 157 447).

Alkoholy používané jako další výchozí látky při práci způsobem podle vynálezu jsou známy [viz DOS č. 2 621 433 a 2 709 264, a Chem. Soc. Review sv. 7/4 (1978), str. 473 a další].

Reakce podle vynálezu se s výhodou provádí za použití ředidel. Jako ředidla přicházejí v úvahu prakticky všechna inertní organická rozpouštědla, k nimž náležejí zejména alifatické a aromatické, popřípadě halogenované uhlovodíky, jako pentan, hexan, heptan, cyklohexan, petrolether, benzin, ligroin, benzen, toluen, xylen, methylenchlorid, ethylenchlorid, chloroform, tetrachlormethan, chlorbenzen a o-dichlorbenzen, ethery, jako diethylether, dibutylether, dimethylether glykolu, dimethylether diglykolu, tetrahydrofuran a dioxan, ketony, jako aceton, methylethylketon, methylisopropylketon a methylisobutylketon, estery, jako methylester a ethylester kyselin octové, nitrily, jako acetonitril a propionitril, amidy, jako například dimethylformamid, dimethylacetamid a N-methylpyrrolidon, jakož i dimethylsulfoxid, tetramethylsulfon a hexamethylfosfortriamid.

Jako akceptory kyselin je možno používat všechna obvyklá činidla vázající kyselinu. Zvláště se osvědčily uhličitany a alkoxidy alkalických kovů, jako uhličitany sodný a draselný, methoxid, popřípadě ethoxid sod-

ný a draselný, a dále alifatické, aromatické nebo heterocyklické aminy, jako například triethylamin, trimethylamin, dimethylanilin, dimethylbenzylamin a pyridin.

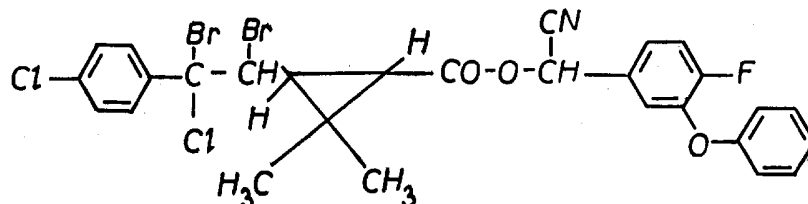
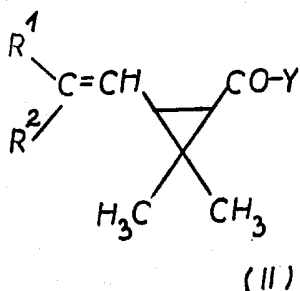
Reakční teplota se může pohybovat v širokých mezích. Obecně se pracuje při teplotě mezi 0 a 100 °C, s výhodou při teplotě 10 až 50 °C.

Reakce podle vynálezu se obecně provádí za normálního tlaku.

K práci tímto postupem se vychází látky obvykle nasazují v ekvimolárních množstvích. Nadbytek některé z reakčních komponent nepřináší žádné podstatnější výhody. Reakce se obecně provádí v některém z vhodných ředidel v přítomnosti akceptoru kyseliny, přičemž se reakční směs několik hodin míchá při potřebné reakční teplotě. Reakční směs se poté vylije do vody, popřípadě po přidání rozpouštědla nemísitelného s vodou, jako toluenu a protřepání, se organická fáze oddělí, promyje se vodou, vysuší se a po filtraci se z filtrátu oddestiluje za sníženého tlaku rozpouštědlo.

Nové sloučeniny resultují ve formě olejů, které se zčásti nedají destilovat bez rozkladu, lze je však čistit tzv. „dodestilováním“, tj. delším zahřevem za sníženého tlaku na středně zvýšenou teplotu, kterým se tyto látky zbaví posledních zbytků těkavých podílů. K charakterizaci výše zmíněných sloučenin slouží index lomu nebo ¹H NMR spektrum.

Alternativně je možno sloučeniny shora uvedeného obecného vzorce I vyrobit tak, že se ester 3-alkenyl-2,2-dimethylcyklopropan-1-karboxylové kyseliny, obecného vzorce II



ve kterém

R¹, R² a Y mají shora uvedený význam, nechá reagovat s bromem, popřípadě s přítomností ředidla.

Sloučeniny obecného vzorce II jsou již známé [viz DOS č. 2 709 264 a 2 730 5515 a Chem. Soc. Review sv. 7/4 (1978), str. 473 a další].

Tato reakce se s výhodou provádí za použití ředidel. Jako takto ředidla přicházejí v úvahu prakticky všechna organická rozpouštědla inertní vůči bromu. K těmto rozpouštědlům náleží zejména alifatické halogenované uhlovodíky, jako například methylenchlorid, chloroform, tetrachlormethan a 1,2-dichlorethan.

Reakční teplota při práci podle této varianty se udržuje mezi -20 a +80 °C, s výhodou mezi 0 a 50 °C. Reakce se obecně provádí za normálního tlaku.

Jako další možné, zde však blíže nevysvětlované metody přípravy sloučenin obecného vzorce I, je možno kromě shora uvedených postupů jmenovat reakci nižších alkylesterů karboxylových kyselin obecného vzorce III s alkoholy obecného vzorce IV, reakcí solí karboxylových kyselin obecného vzorce III s benzylhalogenidy, jako reaktivními deriváty alkoholů obecného vzorce IV, jakož i reakci chloridů karboxylových kyselin obecného vzorce III s benzaldehydy, odvozenými od benzylalkoholů obecného vzorce IV, v přítomnosti kyanidů alkalických kovů.

Přípravu účinných látek podle vynálezu ilustrují následující příklady provedení, jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

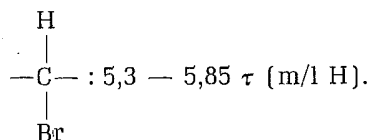
Příklad 1

5,1 g [0,01 molu] α -(R,S)-kyan-3-fenoxy-4-fluorbenzylesteru trans-3-[E,Z-2-chlor-2-(4-chlorfenyl)vinyl]-2,2-dimethylcyklopropan-1-(R,S)-karboxylové kyseliny se rozpustí v 50 ml tetrachlormethanu a k roztoku se při teplotě 20 až 25 °C přikape za míchání roztok 1,6 g (0,01 molu) bromu v 10 ml tetrachlormethanu. Reakční směs se ještě 12 hodin míchá při teplotě místnosti, potom se jednou vytřepe 100 ml vody, organická fáze se oddělí a rozpouštědlo se oddestiluje ve vakuu vodní vývěvy. Zbytek se zbaví posledních stop rozpouštědla krátkým dodestillováním při 60 °C/200 Pa. Získá se 5,9 gramu (88 % teorie) α -(R,S)-kyan-3-fenoxy-4-fluorbenzylesteru trans-3-[2-chlor-3-

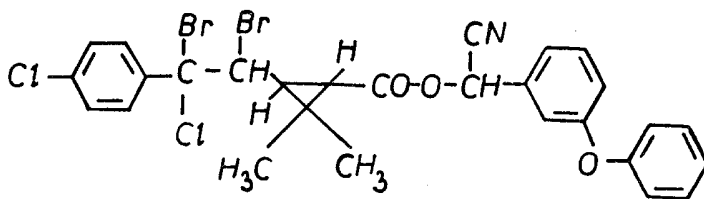
-(4-chlorfenyl)-1,2-dibrommethyl]-2,2-dimethylcyklopropan-1-(R,S)-karboxylové kyseliny ve formě velmi viskózního oleje.

Strukturu produktu potvrzuje ^1H NMR spektrum.

^1H NMR spektrum (deuteriochloroform/tetramethylsilan):



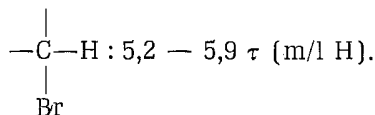
Příklad 2



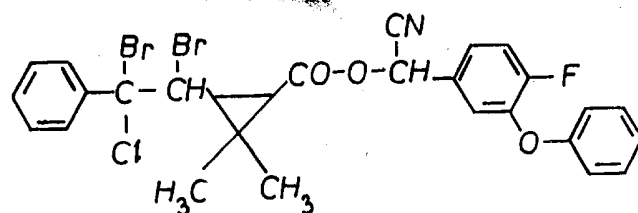
2,25 g (0,01 molu) 3-fenoxy- α -kyanbenzylalkoholu a 4,63 g (0,01 molu) chloridu trans-3-[2-chlor-2-(4-chlorfenyl)-1,2-dibrommethyl]-2,2-dimethylcyklopropan-1-(R,S)-karboxylové kyseliny se rozpustí ve 100 ml bezvodého toluenu a k roztoku se při teplotě 25 až 30 °C za míchání přikape roztok 0,8 g (0,01 molu) pyridinu ve 200 ml toluenu. Reakční směs se ještě 3 hodiny míchá při teplotě 25 °C, potom se vylíje do 150 ml vody, organická fáze se oddělí a znovu se promyje 100 ml vody. Toluenní fáze se poté vysuší síranem sodným a rozpouštědlo se oddestiluje ve vakuu vodní vývěvy. Poslední zbytky rozpouštědla se odstraní krátkým dodestillováním při teplotě lázně 60 °C za tlaku 133 Pa. Získá se 6 g (92 % teorie) α -(R,S)-kyan-3-fenoxybenzylesteru trans-3-[2-chlor-2-(4-chlorfenyl)-1,2-dibrommethyl]-

-2,2-dimethylcyklopropan-1-(R,S)-karboxylové kyseliny ve formě viskózního oleje. Strukturu produktu potvrzuje ^1H NMR spektrum.

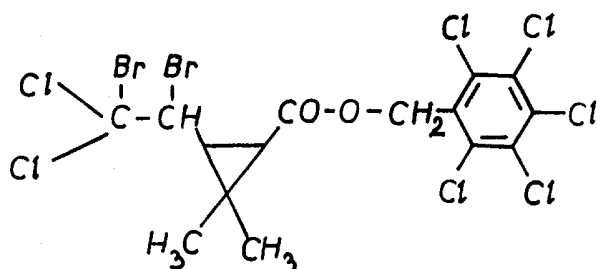
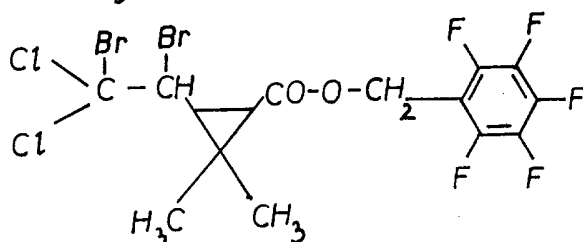
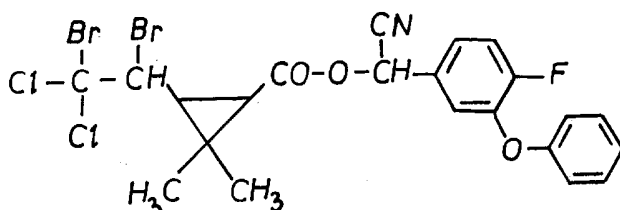
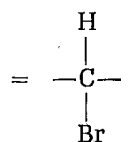
^1H NMR spektrum (deuteriochloroform/tetramethylsilan):



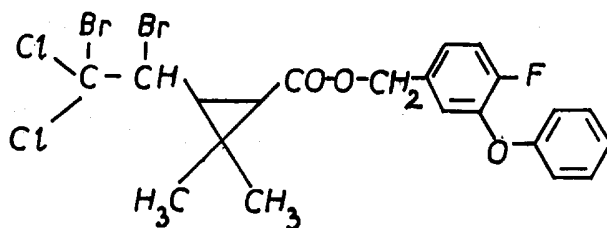
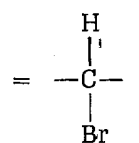
Analogickým postupem jako v příkladu 1 nebo 2 je možno připravit následující sloučeniny. Pro některé z těchto látek jsou uvedeny charakteristické signály v ^1H NMR spektru měřeném v deuteriochloroformu za použití tetramethylsilanu jako vnitřního standardu.



5,45 — 5,85 τ (m/l H) =

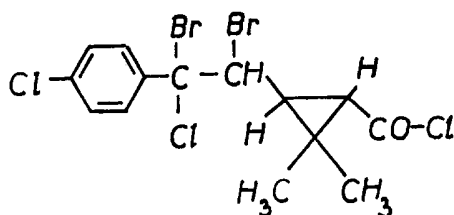


5,4 — 5,85 τ (m/l H) =



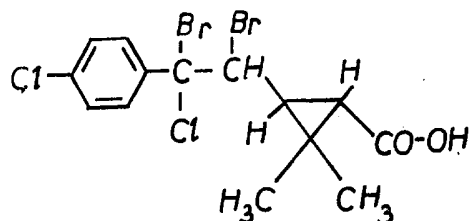
Index lomů:
 $[\alpha]_D^{20} = 1,5717$.

V následující části jsou uvedeny příklady přípravy výchozích látek:



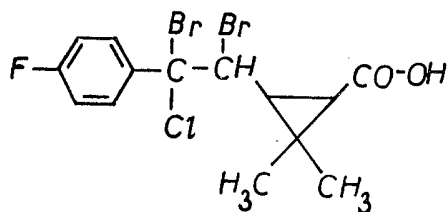
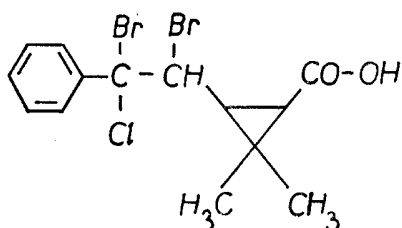
14 g trans-3-[2-chlor-2-(4-chlorfenyl)-1,2-dibromomethyl]-2,2-dimethylcyclopropan-1-(R,S)-karboxylové kyseliny se rozpustí ve 100 ml tetrachlormethanu, k roztoku se

přidá 75 g thionylchloridu, reakční směs se 4 hodiny zahřívá k varu pod zpětným chladičem, načež se rozpouštědlo a nadbytek thionylchloridu odpaří ve vakuu. Získá se 13,7 g (77,8 % teorie) chloridu trans-3-[2-chlor-2-(4-chlorfenyl)-1,2-dibromomethyl]-2,2-dimethylcyclopropan-1-(R,S)-karboxylové kyseliny ve formě viskózního oleje.



14 g (0,0492 molu) trans-3-[E,Z-2-chlor-2-(4-chlorfenyl)vinyl]-2,2-dimethylcyklopropan-1-(R,S)-karboxylové kyseliny se rozpustí v 90 ml tetrachlormethanu a k roztoku se při teplotě 20 až 25 °C za míchání pomalu přikape roztok 8 g (0,05 molu) bromu v 10 ml tetrachlormethanu. Reakční směs se ještě 1 hodinu míchá při teplotě místnosti, potom se rozpouštědlo odpaří ve vakuu a zbytek se rozmíchá v 80 ml n-hexanu. Vyloučený krystalický produkt se odsaje, čímž se získá 15 g (68,6 % teorie) trans-3-[2-chlor-2-(4-chlorfenyl)-1,2-dibromethyl]-2,2-dimethylcyklopropan-1-(R,S)-karboxylové kyseliny ve formě světlolžluté pevné látky o teplotě tání 150 °C.

Analogickým způsobem je možno získat následující sloučeniny:



Účinné látky podle vynálezu mají dobrou snášitelnost pro rostliny a příznivou toxicitu pro teplokrevné, a hodí se k hubení škůdců, zejména hmyzu a svluškovitých v zemědělství, lesním hospodářství, při ochraně zásob a materiálů, jakož i v oblasti hygieny. 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 stonoženek (Symphyla) například *Scutigerella immaculata*;
- z řádu šupinatek (Thysanura) například rybenka domácí (*Lepisma saccharina*);
- z řádu chvostoskoků (Collembola) například larvénka obecná (*Onychiurus armatus*);

- z řádu rovnokřídlých (Orthoptera) například šváb obecný (*Blatta orientalis*), šváb americký (*Periplaneta americana*), Leucophaea maderae, rus domácí (*Blatella germanica*), cvrček domácí (*Acheta domesticus*), 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 vši (Anoplura) například mšička (*Phylloxera vastatrix*), dutilka (*Pamphigus spec.*), veš šatní (*Pediculus humanus corporis*), *Haematopinus spec.*, *Linognathus spec.*;
- z řádu všeněk (Mallophaga) například všenka (*Trichodectes spec.*), *Damalinae spec.*;
- z řádu třásnokřídlých (Thysanoptera) například třásněnka hnědomohá (*Hercinothrips femoralis*), třásněnka zahradní (*Thrips tabaci*);
- z řádu ploštic (Heteroptera) například kněžíce (*Eurygaster spec.*), *Dysdercus intermedius*, sítěnka řepná (*Piesma quadrata*), štěnice domácí (*Cimex lectularius*), *Rhodnius prolixus*, *Triatoma spec.*;
- z řádu stejnokřídlých (Homoptera) například molice zelná (*Aleurodes brassicae*), *Bemisia tabaci*, molice skleníková (*Trialeurodes vaporariorum*), mšice bavníková (*Aphis gossypii*), mšice zelá (*Brevicoryne brassicae*), mšice rybízová (*Cryptomyzus ribis*), mšice maková (*Doralis fabae*), mšice jabloněvá (*Doralis pomi*), vlnatka krvavá (*Eriosoma lanigerum*), mšice (*Hyalopterus arundinis*), *Macrosiphum avenae*, *Myzus spec.*, mšice chmelová (*Phorodon humuli*), mšice střemchová (*Rhopalosiphum padi*), pidikřísek (*Empoasca spec.*), křísek (*Euscelis bilobatus*), *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, puklice (*Saissetia oleae*), *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Acridiella aurantii*, štítěnka brečťanová (*Aspidiotus hederiae*), červec (*Pseudococcus spec.*), mera (*Psylla spec.*);
- z řádu motýlů (Lepidoptera) například *Pectinophora gossypiella*, píďalka tmavoskvrnáč (*Bupalus piniarius*),

Cheimatobia brumata,
 klíněnka jabloňová (*Lithocolletis blancardella*),
 mol jabloňový (*Hyponomeuta padella*),
 předivka polní (*Plutella maculipennis*),
 bourovec prstenčitý (*Malacosoma neustria*),
 bekyně (*Lymantria spec.*),
Bucculatrix thurberiella,
 listovníček (*Phyllocnistis citrella*),
Euproctis chrysorrhoea,
 osenice (*Agrotis spec.*),
 osenice (*Euxoa spec.*),
Feltia spec.,
Earias insulana,
 šedavka (*Heliothis spec.*),
 blýskavka červivcová (*Laphygma exigua*),
 mûra zelná (*Mamestra brassicae*),
 mûra sosnokaz (*Panolis flammea*),
Prodenia litura,
Spodoptera spec.,
Trichoplusia ni,
Carpocapsa pomonella,
 bělásek (*Pieris spec.*),
Chilo spec.,
 zavíječ kukuřičný (*Pyrausta nubilalis*),
 mol moučný (*Ephestia kühniella*),
 zavíječ voskový (*Galleria mellonella*),
 obaleč (*Cacoecia podana*),
Capau reticulana,
Choristoneura fumiferana,
Clysia ambiguella,
Homona magnanima,
 obaleč dubový (*Tortrix viridiana*);
 z řádu brouků (*Coleoptera*) například
 červotoč prožkovaný (*Anobium punctatum*),
 korovník (*Rhizopertha dominica*),
Bruchidius obtectus,
 zrnokaz (*Acanthoscelides obtectus*),
 tesařík krovový (*Hylotrupes bajulus*),
 bázlivec olšový (*Agelastica alni*),
 mandelinka bramborová (*Leptinotarsa decemlineata*),
 mandelinka řeřisnicová (*Phaedon cochleariae*),
Diabrotica spec.,
 dřepčík olejkový (*Psylliodes chrysocephala*),
Epilachna varivestis,
 maločlenec (*Atomaria spec.*),
 lesák skladištní (*Oryzaephilus surinamensis*),
 květopas (*Anthonomus spec.*),
 pilous (*Sitophilus spec.*),
 lalokonosec rýhovaný (*Otiorrhynchus sulcatus*),
Cosmopolites sordidus,
 krytonosec šešulový (*Ceutorrhynchus assimilis*),
Hypera postica,
 kožojed (*Dermestes spec.*),
Trogoderma spec.,
 rušník (*Anthrenus spec.*),
 kožojed (*Lycus spec.*),
 blýskáček řepkový (*Meligethes aeneus*),

vrtavec (*Ptinus spec.*),
 vrtavec plstnatý (*Niptus hololeucus*),
Gibbium psyllioides,
 potěmník (*Tribolium spec.*),
 potěmník moučný (*Tenebrio molitor*),
 kovařík (*Agriotes spec.*),
Conoderus spec.,
 chroust obecný (*Melolontha melolontha*),
 chroustek letní (*Amphimallon solstitialis*),
Costelytra zealandica;
 z řádu blanokřídlých (*Hymenoptera*) např.
 hřebenule (*Diprion spec.*),
 pilatka (*Holocampa spec.*),
 mravenec (*Lasius spec.*),
Monomorium pharaonis,
 sršeň (*Vespa spec.*);
 z řádu dvoukřídlých (*Diptera*) například
 komár (*Aedes spec.*),
 anofeles (*Anopheles spec.*),
 komár (*Culex spec.*),
 octomilka obecná (*Drosophila melanogaster*),
 moucha (*Musca spec.*),
 slunilka (*Fania spec.*),
 bzučivka obecná (*Calliphora erythrocephala*),
 bzučivka (*Lusilia spec.*),
Chrysomya spec.,
Cuterebra spec.,
 střechek (*Gastrophilus spec.*),
Hyppobosca spec.,
 bodalka (*Stomoxys spec.*),
 střechek (*Oestrus spec.*),
 střechek (*Hypoderma spec.*),
 ovád (*Tabanus spec.*),
Tannia spec.,
 muchnice zahradní (*Bibio hortulanus*),
 bzunka ječná (*Oscinella frit*),
Phorbia spec.,
 květilka řepná (*Pegomya hyoscyami*),
 vrtule obecná (*Ceratitis capitata*),
Dacus oleae,
 tiplice bahenní (*Tipula paludosa*);
 z řádu Siphonaptera například
 blecha morová (*Xenopsylla cheopsis*),
 blecha (*Ceratophyllus spec.*);
 z řádu Arachnida například
Scorpio maurus,
 snovačka (*Latreutes mactans*);
 z řádu roztočů (*Acarina*) například
 zákožka svrabová (*Acarus siro*),
 klíšťák (*Argas spec.*),
Ornithodoros spec.,
 čmelík kuří (*Dermanyssus gallinae*),
 vlnovník rybízový (*Eriophyes ribis*),
Phyllocoptura oleivora,
 klíšť (*Boophilus spec.*),
Rhipicephalus spec.,
 piják (*Amblyomma spec.*),
Hyalomma spec.,
 klíště (*Ixodes spec.*),
 prašivka (*Psoroptes spec.*),
 strupovka (*Chorioptes spec.*),
Sarcoptes spec.,
 roztočík (*Tarsonemus spec.*),
 sviluška (*Panonychus spec.*),
 sviluška (*Tetranychus spec.*).

Účinné látky se mohou převádět na obvyklé prostředky, jako jsou roztoky, emulze, suspenze, prášky, pěny, pasty, granuláty, aerosoly, přírodní a syntetické látky impregnované účinnými látkami, malé částice obalené polymerními látkami a obalovací hmoty pro osivo, dále na prostředky se zápalnými přísadami, jako jsou kouřové patrony, kouřové dózy, kouřové spirály apod., jakož i na prostředky ve formě koncentrátů účinné látky pro rozptýl mlhou za studena nebo za tepla.

Tyto prostředky se připravují známým způsobem, například smísením účinné látky s plnidly, tedy kapalnými rozpouštědly, zkapalněnými plyny nacházejícími se pod tlakem nebo/a pevnými nosnými látkami, popřípadě za použití povrchově aktivních činidel, tedy emulgátorů nebo/a dispergátorů nebo/a zpěňovacích činidel. V případě použití vody jako plnidla je možno jako pomocná rozpouštědla používat například také organická rozpouštědla. Jako kapalná rozpouštědla přicházejí v úvahu: aromáty, jako xylen, toluen nebo alkylnaftaleny, chlorované aromáty nebo chlorované alifatické uhlovodíky, jako chlorbenzeny, chlorethyleny nebo methylenchlorid, alifatické uhlovodíky, jako cyklohexan nebo parafiny, 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 kysličník uhličitý. Jako pevné nosné látky přicházejí v úvahu: přírodní kamenné moučky, jako kaolín, alumin, 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 anorganických a organických mouček a granuláty z organického materiálu, jako z pilin, skořápek kokosových ořechů, kukuřičných 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 alkylarylpolyglykoether, alkylsulfonáty, alkylsulfáty, arylsulfáty a hydroxyláty bílkovin, a jako dispergátory například lignin, sulfátové odpadní louhy a methylcelulóza.

Prostředky podle vynálezu mohou obsahovat adhezíva, jako karboxymethylcelulózu, přírodní a syntetické práškové, zrnité nebo latexovité polymery, jako arabskou gumu, polyvinylalkohol 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-fitalocyaninová 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 nebo/a 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 0,0001 do 1 % hmotnostního.

Aplikace se provádí běžným způsobem způsobeným použitím aplikační formy.

Při použití proti škůdcům v oblasti hygieny a proti skladištním škůdcům se účinné látky podle vynálezu vyznačují vynikajícím reziduálním účinkem na dřevě a hlíně a dobrou stabilitou vůči alkáliím na vápenných podkladech.

Účinné látky podle vynálezu se hodí rovněž k potírání ekto- a endoparazitů v oblasti veterinární medicíny.

Ve veterinární oblasti se účinné látky podle vynálezu aplikují obecně známým způsobem, jako orálně ve formě například tablet, kapslí, nápojů nebo granulátů, dermálně ve formě například ponořovacích lázní, postříků, prostředků k polévání (pour-on a spot-on) a pudrů, jakož i parenterálně ve formě například injekcí.

Příklad A

Test na larvy mandelinky řeřišnicové (Phaedon cochleariae)

Rozpouštědlo:

3 hmotnostní díly acetonu.

Emulgátor:

1 hmotnostní díl alkylarylpolyglykol-etheru.

K přípravě vhodného účinného prostředku se smísí 1 hmotnostní díl účinné látky s uvedeným množstvím rozpouštědla a uvedeným množstvím emulgátoru, a koncentrát se zředí vodou na žádanou koncentraci.

Listy kapusty (Brassica oleracea) se ošetří ponořením do účinného prostředku o žádané koncentraci a potom se na ně ještě

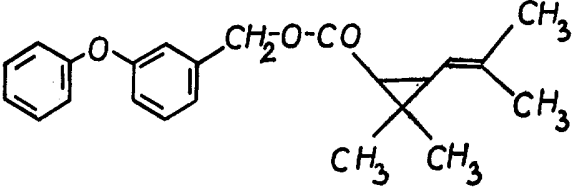
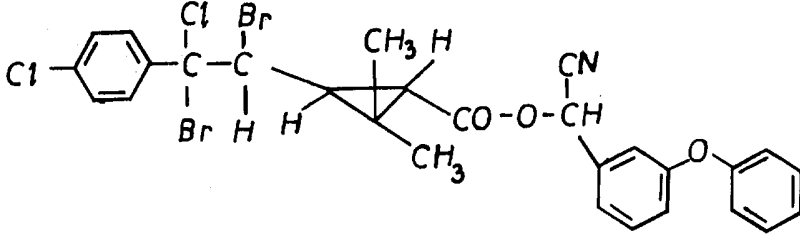
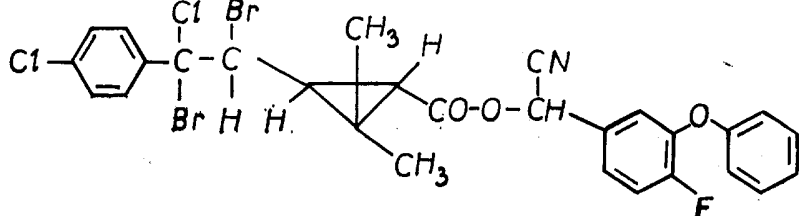
zavlhka přenesou larvy mandelinky řeřišnicové (*Phaedon cochleariae*).

Po příslušné době se zjistí mortalita v %, přičemž 100 % znamená, že byly usmrceny všechny larvy, a 0 % znamená, že žádná z larev nebyla usmrcena.

Účinné látky, koncentrace účinných látek a dosažené výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

TABULKA A

Test na larvy *Phaedon cochleariae*

Účinná látka	Koncentrace účinné látky [%]	Mortalita v % po 3 dnech
 [známá] (+) cis/trans	0,001 0,0001	100 20
	0,001 0,0001	100 90
	0,001 0,0001	100 100

Příklad B

Test na bodalku stájovou (*Stomoxys calcitrans*)

Rozpouštědlo:

35 hmotnostních dílů ethylenglykolmonomethyletheru,

35 hmotnostních dílů nonylfenolpolyglykoetheru.

K přípravě vhodného účinného prostředku se 3 hmotnostní díly účinné látky smísí

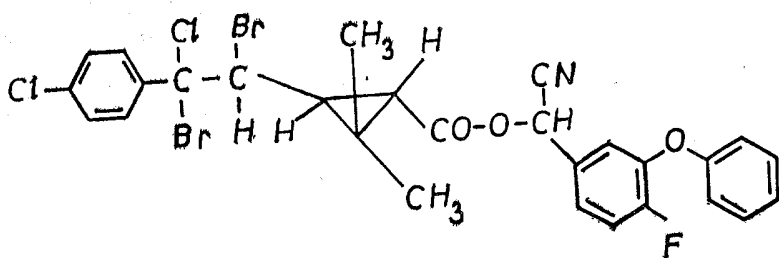
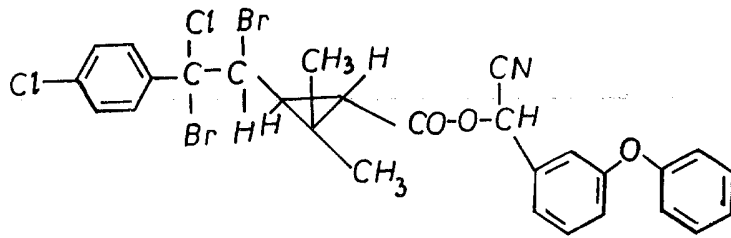
se 7 hmotnostními díly shora uvedené směsi rozpouštědel a takto získaný koncentrát se zředí vodou na žádanou koncentraci.

10 dospělců bodalky stájové (*Stomoxys calcitrans*) se vnese do Petriho misky obsahující kruhový filtrační papír příslušné velikosti, který byl 1 den před začátkem testu napuštěn 1 ml testovaného účinného prostředku. Po 3 hodinách se zjistí mortalita v %.

Účinné látky, koncentrace účinných látek a dosažené výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

TABULKA B

Test na dospělce *Stomoxys calcitrans*

Účinná látka	Koncentrace účinné látky (ppm)	Mortalita v %
	300	100
	1000 300	100 > 50

Příklad C

Test na klíště (*Boophilus microplus*) — rezistentní

Rozpouštědlo:

- 35 hmotnostních dílů ethylenglykolmonomethyletheru,
- 35 hmotnostních dílů nonylfenolpolyglykoletheru.

K přípravě vhodného účinného prostředku se smísí 3 hmotnostní díly účinné látky se 7 hmotnostními díly shora uvedené smě-

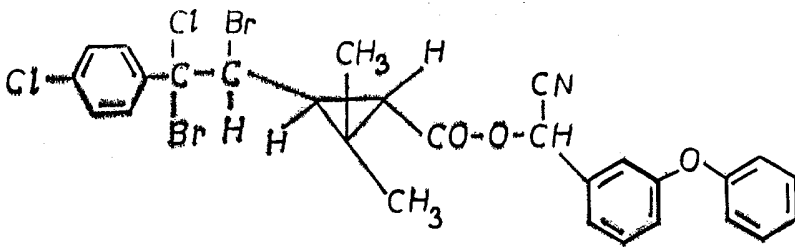
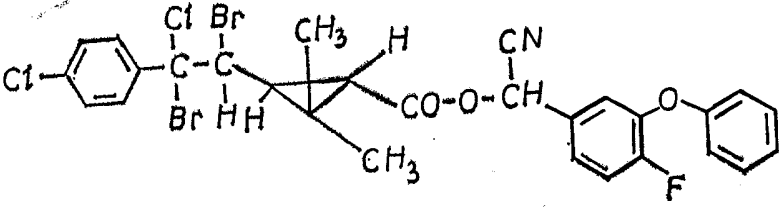
si rozpouštědel, a získaný emulgovatelný koncentrát se zředí vodou na žádanou koncentraci.

Do shora připraveného účinného prostředku se na 1 minutu ponoří 10 dospělců klíštěte druhu *Boophilus microplus* (rezistentní). Ošetřené exempláře se přenesou do kádinky z plastické hmoty a uchovávají se v klimatizované komoře, načež se zjistí mortalita.

Účinné látky, koncentrace účinných látek a dosažené výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

TABULKA C

Test na *Boophilus microplus* (rezistentní kmen Biarra)

Účinná látka	Koncentrace účinné látky (ppm)	Mortalita v %
	10 3	100 > 50
	100 30 10 3	100 > 50 > 50 > 50

Příklad D

Test s mouchou *Musca autumnalis*

Rozpouštědlo:

- 35 hmotnostních dílů ethylenglykolmonomethyletheru,
- 35 hmotnostních dílů nonylfenolpolyglykoletheru.

K přípravě vhodného účinného prostředku se 3 hmotnostní díly účinné látky smísí se 7 hmotnostními díly shora uvedené smě-

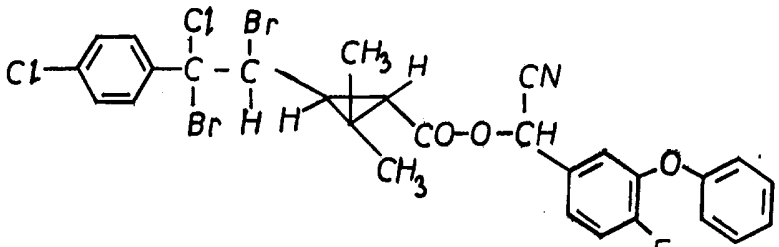
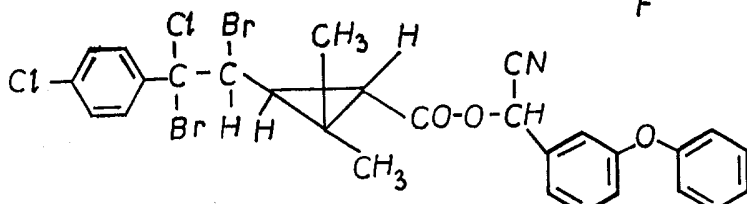
si rozpouštědel a takto získaný koncentrát se zředí vodou na žádanou koncentraci.

10 dospělých exemplářů mouchy *Musca autumnalis* se vnese do Petriho misek, v nichž jsou položeny kruhové výřezy filtračního papíru odpovídající velikosti, které byly 1 den před začátkem pokusu impregnovány 1 ml prostředku obsahujícího testovanou sloučeninu. Po 3 hodinách se zjistí mortalita.

Účinné látky, koncentrace účinných látek a dosažené výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

TABULKA D

Test na mouchu *Musca autumnalis*

Účinná látka	Koncentrace účinné látky (ppm)	Mortalita v %
	300	100
	1000 300	100 > 50

Příklad E

Test s rezistentními larvami bzučivky (*Lucilia cuprina*)

Rozpouštědlo:

- 35 hmotnostních dílů ethylenglykolmonomethyletheru,
- 35 hmotnostních dílů nonylfenolpolyglykoletheru.

K přípravě vhodného účinného prostřed-

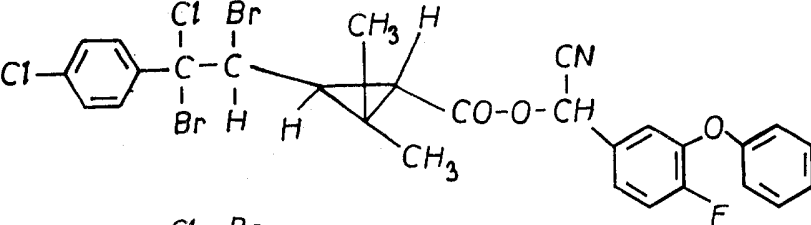
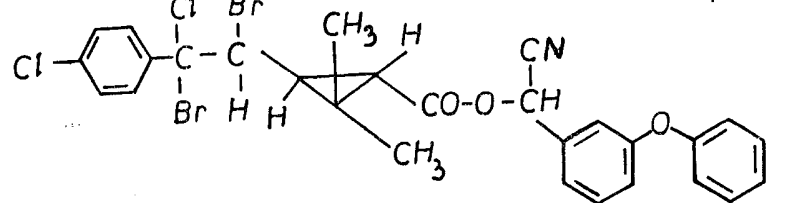
ku se smísí 3 hmotnostní díly účinné látky se 7 hmotnostními díly shora uvedené směsi rozpouštědel a takto získaný koncentrát se zředí vodou na žádanou koncentraci.

Asi 20 larev bzučivky (*Lucilia cuprina*) se umístí do zkumavky obsahující cca - cm³ koňské svaloviny a 0,5 ml účinného prostředku. Po 24 hodinách se zjistí mortalita.

Účinné látky, koncentrace účinných látek a dosažené výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

TABULKA E

Test na rezistentní larvy *Lucilia cuprina*

Účinná látka	Koncentrace účinné látky (ppm)	Mortalita v %
	1000 300	100 > 50
	1000 300	100 > 50

Příklad F

Test mezní koncentrace/hmyz žijící v půdě

Pokusný hmyz:

osenice *Agrotis segetum* (larvy v půdě).

Rozpouštědlo:

3 hmotnostní díly acetonu.

Emulgátor:

1 hmotnostní díl alkylarylpolglykol-etheru.

K přípravě vhodného účinného prostředku se smísí 1 hmotnostní díl účinné látky s uvedeným množstvím rozpouštědla, přidá se udané množství emulgátoru a koncentrát se zředí vodou na žádanou koncentraci.

Účinný prostředek se důkladně promísí

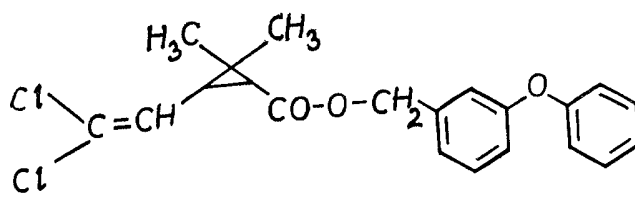
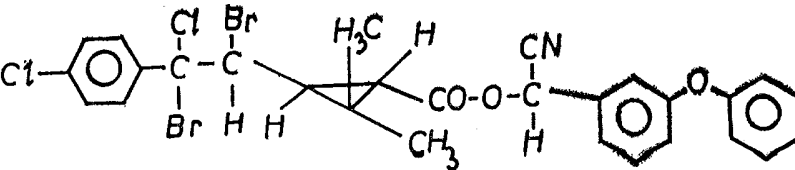
s půdou. Koncentrace účinné látky v prostředí nehraje prakticky žádnou roli, rozhodující je pouze množství účinné látky na jednotku objemu půdy, které se udává v ppm (mg/litr). Ošetřenou půdou se naplní květináče, které se po naplnění nechají stát při teplotě místnosti.

Po 24 hodinách se do ošetřené půdy přenese pokusný hmyz a po dalších 2 až 7 dnech se stanoví procentický stupeň účinku účinné látky spočtením mrtvých a živých exemplářů pokusného hmyzu. Při usmrcení všech exemplářů je účinnost 100 %, 0 % potom znamená, že počet živých exemplářů je stejný jako v kontrolním pokusu.

Účinné látky, koncentrace účinných látek a dosažené výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

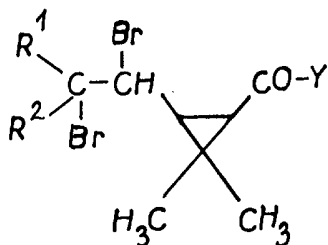
TABULKA F

Test na larvy *Agrotis segetum*

Účinná látka	Mortalita v % při koncentraci účinné látky 0,3125 ppm
	0 %
	100 %

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Insekticidní a akaricidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje alespoň jeden ester substituované 3-(1,2-dibromalkyl)-2,2-dimethylcyklopropan-1-karboxylové kyseliny obecného vzorce I



(I)

ve kterém

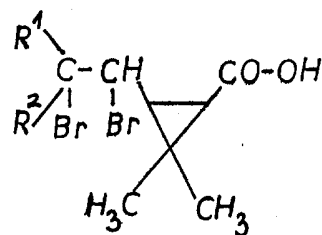
R¹ znamená atom halogenu nebo popřípadě halogenem substituovanou fenylovou skupinu,

R² představuje atom halogenu, a

Y znamená benzyloxyskupinu, popřípadě substituovanou kyanoskupinou, halogenem nebo/a fenoxyskupinou.

2. Způsob výroby účinných látek podle bodu 1, vyznačující se tím, že se 3-(1,2-di-

bromalkyl)-2,2-dimethylcyklopropan-1-karboxylové kyseliny obecného vzorce III



(III)

ve kterém

R¹ a R² mají shora uvedený význam, nebo jejich reaktivní deriváty, nechají reagovat s alkoholy obecného vzorce IV



ve kterém

Y má shora uvedený význam, nebo s jejich reaktivními deriváty, popřípadě v přítomnosti činidel vázajících kyselinu, popřípadě v přítomnosti katalyzátorů a popřípadě v přítomnosti ředidel.