

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

203164
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 10 08 77
(21) (PV 5291-77)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 18 08 76
(99071) Japonsko
(40) Zveřejněno 30 05 80
(45) Vydáno 15 10 83

(51) Int. Cl.³
A 01 N 37/34

(72)
Autor vynálezu HIRANO MASACHIKA, IBARAKI, OHNO ISAO, KAWANISHI,
OHNO NOBUO a MINE AKIHIKO, TOYONAKA [Japonsko]
(73)
Majitel patentu SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED, OSAKA [Japonsko]

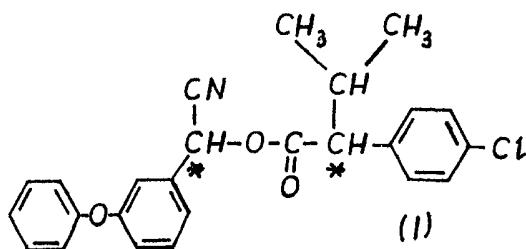
(54) Insekticidní prostředek

1

Vynález se týká nového insekticidního prostředku.

V současné době se jakožto účinných insekticidů, které jsou pro lidi a zvířata neškodné, používá jednak extrakt z řimbaby (obsahujícího pyrethrin) a jednak allethrin, což je syntetický analog účinné látky obsažené v uvedeném extraktu z řimbaby. Přestože jsou uvedené látky pro uvedený účel mimořádně vhodné, je jejich použití (zejména extraktu z řimbaby) omezeno tím, že jejich výroba je poměrně nákladná. Navíc jsou tyto sloučeniny na světle nestálé a účinkem světla tedy rychle ztrácejí svojí insekticidní účinnost.

Při testování biologické účinnosti rozličných syntetizovaných sloučenin a jejich opticky aktivních isomerů bylo zjištěno, že opticky aktivní isomery sloučeniny obecného vzorce I



2

vykazují znamenitou insekticidní účinnost vůči hmyzu, jakým je například moucha domácí nebo komár, zhoršující hygienu životního prostředí, a hmyz způsobující škody v zemědělství, jakým je například mšice, larvy můry *Heliothis armigera* a vojnice, přičemž jsou omezeně toxické vůči lidem a zvířatům a nejsou fyto toxické vůči kulturním plodinám; navíc mohou být uvedené isomery poměrně lacino připraveny.

Insekticidní účinnost α -kyano-3-fenoxybenzyl-2-(4-chlorfenyl)isovalerátu je známa z USA patentového spisu č. 3 996 244. Když však byly nyní připraveny opticky aktivní isomery (s asymetrickými uhlíky v kyselinovém a alkoholovém zbytku) uvedené sloučeniny a tyto isomery byly potom testovány s ohledem na jejich biologickou účinnost, bylo nově zjištěno, že isomer S(+)-kyseliny má výraznější insekticidní účinnost. Nejvyšší účinnost byla zjištěna u esteru S(+)-kyseliny a S(−)-alkoholu.

Racemický α -kyano-3-fenoxybenzyl-2-(4-chlorfenyl)isovalerát vykazuje vůči mnoha kulturním plodinám určitou fyto toxicitu, způsobující parciální chlorózu nových výhonků. Naproti tomu ester S(+)-kyseliny a racemického alkoholu a ester S(+)-kyseliny a S(−)-alkoholu podle vynálezu způsobují tak nízký stupeň chlorózy, že mohou

být považovány při obvykle používaných koncentracích prakticky za nefytotoxické.

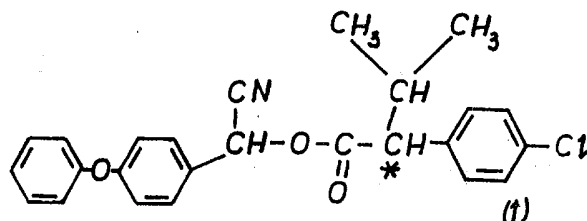
Vzhledem k výše uvedeným vlastnostem uvedených opticky aktivních isomerů představují tyto isomery výhodně aplikovatelné insekticidy.

Skutečnost, že opticky aktivní isomery vytvořené uvedenými specifickými kombinacemi kyselinového a alkoholového zbytku

mají extrémně vysokou insekticidní účinnost a že nejsou prakticky vůbec fyto toxické vůči kulturním plodinám, nebyla dosud známa a toto zjištění je neočekávatelné.

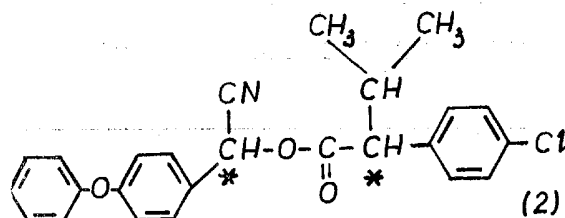
Opticky aktivní sloučeniny podle vynálezu zahrnují následující sloučeniny:

Sloučenina (1)



Ester S(+)-kyseliny a racemického alkoholu;

Sloučenina (2)



ester S(+)-kyseliny a S(—)-alkoholu.

Insekticidní sloučenina podle vynálezu může být připravena obvyklými postupy, jak je to popsáno v USA patentovém spisu 3 996 244. Zpravidla může být uvedena sloučenina připravena esterifikací opticky aktivní kyseliny, to je kyseliny S-(+)-2-(4-chlorfenyl)isovalerové, a alkoholu, to je nitrilu kyseliny 3-fenoxymandlové, ve vhodném inertním rozpouštědle.

Výše uvedená esterifikace může být s výhodou provedena za použití halogenidu kyseliny, s výhodou chloridu kyseliny to jest 2-(4-chlorfenyl)isovaleroylchloridu, při teplotě místnosti nebo při teplotě nižší v přítomnosti akceptoru kyseliny, jakým je například organický terciární amin, jako pyridin, triethylamin a podobně. Při esterifikaci není přítomnost inertního rozpouštědla důležitá; k zajištění mírného proběhnutí reakce se však zpravidla s výhodou používá rozpouštědla. Přitom může být použito všech rozpouštědel, které jsou inertní k reakčním složkám a k resultujícímu esteru, přičemž se jako inertního rozpouštědla s výhodou používá benzen, toluen a naftového benzínu.

Alternativně může být insekticidně účinná sloučenina podle vynálezu připravena reakcí halogenidu nebo sulfoxylátu výše uvedeného alkoholu, to jest α -halogen-3-fenoxifenylacetonitrilu, a soli alkalického kovu, stříbrné soli nebo organické terciární

bazické soli kyseliny S-(+)-2-(4-chlorfenyl)isovalerové.

Uvedené soli mohou být vytvořeny in situ současným přidáním kyseliny a odpovídající báze k reakčnímu systému. V tomto případě se s výhodou používá rozpouštědla, jakým je benzen, toluen, aceton a dimethylformamid; reakce se s výhodou provádí zahříváním reakčního systému na teplotu bodu varu použitého rozpouštědla nebo na teplotu nižší než je tato teplota. Výhodným halogenem uvedeného halogenidu alkoholu je chlor a brom.

Insekticidně účinná sloučenina podle vynálezu může být rovněž připravena postupem popsaným například v britském patentovém spise č. 1 122 658 a v Chemical Abstracts, 70 3831c (1969).

Při uvedeném postupu se za míchání současně smísí 3-fenoxibenzaldehyd, kyanid sodný a S-(+)-2-(4-chlorfenyl)isovaleroylchlorid, přičemž dojde k jejich vzájemné reakci. Reakční teplota a reakční doba se mohou měnit v závislosti na typu použitého rozpouštědla; reakce může být prováděna při teplotě v rozmezí asi od 0 až do 150 °C, s výhodou při teplotě 10 až 100 °C, po dobu asi 5 až 24 hodin. Přitom může být použito libovolné inertní rozpouštědlo, přičemž se s výhodou používá pentanu, hexanu, heptanu, vyšších alkanů, toluenu, xylenu a podobně.

Reakční produkt získaný při výše uvedené reakci je v podstatě tvořen směsí S-(—)- α -kyano-3-fenoxibenzyl-S-(+)-2-(4-chlorfenyl)isovalerátu a S-(+)- α -kyano-3-fenoxibenzyl-S-(+)-2-(4-chlorfenyl)isovalerátu v důsledku přítomnosti asymetrického uhlíku v alkoholovém zbytku.

Tato směs může být rozštěpena na jednotlivé opticky aktivní antipody obvyklými postupy, jako například postupem popsaným E. L. Elielem v Stereochemical of Carbon Compounds, P 49 (1962) (publikováno nakladatelstvím McGraw-Hill Book Company, N. Y.).

Způsob výroby sloučeniny podle vynálezu

a její insekticidní účinnost budou ilustrovány v následujících příkladech provedení.

Příklad 1

1,36 g pyridinu a 1,94 g nitrilu kyseliny 3-fenoxymandlové se rozpustí ve 30 ml bezvodého benzenu. Za chlazení takto vytvořeného roztoku na teplotu nižší než 5 °C na lázni voda—led se roztok zředí 2 g S-(+)-2-(4-chlorfenyl)isovaleroylchloridu $[\alpha]_D^{20} = +51,5^\circ$ v 10 ml bezvodého benzenu, a to přidáváním po kapkách. Po ukončení uvedeného přidavku se reakční směs sejme z lázně voda—led a potom se míchá při teplotě místnosti po dobu tří hodin.

Vodná vrstva se dvakrát extrahuje 10 ml benzenu a tento extrakt se sloučí s organickou vrstvou získanou výše. Sloučená organická vrstva se postupně promyje 10 ml 10% kyseliny chlorovodíkové, nasyceným vodným roztokem kyselého uhličitanu sodného a nasyceným vodným roztokem chloridu sodného, načež se vysuší nad bezvodým síranem sodným.

Rozpouštědlo se odstraní destilací za sníženého tlaku k získání požadovaného α -kyano-3-fenoxibenzyl-S-(+)-2-(4-chlorfenyl)isovalerátu vzorce I.

Výtěžek: 3,50 g,

$n_D^{18.5} 1,5684$,
 $[\alpha]_D^{21} -9,53^\circ$ (CHCl₃).

Příklad 2

9,88 g kyseliny S-(+)-2-(4-chlorfenyl)isovalerové $[\alpha]_D^{20} +48,3^\circ$ (CHCl₃) se přidá k 5,81 g 30% vodného roztoku hydroxidu sodného k vytvoření sodné soli kyseliny. K takto vzniklé směsi se přidá 0,34 g tetrabutylamoniumbromidu rozpuštěného v 19,3 g vody. Potom se přidá 18,7 g toluenu a resultující směs se míchá až do okamžiku, kdy teplota vystoupí na 70 °C.

Potom se k této směsi po kapkách přidá během jedné hodiny roztok získaný rozpouštěním 11,96 g α -brom-3-fenoxifenylacetonitrilu v 17,9 g toluenu a udržováním na výše uvedené teplotě. Po ukončení uvedeného přidavku stoupne teplota na 75 °C a reakční směs se udržuje na této teplotě za míchání po dobu 4 hodin.

Po ochlazení na teplotu místnosti se vrstva rozdělí a organická vrstva se dvakrát promyje 10 ml 5% vodného roztoku uhličitanu sodného a potom třikrát 10 ml vody. Rozpouštědlo se odstraní destilací za sníženého tlaku k získání požadovaného esteru.

Výtěžek 17,3 g,

$n_D^{22.0} 1,5860$,
 $[\alpha]_D^{22} -9,60$ (CHCl₃).

Příklad 3

K roztoku 9,91 g 3-fenoxibenzaldehydu a 11,57 g S-(+)-2-(4-chlorfenyl)isovaleroylchloridu $[\alpha]_D^{20} +51,49^\circ$ ve 40 ml n-heptanu se po kapkách přidá vodný roztok, obsahující 3,09 g 95% kyanidu sodného a 0,10 g benzyltriethylamoniumchloridu ve 30 ml vody, přičemž se reakční směs udržuje na teplotě místnosti pomocí vodní lázně. Reakční směs se potom ještě míchá po dobu 8 hodin při vnitřní teplotě 25 až 30 °C. Vrstvy se potom rozdělí při interní teplotě nad 50 °C za účelem účinné separace vrstev.

n-Heptanová vrstva se promyje dvakrát vodou, načež se odstraní rozpouštědlo destilací za sníženého tlaku k získání požadovaného esteru.

Výtěžek: 21,08 g,
 $n_D^{22.0} 1,5682$,
 $[\alpha]_D^{22.0} -11,9^\circ$ (CHCl₃).

Příklad 4

5 g α -kyano-2-fenoxibenzyl-S-(+)-2-(4-chlorfenyl)isovalerátu, získaného postupem uvedeným v příkladu 2, se absorbuje v koloně naplněné 150 g silikagelu, načež se sloupec silikagelu eluuje soustavou tvořenou n-hexanem a ethylacetátem (objemově 40 : 1). Poměr isomerů v každé frakci se stanoví analýzou provedenou plynovou chromatografií za dále uvedených podmínek a frakce tvořené isomerem, který se při plynové chromatografii eluuje později, se jímají a koncentrují k získání 0,5 g požadovaného S-(+)- α -kyano-3-fenoxibenzyl-S-(+)-2-(4-chlorfenyl)isovalerátu.

$n_D^{22} 1,5673$,
 $[\alpha]_D^{22} -11,18^\circ$ (CHCl₃).

Podmínky pro analýzu isomerů plynovou chromatografií:

Kolona: 2% silikonová pryskyřice DC—OF-1,
 nosič: Chromosorb W—AW—DMCS,
 délka: 1,2 m,
 teplota kolony: 220 °C,
 teplota zplyňovací komory: 250 °C,
 nosný plyn: dusík 40 až 45 ml/min, (retenční perioda isomerů za stejných podmínek byla 7 a 8 minut).

Příklad 5

Insekticidní účinnost vůči Spodoptera litura

Obvyklým způsobem se připraví 20% emulgovatelné koncentráty sloučeniny (1), sloučeniny (2) podle vynálezu a racemátu. Stejným způsobem se jakožto standard připraví 20% emulgovatelný koncentrát dimethyldichlorvinylfosfátu (DDVP).

Vzorky výše uvedených emulgovatelných koncentrátů, zředěnými vodou, jakožto ředidlem (10 ml v každém případě), se postříká čínské listové zelí, pěstované v kořenáčích do stádia 3 až 4 listů. Listy zelí se potom vysuší v proudu vzduchu a rozřežou na malé kousky, které se potom vloží do skleněných nádobek nahoře zúžených, ma-

jících průměr 14 cm a výšku 7 cm. Do těchto nádobek se potom vpustí larvy (třetí instar) *Spodoptera litura*, načež se po dvou dnech sečte počet larev, které přežijí, a které zemřou. Z těchto údajů se vypočtou hodnoty LC_{50} (50% letální koncentrace).

Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 1.

Tabulka 1

Testovaná sloučenina	LC_{50} (ppm)	Relativní účinnost ⁺
(1)	5,0	240
(2)	1,7	587
Racemát	12	100
DDVP	450	2,7

⁺ Vztaženo na racemát, jehož účinnost je vzata za 100.

Příklad 6

Insekticidní účinnost vůči mouše domácí (*Musca domestica*)

Sloučeniny (1) a (2) podle vynálezu a racemát se zředí na požadovanou koncentraci acetonem, načež se vždy 0,5 μ l získaného přípravku kápne na hrudní dorzální destičky much domácích odrůdy CSMA (sen-

sitivní odrůda katalogovaná firmou Chemical Specialities a Manufacturers Associations) pomocí injekční mikrostříkačky. Hmyz se potom zavede do misky z plastické hmoty průměru 11 cm, do které byla předtím vložena potrava, tvořená 3% cukrovou vodou.

Po 24 hodinách se sečte počet živých a mrtvých much. Ze získaných počtů se potom vypočte hodnota LD_{50} .

Získané výsledky jsou shrnuty v následující tabulce 2.

Tabulka 2

Testovaná sloučenina	LD_{50} (μ g/moucha)	Relativní účinnost ⁺
(1)	0,014	221
(2)	0,0055	564
Racemát	0,031	100

⁺ Vztaženo na racemát, jehož účinnost je vzata za 100.

Příklad 7

Insekticidní účinnost vůči *Culex pipiens pallens* (larvy)

200 ml objemy emulsí sloučeniny (1) a sloučeniny (2) podle vynálezu se zředí na

požadovanou koncentraci a zavedou do skleněné kádinky o objemu 300 ml, společně se skupinou 30 larev (poslední instar) *Culex pipiens pallens*. Po 24 hodinách se sečte počet živých a počet mrtvých larev. Z takto zjištěné mortality se vypočte hodnota LC_{50} .

Získané výsledky jsou shrnuty v následující tabulce 3.

Tabulka 3

Testovaná sloučenina	LC_{50} (ppm)	Relativní účinnost ⁺
(1)	0,018	244
(2)	0,010	440
Racemát	0,044	100

⁺ Vztaženo na racemát, jehož účinnost je vzata za 100.

Příklad 8

Fytotoxicita vůči zelenině

Semena dále uvedené zeleniny se zasejí do 10cm kořenáčů, ve kterých se pěstují až do stadia 1 až 2 hlavních listů. Potom

se obvyklým způsobem připraví emulgovatelné koncentráty sloučeniny (1), sloučeniny (2) a racemátu, které se zředí na požadovanou koncentraci. Takto získanými přípravky se vydatně postříkají sazenice každého druhu zeleniny. Po jednom týdnu od postřiku se stanoví stupeň fytotoxicity pro jednotlivé druhy zeleniny. Test byl prováděn s následujícími druhy zeleniny.

Druh zeleniny	Varieta	Stadium zeleniny v okamžiku postřiku
Čínské listové zelí (<i>Brassica</i> spp.)	„Muso”	1,5 až 2 listy
Japonská ředkev (<i>Raphanus sativus</i>)	„Mino Wase”	2 až 2,5 listu
Rajská jablka (<i>Lycopersicon esculentum</i>)	„Sekai Ichi”	2 listy
Okurky (<i>Cucumis sativus</i>)	„Kaga Aonaga”	1,5 listu
Lilek jedlý (<i>Solanum melongena</i>)	„Makuro”	2 listy

Získané výsledky jsou shrnuty v následující tabulce 4.

Tabulka 4

Testovaná sloučenina	Konc. (ppm)	Čínské zelí	Japonská ředkev	Rajská jablka	Okurky	Lilek jedlý
Stupeň fyto-toxicity +						
(1)	800	1,7	1,5	1,0	1,8	1,6
	400	1,4	1,0	0,6	0,8	0,4
	200	0,8	0,1	0	0,2	0
	100	0	0	0	0	0
	50	0	0	0	0	0
(2)	800	0	0,2	0,1	0	0
	400	0	0	0	0	0
	200	0	0	0	0	0
	100	0	0	0	0	0
	50	0	0	0	0	0
Racemát	800	3,8	4,0	2,3	3,0	2,6
	400	2,5	2,8	1,0	2,5	1,8
	200	2,3	2,2	1,0	2,1	1,5
	100	1,3	1,5	0,5	1,2	0,2
	50	0,9	0,2	0,4	1,0	0

+ Odhad stavu poškození zeleniny byl proveden na základě vyhodnocovací stupnice, počínající 0 (normální stav a konče 5 (totální chloróza), přičemž byly vypočteny průměrné hodnoty.

Koncentrace sloučenin podle vynálezu, které je tedy skutečně možné použít při postřiku pozemků s vysazenou zeleninou, je asi 100 ppm. Z výše uvedené tabulky je dále zřejmé, že sloučenina (2) podle vynálezu má ve srovnání s racemátem neočekávatelně lepší charakteristiku, přičemž může být použita v koncentraci od 100 do 400 ppm bez jakýchkoliv projevů fyto-toxicity, zatímco sloučenina (1) podle vynálezu nevykazuje žádnou fyto-toxicitu až při koncentraci 100 ppm. Nicméně při koncentraci 100 ppm má racemát fyto-toxický účinek na mnoho druhů zeleniny.

Příklad 9

Polní testy

Obvyklým způsobem se připraví 20% emulgovatelné koncentráty sloučeniny (1) a sloučeniny (2) podle vynálezu a racemátu, které se 2000krát zředí. Každou ze zředěných kapalin se postříká pozemek, na kterém je zasazeno čínské listové zelí. Jeden týden po provedení postřiku se všechny rostliny vytáhnou ze země a vyhodnotí se počet přeživšího hmyzu a na stupeň fyto-toxity vůči rostlinám čínského listového zelí.

Rozdělení pozemků: každý pozemek 5 m², 3 repliky,

množství postřiku: 1000 l/ha

druh zeleniny: čínské listové zelí (varieta: Nigo), stadium 5 až 6 listů.

Tabulka 5

Testovaná sloučenina	Zředovací poměr	Pieris rapae	Plutella xylostella	Fytotoxicita
20% emulgovatelný koncentrát sloučeniny (1)	× 2000	0	1	—
20% emulgovatelný koncentrát sloučeniny (2)	× 2000	0	0	—
20% emulgovatelný koncentrát racemátu	× 2000	3	6	+ ²⁾
45% smáčitelný prášek 2-(2-butoxyethoxy)ethylthio- kyanátu	× 2000	5	56	—
Bez postřiku	—	29	148	—

1) Celkový hmyz na 3 pozemcích.

2) Byla pozorována chloróza na částech nových výhonků.

20% emulgovatelné koncentráty sloučeniny (1) a sloučeniny (2) podle vynálezu a racemátu se postřikají na nové výhonky vzrostlých ovocných stromů pomocí ruční postřikovačky. Způsob postřiku je uveden v následující tabulce:

Příklad 10

Fytotoxicita vůči ovocným stromům

Druh ovocného stromu	Varieta	Datum postřiku	Datum pozorování	Subjekt aplikace a repliky
Hrušeň (Pyrus serotina)	Chojuro	15. IV.	22. IV.	Jedna hlavní větev, 5 replikací
Citrus	Wase—unshu	7. květen	16. květen	Jedna hlavní větev, 5 replikací

Všechny listy se pozorně prohlédnou s důrazem na poškození listů, které se zařazuje do jednoho z šesti stupňů poškození;

kromě toho se vypočte stupeň fytotoxicity podle následující rovnice:

$$\text{stupeň fytotoxicity} = \frac{\text{suma (index poškození listů} \times \text{počet listů} \\ \text{náležících k tomuto indexu)}}{5 \times \text{celkový počet pozorovaných listů}} \times 100$$

Index poškození listů:

5 — 80 až 100 % plochy listu je poškozeno.

- 0 — žádné poškození,
- 1 — stopy poškození listu,
- 2 — 10 až 30 % plochy listu je poškozeno,
- 3 — 30 až 60 % plochy listu je poškozeno,
- 4 — 60 až 80 % plochy listu je poškozeno,

Jakožto projev fytotoxicity byla při tomto testu pozorována pouze chloróza a index poškození listů byl dělen plochou zasaženou chlorózou. Získané výsledky jsou shrnuty v následující tabulce 6.

Tabulka 6

Testovaná sloučenina	Koncentrace (ppm)	Stupeň fytotoxicity	
		Hrušeň	Citrus
(1)	400	0,9	5,6
	200	0,2	4,2
	100	0	0
	50	0	0
(2)	400	0,5	1,0
	200	0	0
	100	0	0
	50	0	0
Racemát	400	17,0	37,4
	200	6,8	29,8
	100	5,1	5,9
	50	0,5	4,1
Bez postřiku	—	0	0

Insekticidní prostředky obsahující jakožto aktivní složku estery podle vynálezu jsou extrémně vhodné nejen pro použití v domácnosti při hubení domácího hmyzu, jakým je například moucha domácí, šváb nebo komár, ale i pro ochranu zásob zrní proti škodlivému hmyzu, jakým je například *Plodia interpunctella* a *Sitophilus zeamais*, jakož i proti škodlivému hmyzu v zemědělství a lesnictví, jakým je zejména *Nephotettix cincticeps*, *Laodelphax striatellus*, *Chilo suppressalis*, *Dictyoploca japonica*, *Pieris rapae*, *Plutella xylostella* a mšice.

Při obvyklém použití obvyklých rozpouštědel, jakožto ředidel pro insekticidy mohou být insekticidy podle vynálezu formulovány jakožto emulgovatelné koncentráty, popraše, oleje, aerosoly, smáčitelné prášky, granuláty, jemné granuláty, vykuřovadla a jiné práškové nebo kapalné přípravky, ve kterých jsou inkorporovány vábiče hmyzu, jako například potrava a podobně.

Estery podle vynálezu mohou být použity samotné anebo může být jejich insekticidní aktivita zesílena přidáním dalších synergisticky působících insekticidů, jakými jsou například α [2-(2-butoxyethoxy)ethoxy]-4,5-methylendioxy-2-propyltoluen, který vykazuje synergický účinek pro pyrethroidy, 1,2-methylendioxy-4-[2-oktylsulfinyl]propyl]benzen, 4-(3,4-methylendioxyfenyl)-5-methyl-1,3-dioxan, N-(2-ethylhexyl)-bicyklo(2,2,-)-hepta-en-2,3-dikarboxylimid, oktachloridpropylether, isobornylthio-kyanoacetát, 2-(3,4-methylendioxyfenoxy)-3,6,9-trioxaundekan a 2-(2-butoxyethoxy)-ethylthiokyanát.

Účinnější a stabilnější insekticidní prostředky mohou být získány přidáním vhodného množství stabilizátorů, jakými jsou například deriváty fenolu, jako například 2,6-di-terc.butyl-4-methylfenol, deriváty bisfenolu, nebo arylaminy, jako například fenyl- α -naftylamin, fenyl- β -naftylamin, kondenzáty fenetidinu a acetonu a podobně.

Vícesložkové přípravky s kombinovaným účinkem mohou být získány smíšením s dalšími složkami, jakými jsou například:

pyrethrin (extrakt z řimbaby),

2-allyl-3-methyl-4-hydroxy-2-cyklopenten-1-on-ester kyseliny chrysantemové,

N-(3,4,5,6-tetrahydroftalimido)methylchrysantemát,

dimethylmaleinimidmethylchrysantemát,

5-benzyl-3-furylmethylchrysantemát,

2-methyl-5-propargyl-3-furylmethylchrysantemát,

5-propargylfurfurylchrysantemát a jejich opticky aktivní formy,

3-fenoxybenzyl-2',2',3',3'-tetramethylcyklopropan-1'-karboxylát,

dimethylmaleinimidmethyl-2,2,3,3-tetramethylcyklopropan-1-karboxylát,

fenoxybenzylchrysantemát nebo další známé pyrethroidní insekticidy,

1-naftyl-N-methylkarbamát,

3,4-dimethylfenyl-N-methylkarbamát nebo další insekticidy,

1,1,1-trichlor-2,2-bis(p-chlorfenyl)ethan,

1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexan,

1,1,1-trichlor-2,2-bis(p-methoxyfenyl)ethan nebo další organické chlorované insekticidy,

O,O-dimethyl-O-(3-methyl-4-nitrofenyl)-fosforothioát,

O,O-dimethyl-O-4-kyanofenylfosforothioát,

O,O-dimethyl-5-(N-methylkarbamoylmethyl)fosforodithioát nebo další organické insekticidy s obsahem fosforu,

N'-(2-methyl-4-chlorfenyl)-N,N-dimethylformamidin,

1,3-bis(karbamoylthio)-2-(N,N-dimethylamino)propanhydrochlorid nebo další

insekticidy,
fungicidy,
hematocidy,
akaricidy,
herbicidy,
růstové regulátory,
hnojiva,
mikrobiologické zemědělské chemikálie,
hmyzí hormony a další v zemědělství používané látky.

V další části popisu budou uvedeny příklady složení insekticidních prostředků podle vynálezu, jakož i jejich účinnost. Rozsah vynálezu není těmito příklady samozřejmě nikterak omezen. Všechny díly a poměry uvedené v těchto příkladech jsou hmotnostními díly a hmotnostními poměry, pokud není v textu výslovně uvedeno jinak.

Příklad 11

Vždy 0,1 dílu sloučeniny (1) a sloučeniny (2) podle vynálezu se rozpustí v deodorizovaném petroleji k získání 100 dílů olejového přípravku.

Příklad 12

Vždy k 20 dílům sloučeniny (1) a slou-

čeniny (2) podle vynálezu se přidá 70 dílů xylenu a 10 dílů produktu Sorpol 3005 (směs neionogenní povrchově aktivní látky a aniontové povrchově aktivní látky), načež se směs převede na roztok intenzivním mícháním k získání emulgovatelného koncentráту příslušné sloučeniny podle vynálezu.

Příklad 13

Vždy k 5 dílům sloučeniny (1) a sloučeniny (2) podle vynálezu se přidá 15 dílů 4-(3,4-methyldioxyfenyl)-5-methyl-1,3-dioxanu, 10 dílů produktu Sorpol SM-200 (směs neionogenní povrchově aktivní látky a aniontové povrchově aktivní látky) a 70 dílů xylenu, načež se takto získaná směs převede na roztok intenzivním mícháním k získání emulgovatelného koncentráту uvedených sloučenin.

Příklad 14

0,2 dílu sloučeniny (1) podle vynálezu se smísí s 0,1 dílu (+)-trans-chrysantemátu (+)-allethrolonu, 7 díly xylenu a 7,7 dílu deodorizovaného petroleje, načež se získaná směs mísí až do rozpuštění pevných podílů a takto se zavede do aerosolového kontejneru, který se potom uzavře ventilem. Tímto ventilem se potom do kontejneru zavede 85 dílů propelantu (zkapalněný naftový plyn) pod tlakem k získání aerosolového přípravku.

Příklad 16

0,2 dílu sloučeniny (1) podle vynálezu, 0,1 dílu N-(3,4,5,6-tetrahydroftalimido)methylchrysantemátu, 1,5 dílu piperonylbutoxidu, 13,2 dílu deodorizovaného petroleje a 1 díl produktu Atomos 300 (monoglycerinové povrchově aktivní činidlo) se smísí a převede na emulzi přidávkem 49 dílů destilované vody, načež se takto získaná emulze zavede do aerosolového zásobníku společně s 35 díly směsi (1:1) deodorizovaného butanu a deodorizovaného propanu k získání aerosolového přípravku na bázi vody.

Příklad 16

0,2 dílu sloučeniny (1) podle vynálezu se smísí s 0,2 dílu N-(3,4,5,6-tetrahydroftalimido)methylchrysantemátu, 0,2 dílu O,O-dimethyl-O-(3-methyl-4-nitrofenyl)fosfotioátu, 7,4 dílu xylenu a 7 díly deodorizovaného petroleje, načež se tato směs intenzivně míchá k rozpuštění pevného podílu a takto získaný roztok se plní do aerosolových zásobníků způsobem, který je popsán v příkladu provedení 14, k získání aerosolového insekticidního přípravku.

Příklad 17

Vždy 0,6 g sloučeniny (1) a sloučeniny (2) podle vynálezu se rozpustí v methanolu a potom se získané roztoky mícháním homogenně smísí s 99,4 g nosiče (tabu-prášek: řimbabové matoliny: dřevitý prášek v poměru 3 : 5 : 1). Methanol se potom odpaří a ke zbytku se přidá 150 ml vody. Po intenzivním prohnětení se rezultující hmota formuje a vysuší k získání svítkového přípravku proti komárům.

Příklad 18

Vždy k 0,05 g sloučeniny (1) a sloučeniny (2) podle vynálezu se přidá 0,05 g 5-propargylfurfurylchrysantemátu a rezultující směs se rozpustí ve vhodném množství chloroformu, načež se těmito roztoky napouštějí azbestové destičky velikosti $2,5 \times 1,5$ cm a tloušťky 0,3 cm k získání insekticidního vykuřovačla. Ke stejnému účelu může být namísto azbestu použito jiného vláknitého materiálu.

Příklad 19

Vždy jeden díl sloučeniny (1) a sloučeniny (2) podle vynálezu se rozpustí ve 20 dílech acetonu. Po přidání 99 dílů talku (300 mesh) se rezultující směs smísí v mlýně intenzivním mletím Aceton se potom odpaří k získání poprašového přípravku.

Příklad 20

2 díly 3,4-xylyl-N-methylkarbamátu se přidají k 0,5 dílu sloučeniny (2) podle vynálezu a takto získaná směs se potom rozpustí ve 20 dílech acetonu. Po přidání 97,5 dílu talku (300 mesh) a dalším zpracování jako v příkladu 19 se získá poprašový přípravek.

Příklad 21

5 dílů produktu Sorpol SM-200 (směs neionogenního povrchově aktivního činidla a aniontového povrchově aktivního činidla) se důkladě promísí s 20 díly sloučeniny (1) podle vynálezu, načež se takto získaná směs smísí v mlýně důkladným mletím se 75 díly rozsvíkové zeminy (300 mesh) k získání smáčitelného prášku.

Příklad 22

5 dílů dispergačního činidla na bázi ligninsulfonátu sodného se přidá k 5 dílům sloučeniny (1) podle vynálezu a takto vzniklá směs se dále smísí v mlýně s 90 díly práškového kysličníku křemičitého. Potom se přidá voda v množství 10 %, vztaženo na celkovou hmotnost směsi, a po důkladném

dalším promíšení se v peletizéru připraví granule, které se potom vysuší v proudu vzduchu.

Příklad 23

90 dílů práškového kysličníku křemičitého se přidá ke 2 dílům sloučeniny (1) podle vynálezu, 3 dílům 1-naftyl-N-methylkarbamátu a 5 dílům dispergačního činidla na bázi ligninsulfonátu sodného, načež se takto získaná směs důkladně promísí ve směšovací mlýně. Potom se ke směsi přidá voda v množství 10 %, vztaženo na celkovou hmotnost směsi. Po dalším důkladném promíšení se v peletizéru připraví granule, které se potom vysuší v proudu vzduchu.

Příklad 24

2 díly 3,4-dimethylfenyl-N-methylkarbamátu se vždy přidají ke 3 dílům sloučeniny (1) a sloučeniny (2) podle vynálezu, načež se získané směsi rozpustí ve vhodném množství acetonu. Otrávené návnady se připraví absorpcí na 95 dílech cukru, škrobu, rýžových otrub, rozemletého zrní nebo droždí a podobně. K přilákání škodlivého hmyzu mohou být do otrávené návnady rovněž inkorporována atraktanta.

Účinnost insekticidních přípravků podle vynálezu je ilustrována v následujících příkladech.

Příklad 25

Skupina asi 100 dospělých much (*Musca domestica*) byla vystavena postřiku 5 ml olejového přípravku, vyrobeného postupem popsaným v příkladu 11, za použití Campbellovy metody otočného stolu [Soap and Sanitary Chemicals, sv. 14, č. 6, str. 119 (1938)]. Postřik dopadal na mouchy po dobu 10 minut. Po provedení uvedeného postřiku byla následující den zjištěna 100% úmrtnost much.

Příklad 26

Do polyethylenové nádoby o obsahu 14

litřů bylo nalito 10 litřů vody a vsypán 1 kg granulí, připravených postupem popsaným v příkladu 22. Po jednom dni bylo do vody vpuštěno asi 100 larev [poslední instar] *Culex pipiens pallens*. Po 24 hodinách bylo zjištěno, že více než 90 % larev uhynulo.

Příklad 27

Účinnost aerosolových přípravků vyrobených v příkladech 14, 15 a 16 při hubení mouchy domácí (*Musca domestica*) byla testována testovací metodou pro aerosoly, popsanou v Soap and Chemical Specialties Blue Book (1965), za použití Peat Gradyho komory. 15 minut po postřiku bylo zjištěno, že 80 % nebo více much uhynulo.

Příklad 28

Ve Wagnerových kořenáčích se po dobu 45 dnů pěstuje rýže. Potom se vystaví postřiku práškových přípravků získaných v příkladech 19 a 20, v množství 20 kg/ha za použití zvoncového rozprašovače.

Kořenáče se potom překryjí drátěným pletivem, pod které se potom vpraví 30 dospělých jedinců hmyzu *Nephotettix cincticeps*. Po jednom dni je zjištěna 100% úmrtnost.

Příklad 29

Na čínské listové zelí, pěstované ve skleníkovém prostoru vymezeném fólií z vinylové pryskyřice, je uměle nanesen následující hmyz: vojnice, *Pieris rapae* a *Plutella xylostella*. Uvedený prostor má výšku 2 metry. Základna tohoto prostoru se potom rozdělí na plochy po 30 m² a do takto vymezených prostorů se potom zavádí plyn, získaný zpracováním 10 g smáčitelného prášku, vyrobeného postupem popsaným v příkladu provedení 21, ve zplyňovači. Na zelí nebyly pozorovány žádné škody způsobené uvedeným hmyzem.

PREDMĚT VYNÁLEZU

1. Insekticidní prostředek, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje insekticidně účinné množství opticky aktivního α -kyano-3-fenoxybenzyl-2-(4-chlorfenyl)isovalerátu, přičemž dále obsahuje inertní nosič.

2. Insekticidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje α -kyano-3-fenoxybenzyl-S-(+)-2-(4-chlorfenyl)isovalerát nebo S-(—)- α -kyano-

-3-fenoxybenzyl-S-(+)-2-(4-chlorfenyl)isovalerát.

3. Insekticidní prostředek podle bodu 2, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje α -kyano-3-fenoxybenzyl-S-(+)-2-(4-chlorfenyl)isovalerát.

4. Insekticidní prostředek podle bodu 2, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje S-(—)- α -kyano-3-fenoxybenzyl-S-(+)-2-(4-chlorfenyl)isovalerát.