



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 27.04.77 (P. 197677)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 20.11.78

Opis patentowy opublikowano: 29.11.1980

Int. Cl.² A01N 9/24
A01N 9/26

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Ciba-Geigy AG., Bazylea (Szwajcaria)

Środek do zwalczania owadów i szkodników rzędu Acarina

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do zwalczania owadów i szkodników rzędu Acarina, zawierający 5—99,9% odpowiedniego nośnika i/lub innej substancji pomocniczej oraz substancję czynną na podstawie nowych estrów kwasu cyklopropanokarboksylowego.

Nowe estry kwasu cyklopropanokarboksylowego są objęte wzorem 1, w którym każdy z symboli X i Y oznacza atom fluoru, chloru lub bromu, R₁ oznacza rodnik alkilowy o 1—5 atomach węgla, a R₂ oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy. Grupy alkilowe R₁ mogą być prostolaniczne lub rozgałęzione. Zaliczają się do nich np. rodnik metylowy, etylowy, propylowy, izopropylowy, n-, izo-, II-rz.- i III-rz.-butylowy, n-pentylowy i ich izomery.

Środek według wynalazku zawiera jako substancję czynną 0,1—95% nowego estru kwasu cyklopropanokarboksylowego o wzorze 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie.

Ze względu na swe działanie korzystnymi są związki o wzorze 1, w którym X i Y stanowią jednakowe podstawniki i oznaczają atomy fluoru, chloru lub bromu, a każdy z symboli R₁ i R₂ oznacza rodnik metylowy, przy czym szczególnie korzystne są związki o wzorach 6—20.

Nowe związki o wzorze 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, wytwarza się sposobem polegającym na reakcji przedstawionej w schemacie 1 albo 2 albo 3, przy czym

2

symbole R₁, R₂, X i Y, występujące we wzorach 2—5 tych schematów, mają wyżej podane znaczenie.

Jako środki wiążące kwas w sposobie według schematu 1 i 2 stosuje się zwłaszcza aminy trzeciorzędowe, takie jak trójalkiloaminy i pirydyna, nadto wodorotlenki, tlenki, węglany i kwaśne węglany metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych oraz alkoholany metali ziem alkalicznych, takie jak III-rz.-butanolan potasowy i metanolan sodowy. Jako środek wiążący wodę w sposobie według schematu 3 można stosować np. dwucykloheksylokarbodwuimid. Reakcję w sposobie według schematu 1, 2 i 3 przeprowadza się w temperaturze od —10°C do 100°C, przeważnie w temperaturze 20—80°C, pod ciśnieniem normalnym lub podwyższonym i korzystnie w środowisku obojętnego rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika.

Jako rozpuszczalniki lub rozcieńczalniki nadają się np. etery i związki eteropodobne, takie jak eter dwuetylowy, eter dwupropylowy, dioksan, dwumetoksyetan i czterowodorofuran, amidy, takie jak N, N-dwualkilowany amid kwasu karboksylowego, nadto alifatyczne, aromatyczne oraz chlorowcowane węglowodory, zwłaszcza benzen, toluen, ksylen, chloroform i chlorobenzen, dalej nityle, takie jak acetonitryl, sulfotlenek dwumetylowy a także ketony, takie jak aceton i metyloetyloketon. Sposób według schematu 2 można również prowadzić w roztworze wodnym.

Substraty o wzorach 2—5 są znane lub mogą być wytwarzane analogicznie do znanych sposobów. Związki o wzorze 1 występują w postaci mieszanin różnych izomerów optycznie czynnych oraz izomerów cis/trans, jeśli podczas wytwarzania stosuje się nie jednorodnie optycznie czynne izomery czy cis/trans izomery związków wyjściowych. Różnorodne mieszaniny izomerów można znanymi sposobami rozdzielać na jednorodne izomery. Pod określeniem związków o wzorze 1 należy rozumieć zarówno izomery indywidualne jak i ich mieszaniny. Związki o wzorze 1 nadają się do zwalczania różnych gatunków szkodników zwierząt i roślin. I tak można je stosować do zwalczania roztoczy i kleszczy np. z rodzajów *Tetranychus* i *Panonychus* i z rodzin *Dermanyssidae* i *Ixodidae*. Szczególnie jednak nadają się one do zwalczania owadów np. z rodzin *Tettigonidae*, *Gryllidae*, *Gryllotalpidae*, *Blattidae*, *Reduviidae*, *Pyrrhocoridae*, *Cimicidae*, *Delphacidae*, *Aphididae*, *Diaspidae*, *Pseudococcidae*, *Scarabeidae*, *Dermestidae*, *Coccinellidae*, *Tenebrionidae*, *Chrysomelidae*, *Bruchidae*, *Tineidae*, *Noctuidae*, *Lymantriidae*, *Pyralidae*, *Culicidae*, *Tupulidae*, *Stomoxidae*, *Trypetidae*, *Muscidae*, *Calliphoridae* i *Pulicidae*.

Związki o wzorze 1 nadają się przede wszystkim do zwalczania owadów szkodzących roślinom, zwłaszcza do zwalczania gryzących owadów szkodzących roślinom, w uprawach roślin ozdobnych i użytkowych, szczególnie w uprawach bawełny (np. przeciwko *Spodoptera littoralis* i *Heliothis virescens*) i w uprawach warzyw (np. przeciwko *Leptinotarsa decemlineata* i *Myzus persicae*).

Substancje czynne o wzorze 1 wykazują też bardzo silne działanie przeciw muchom, takim jak *Musca domestica*, i larwom komara.

Działanie roztoczebójce i owadobójce można, dając inne środki owadobójcze i/lub roztoczebójce, poważnie rozszerzyć i dostosować do podanych warunków. Jako dodatki nadają się np. organiczne związki fosforowe, nitrofenole i ich pochodne, formamidyny, moczniki, inne związki piretrynopodobne, oraz karbaminy i chlorowane węglowodory.

Szczególnie korzystnie tworzy się też kompozycje związków o wzorze 1 z substancjami, które wywołują synergetyczny lub wzmacniający efekt u piretroidowych związków. Do takich związków zalicza się np. piperonylobutoksyd, eter propinyłowy, oksymy propinyłowe, karbaminy propinyłowe i fosfoniany propinyłowe, 2-/3,4-metylenodwuoksifenoksy-/3,6,9-trójeksaundekan (o nazwie handlowej Sesamex lub Sesoxane), trójtiofosforan S,S,S-trójbutylowy i 1,2-metylenodwuoksy-4[2-/oktylosulfonylo-/propylo]-benzen.

Związki o wzorze 1 można stosować pojedynczo lub zmieszane z odpowiednimi nośnikami i/lub substancjami pomocniczymi. Odpowiednie substancje pomocnicze mogą być stałe lub ciekłe i są substancjami rozpowszechnionymi w technice sporządzania preparatów, takimi jak substancje naturalne lub regenerowane, rozpuszczalniki, dyspersory, środki zwilżające, zwiększające przyczepność, zagęszczające, wiążące i/lub nawozowe.

Sporządzanie środka według wynalazku następuje w znany sposób, na drodze dokładnego zmieszania i/lub zmielenia substancji czynnych o wzorze 1 z odpowiednimi nośnikami, ewentualnie wobec dodatku dyspersatorów lub rozpuszczalników, obojętnych względem substancji czynnych.

Substancje czynne mogą występować i być stosowane w następujących postaciach przetworzonych: preparaty stałe, takie jak środki do opylania, środki do rozsiewania lub granulaty (granulaty powlekane, impregnacyjne i jednorodne), preparaty ciekłe, np. dające się dyspergować w wodzie koncentraty substancji czynnej, takie jak proszki zwilżalne (wetttable powders), pasty lub emulsje, oraz roztwory.

Wyżej omówione środki zawierają 0,1—95% substancji czynnej, a przy tym należy wspomnieć, że w przypadku aplikowania z samolotów lub za pomocą innych odpowiednich urządzeń aplikujących można stosować stężenia do 99,5% a nawet czystą substancję czynną.

Z substancji czynnych o wzorze 1 można sporządzać preparaty np. o składzie podanym w przykładach I—V, w których części oznaczają części wagowe.

Przykład I. Środek do opylania.

W celu sporządzenia a) 5% i b) 2% środka do opylania stosuje się następujące składniki:

a) 5 części substancji czynnej,

95 części talku;

b) 2 części substancji czynnej,

1 część koloidalnego kwasu krzemowego,

97 części talku.

Substancję czynną miesza się i miele z nośnikami.

Przykład II. Granulat.

W celu sporządzenia 5% granulatu stosuje się następujące składniki:

5 części substancji czynnej,

0,25 części epichlorohydryny,

0,25 części cetylowego eteru glikolu polietylenowego,

3,50 części glikolu polietylenowego,

91 części kaolinu o wielkości ziarna 0,3—0,8 mm.

Substancję czynną miesza się z epichlorohydryną i rozpuszcza z 6 częściami acetonu, po czym dodaje się glikol polietylenowy i cetylowy eter glikolu polietylenowego. Tak otrzymany roztwór natryskuje się na kaolin a następnie aceton odparowuje się pod próżnią.

Przykład III. Proszek zwilżalny.

W celu sporządzenia a) 40%, b) i c) 25%, d) 10% proszku zwilżalnego stosuje się następujące składniki:

a) 40 części substancji czynnej,

5 części soli sodowej kwasu ligninosulfonowego,

1 część soli sodowej kwasu dwubutylonaftaleno-sulfonowego,

54 części kwasu krzemowego;

b) 25 części substancji czynnej,

4,5 części ligninosulfonianu wapnia,

1,9 części mieszaniny kreda Champagne (hydroksyetyloceluloza (1:1),

1,5 części dwubutylonaftalenosulfonianu sodowego,
19,5 części kwasu krzemowego,
19,5 części kredy Champagne,
28,1 części kaolinu;

c) 25 części substancji czynnej,
2,5 części izooktylofenoksy-polietyleno-etanolu,
1,7 części mieszaniny kreda Champagne (hydroksyetyloceluloza (1:1),
8,3 części glinokrzemianu sodowego,
16,5 części ziemi okrzemkowej,
46 części kaolinu;

d) 10 części substancji czynnej,
3 części mieszaniny soli sodowych siarczanów nasyconych alkoholi tłuszczowych,
5 części produktu kondensacji kwas naftalenosulfonowy (formaldehyd),
82 części kaolinu.

Substancję czynną w odpowiednich mieszarkach dokładnie miesza się z substancjami pomocniczymi i miele w odpowiednich młynach i na walcach. Otrzymuje się proszek zwilżalny, który można rozcieńczać wodą do postaci zawiesiny o żądanym stężeniu.

Przykład IV. Koncentraty emulsyjne.

W celu sporządzenia a) 10%, b) 25% i c) 50% koncentratu emulsyjnego stosuje się następujące składniki:

a) 10 części substancji czynnej,
3,4 części epoksydowanego oleju roślinnego,
3,4 części złożonego emulgatora, składającego się z eteru alkoholu tłuszczowego i glikolu polietylenowego oraz z soli wapniowej alkiloarylosulfonianu,
40 części dwumetyloformamidu,
43,2 części ksylenu;

b) 25 części substancji czynnej,
2,5 części epoksydowanego oleju roślinnego,
10 części mieszaniny alkiloarylosulfonian (eter alkoholu tłuszczowego i glikolu polietylenowego),
5 części dwumetyloformamidu,
57,5 części ksylenu;

c) 50 części substancji czynnej,
4,2 części eteru trójbutylofenolowego glikolu polietylenowego,
5,8 części dodecylobenzenosulfonianu wapnia,
20 części cykloheksanonu,
20 części ksylenu.

Z takich koncentratów na drodze rozcieńczania wodą można sporządzać emulsje o żądanym stężeniu.

Przykład V. Środek do oprysków mgławicowych.

W celu wytworzenia a) 5% i b) 95% środka do oprysków mgławicowych stosuje się następujące składniki:

a) 5 części substancji czynnej,
1 część epichlorohydryny,
94 części benzyny o temperaturze wrzenia 160—190°C;

b) 95 części substancji czynnej,
5 części epichlorohydryny.

Podany niżej przykład VI dotyczy wytwarzania substancji czynnej środka według wynalazku.

Przykład VI. Wytwarzanie związku o wzorze 6.

Do roztworu 4,5 g chlorku kwasu 2,2-dwumetylo-3- β , β -dwuchlorowinylo/-cyklopropanokarboksyowego i 4,25 g 3-fenoksy- α -hydroksyetylobenzenu w 100 ml toluenu wkrapla się w temperaturze pokojowej 1,72 g pirydyny, przy czym temperatura wzrasta do 30°C. Następnie mieszaninę reakcyjną w temperaturze 20—25°C miesza się w ciągu 15 godzin, wytrząsa z wodą, suszy nad siarczanem sodowym i całkowicie zateża.

Otrzymany surowy produkt chromatografuje się za pomocą toluenu na żelu krzemionkowym, uzyskując związek o wzorze 6 w postaci bezbarwnego oleju o współczynniku załamania światła $n_D^{20} = 1,563$.

Analogicznie wytwarza się związki o wzorze 1, w którym X, Y, R₁ i R₂ mają znaczenie podane niżej w tablicy.

Tablica

X	Y	R ₁	R ₂	Współczynnik załamania światła
Cl	Cl	izo-C ₃ H ₇	CH ₃	n_D^{20} 1,5518
Cl	Cl	C ₅ H ₁₁ (n)	CH ₃	n_D^{20} 1,5465
Br	Br	CH ₃	CH ₃	n_D^{20} 1,574
Br	Br	izo-C ₃ H ₇	CH ₃	n_D^{20} 1,5613
Cl	Cl	n-C ₃ H ₇	CH ₃	n_D^{20} 1,5228
F	F	CH ₃	CH ₃	n_D^{20} 1,5283
Cl	Cl	CH ₃	H	n_D^{21} 1,561
F	F	C ₂ H ₅	CH ₃	n_D^{21} 1,519
Br	Br	C ₅ H ₁₁ (n)	CH ₃	n_D^{21} 1,556
Cl	Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	n_D^{22} 1,555
F	F	C ₃ H ₇ (izo)	CH ₃	n_D^{21} 1,5245
Br	Br	C ₂ H ₅	CH ₃	n_D^{21} 1,568
Cl	Cl	C ₄ H ₉ (n)	CH ₃	n_D^{21} 1,545
Cl	Cl	C ₄ H ₉ (izo)	CH ₃	n_D^{21} 1,546

Podane niżej przykłady VII i VIII objaśniają bliżej działanie i stosowanie środka według wynalazku.

Przykład VII. a) Owadobójcze, trujące działanie żołądkowe.

Byliny tytoniu i ziemniaka opryskuje się 0,05% wodną emulsją substancji czynnej (otrzymaną z 10% koncentratu emulsyjnego).

Po wyschnięciu naniesionej warstwy rośliny tytoniu i ziemniaka obsadza się gąsienicami Spodoptera littoralis w stadium —L₃ i gąsienicami Heliothis virescens w stadium —L₃. Próbie prowadzi się w temperaturze 24°C przy 60% wilgotności względnej powietrza.

Związki, otrzymane według przykładu VI, wykazują w tej próbie silne trujące działanie żołądkowe przeciwko gąsienicom Spodoptera littoralis i Heliothis virescens.

b) Kontaktowe działanie owadobójcze.

Na jeden dzień przed traktowaniem zakaża się

bób (*Vicia faba*), weszły w doniczkach, około 200 mszycami (*Aphis fabae*) na 1 roślinę. Traktowanie następuje za pomocą natrysku pneumatycznego brzeczką opryskową o stężeniu 1000 ppm (wytworzoną z 25% proszku zwilżalnego) na liście obsadzone mszycami.

Ocenę przeprowadza się po upływie 24 godzin od traktowania. Związki, otrzymane według przykładu VI, wykazują w tej próbie silne działanie kontaktowe przeciwko *Aphis fabae*.

Przykład VIII. Działanie przeciwko Akari-na.

Fasolę karłową (*Phaseolus vulgaris*) na 12 godzin przed próbą działania roztoczbójczego obkłada się zakażonym kawałkiem liścia z masowej hodowli *Tetranychus urticae*. Wypełzłe, ruchliwe stadia opyla się zemulgowanym preparatem testowym z rozpylacza chromatograficznego tak, by nie wystąpiło ściekanie brzeczeki opryskowej. Po upływie 2–7 dni ocenia się larwy, osobniki dojrzałe i jaja pod binokulem na obecność żywych i martwych osobników a wynik wyraża się w %. Podczas próby traktowane rośliny przechowuje się w cieplarni w temperaturze 25°C.

Związki, otrzymane według przykładu VI wykazują w tej próbie silne działanie przeciwko jajom, larwom i osobnikom dojrzałym *Tetranychus urticae*.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek do zwalczania owadów i przedstawicieli rzędu Acarina, zawierający 5–99,9% odpowiedniego nośnika i/lub innej substancji pomocniczej oraz substancję czynną, **znamienny tym**, że zawiera jako substancję czynną 0,1–95% nowego estru kwasu cyklopropanokarboksylowego o wzorze 1, w którym każdy z symboli X i Y oznacza atom fluoru, chloru lub bromu, R_1 oznacza rodnik alkilowy o 1–5 atomach węgla a R_2 oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym X i Y stanowią jednakowe podstawniki i oznaczają atomy fluoru, chloru lub bromu,

a każdy z symboli R_1 i R_2 oznacza rodnik metylowy.

3. Środek według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 6.

4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 7.

5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 8.

6. Środek według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 9.

7. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 10.

8. Środek według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 11.

9. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 12.

10. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 13.

11. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 14.

12. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 15.

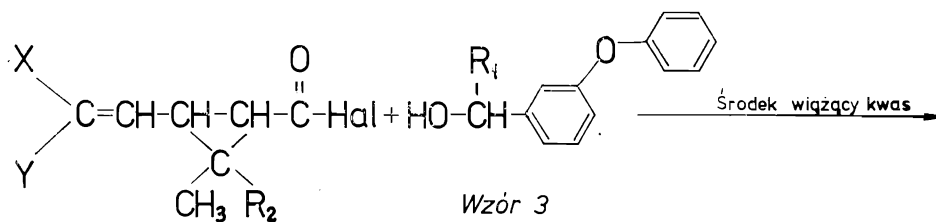
13. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 16.

14. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 17.

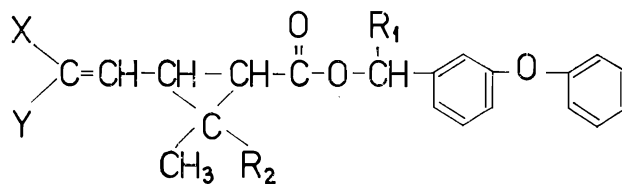
15. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 18.

16. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 19.

17. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 20.

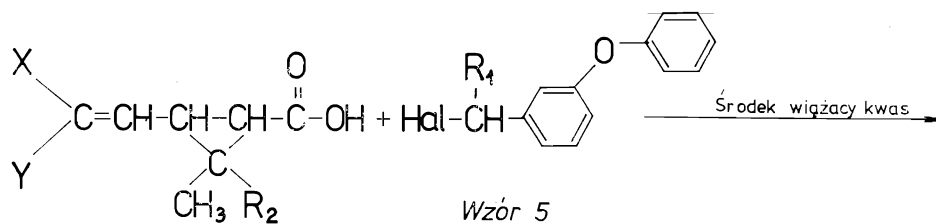


Wzór 2

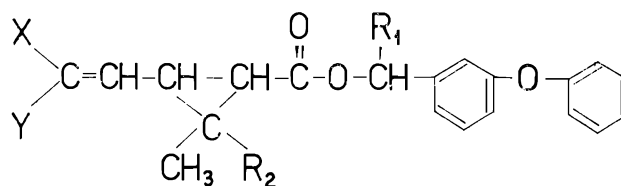


Wzór 1

Schemat 1

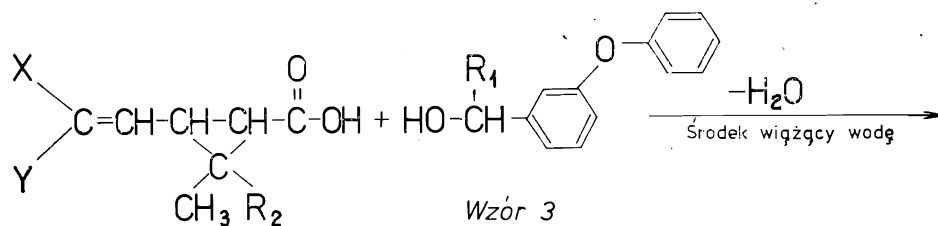


Wzór 4

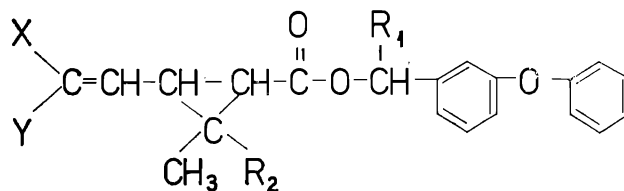


Wzór 1

Schemat 2

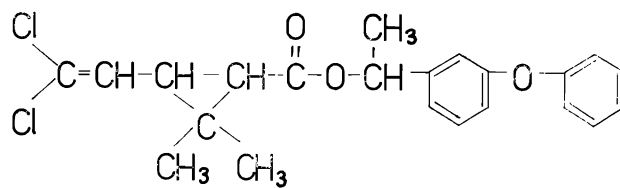


Wzór 4

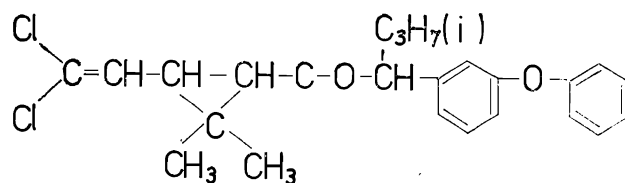


Wzór 1

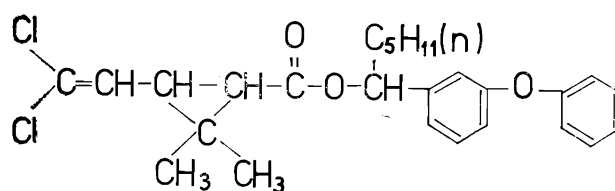
Schemat 3



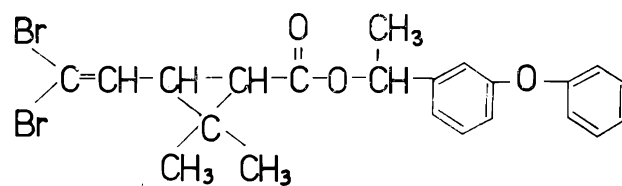
Wzór 6



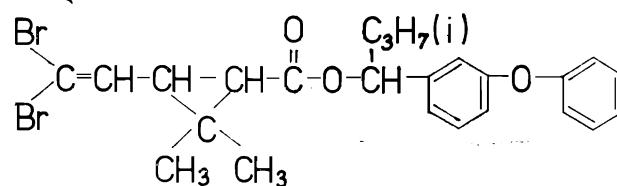
Wzór 7



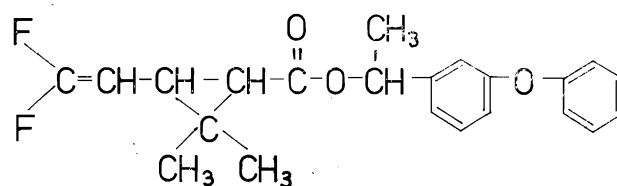
Wzór 8



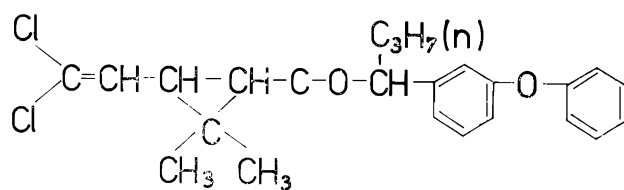
Wzór 9



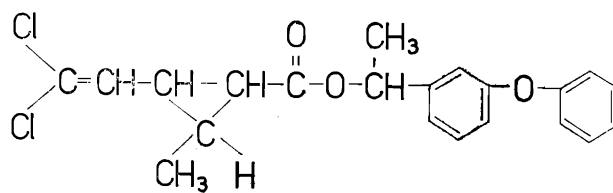
Wzór 10



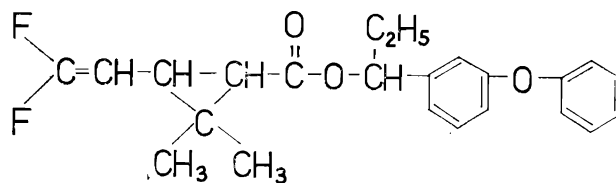
Wzór 11



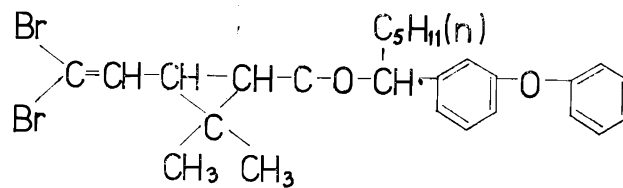
Wzór 12



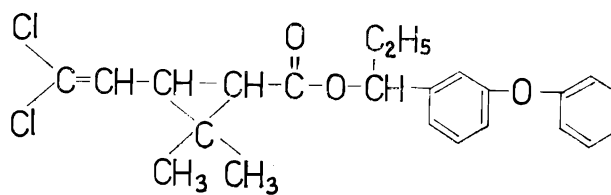
Wzór 13



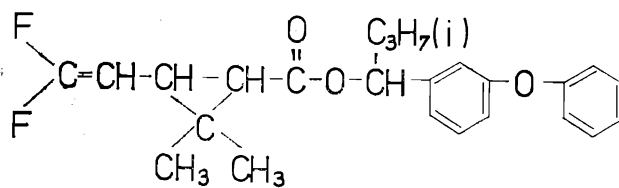
Wzór 14



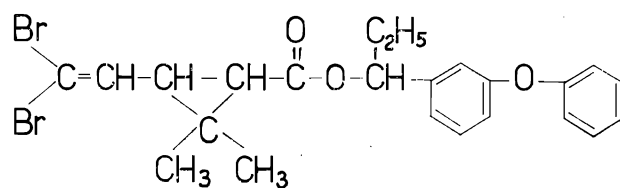
Wzór 15



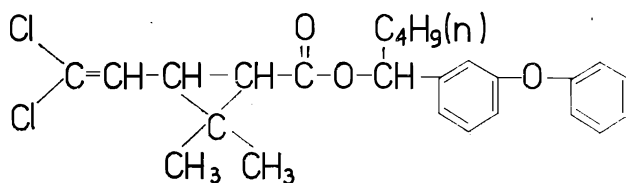
Wzór 16



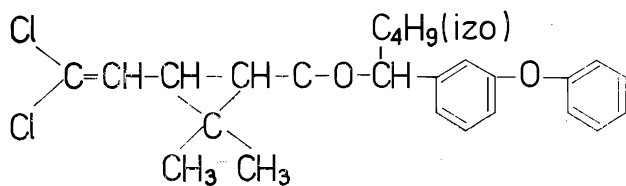
Wzór 17



Wzór 18



Wzór 19



Wzór 20