



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

212267

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
A 01 N 53/00

- (22) Přihlášeno 10 02 78
(21) (PV 885-78)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 11 02 77
(1690/77) a od 28 07 77 (9347/77)
Švýcarsko
(40) Zveřejněno 31 07 81
(45) Vydáno 15 11 84

(72) Autor vynálezu

(73) Majitel patentu

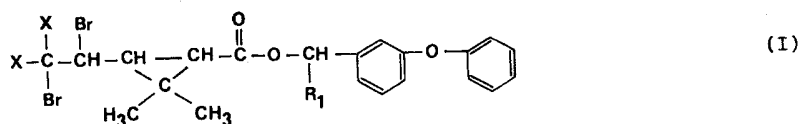
DRABEK JOZEF dr., OBERWIL, ACKERMANN PETER dr., REINACH,
FAROOQ SALEEM dr., AESCH, GSELL LAURENZ dr., FÜLLINSDOFF,
KRISTIENSEN ODD dr., MÖHLIN, MEYER WILLY, RIEHEN (Švýcarsko)
CIBA-GEIGY AG, BASILEJ (Švýcarsko)

(54) Insekticidní, akaricidní a fungicidní prostředek a způsob výroby jeho účinné složky

1

Vynález se týká insekticidního, akaricidního a fungicidního prostředku, který obsahuje jako účinnou složku alespoň jeden nový ester cyklopropankarboxylové kyseliny vzorce I. Dále se vynález týká způsobu výroby těchto nových esterů cyklopropankarboxylové kyseliny.

Nové estery cyklopropankarboxylové kyseliny odpovídají obecnému vzorci I,

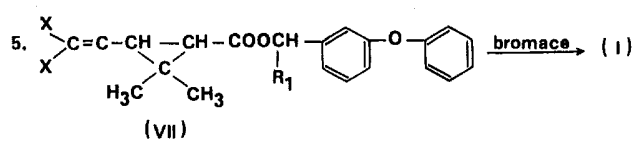
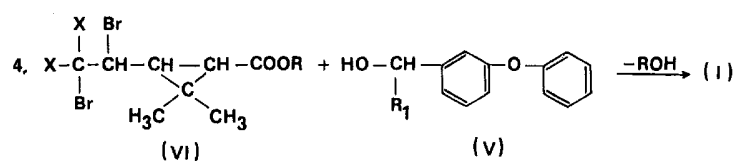
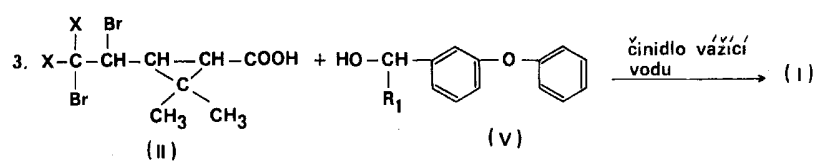
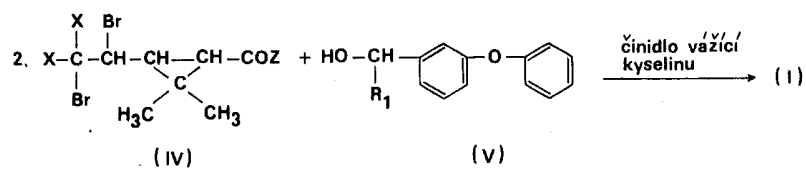
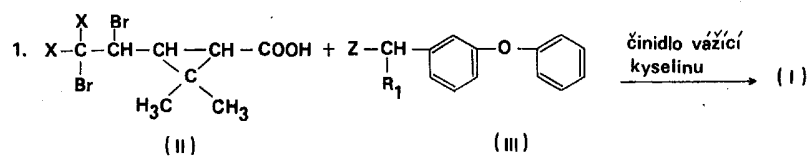


v němž znamená

R₁ vodík, metylovou skupinu, kyanoskupinu nebo etinylovou skupinu a

X chlor nebo brom.

Sloučeniny vzorce I se vyrábějí podle o sobě známých metod, například následujícím způsobem:



Ve vzorcích III, V a VII má symbol R₁ významy uvedené pro vzorec I.

Ve vzorcích III a IV znamená symbol Z atom halogenu, zejména chloru nebo bromu, a ve vzorci VI znamená R alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, zejména metylovou nebo etylovou skupinu.

Jako činidla vážící kyselinu pro postup 1 a 2 přicházejí v úvahu zejména terciární aminy, jako trialkylemin a pyridin, dále hydroxidy, kysličníky, uhličitany a kyselé uhličitany alkalických kovů a kovů alkalických zemin, jakož i alkoxidy alkalických kovů, jako terc.butoxid draselný a metoxid sodný.

Jako činidlo vážící vodu pro postup 3 se může používat například dicyklohexylkarbodiimid.

Postupy 1 až 5 se provádějí při reakční teplotě mezi -10 a 120 °C, většinou mezi 20 a 80 °C při normálním nebo zvýšeném tlaku a výhodně v inertním rozpouštědle nebo ředidle. Jako rozpouštědla nebo ředidla se hodí například étery a éterické sloučeniny, jako dietyléter, dipropyléter, dioxan, dimetoxetan a tetrahydrofuran, amidy, jako N,N-dialkylované amidy karboxylových kyselin, alifatické, aromatické, jakož i halogenované uhlovodíky, zejména benzen, toluen, xyleny, chloroform a chlorbenzen, nitrily jako acetonitril, dimetylsulfoxid a ketony, jako aceton a metyletylketon.

Výchozí látky vzorců II až VII jsou známe nebo se mohou vyrábět analogicky podle známých metod.

Sloučeniny vzorce I se vyskytují jako směs různých opticky aktivních isomerů, jestliže se při výrobě nepoužívá jednotných opticky aktivních výchozích látek. Různé směsi isomerů se mohou rozdělit podle známých metod na jednotlivé isomery. Pod sloučeninou vzorce I se rozumí jak jednotlivé isomery, tak i jejich směsi.

Sloučeniny vzorce I se hodí k potírání různých živočišných a rostlinných škůdců.

Zejména pak se sloučeniny vzorce I hodí k potírání hmyzu, fytopatogenních roztočů a klíšťat, například řádů motýlů (Lepidoptera), brouků (Coleoptera), stejnokřídlých (Homoptera), ploštic (Heteroptera), dvoukřídlých (Diptera), roztočů (Acarina), třásnokřídlých (Thysanoptera), rovnokřídlých (Orthoptera), vší (Anoplura), Siphonaptera, všenek (Mallophaga) šupinušek (Thysanura), všekazů (Isoptera), pisívek (Psocoptera) a blanokřídlých (Hymenoptera).

Především pak se sloučeniny vzorce I hodí k potírání hmyzu škodícího rostlinám, zejména žravého hmyzu škodícího rostlinám v kulturách okrasných rostlin a užitkových rostlin, zejména v kulturách bavlníku (například proti *Spodoptera littoralis* a *Heliothis virescens*) a v kulturách zeleniny (například proti mandelince bramborové [*Leptinotarsa decemlineata*] a proti mšici broskvoňové /*Myzus persicae*/).

Účinné látky vzorce I vykazují také velmi příznivý účinek proti mouchám, jako je například moucha domácí (*Musca domestica*) a proti larvám komárů.

Akaricidní, popřípadě insekticidní účinek se dá podstatně rozšířit a přizpůsobit daným podmínkám přidáním dalších insekticidů nebo/a akaricidů. Jako přísady se hodí například organické sloučeniny fosforu, nitrofenoly a jejich deriváty, formamidiny, močoviny, další sloučeniny typu pyrethrinu, jakož i karbamáty a chlorované uhlovodíky.

Se zvláštní výhodou se sloučeniny vzorce I kombinují také s látkami, které mají na pyrethroidy synergický nebo zesilující účinek. Příklady takových sloučenin jsou kromě jiných piperonylbutoxid, propinyléter, propinyloximy, propinylkarbamáty a propinylfosfonáty,

2-(3,4-metylendioxyfenoxi)-3,6,9-trioxaundekan (Sesamex, resp. Sesoxane), S,S,S-tributylfosforotrithioáty, 1,2-metylendioxy-4-(2-oktylsulfonyl/propyl)benzen.

Sloučeniny vzorce I se mohou používat samotné nebo společně s vhodnými nosnými látkami nebo/a dalšími přísadami. Vhodné přísady mohou být pevné nebo kapalné a odpovídají látkám, které jsou obvyklé při přípravě takovýchto prostředků, jako jsou například přírodní nebo regenerované látky, rozpouštědla, dispergátory, smáčedla, adheziva, zahušťovadla, pojidla nebo/a hnojiva.

Prostředky podle vynálezu se připravují o sobě známým způsobem důkladným smísením nebo/a rozemletím účinných látek vzorce I s vhodnými nosnými látkami, popřípadě za přídavku dispergátorů nebo rozpouštědel inertních vůči účinným látkám. Účinné látky se mohou vyskytovat a používat v následujících formách zpracování:

pevné formy zpracování:

popraš, posyp, granulát (obalovaný granulát, impregnovaný granulát a homogenní granulát);

kapalné formy zpracování:

- a) ve vodě dispergovatelné koncentráty účinné látky: smáčitelné prášky, pasty, emulze;
- b) roztoky

Obsah účinné látky ve shora popsaných prostředcích se pohybuje mezi 0,1 a 95 %, přičemž nutno uvést, že při aplikaci z letadel nebo pomocí jiných vhodných aplikačních přístrojů lze používat koncentrací až do 99,5 % nebo dokonce čisté účinné látky. Účinné látky vzorce I se mohou používat v prostředcích například následujícím způsobem (díly znamenají díly hmotnostní):

Popraš:

Pro přípravu

- a) 5%
- b) 2% popraše se používá následujících látek:
 - a) 5 dílů účinné látky,
95 dílů mastku;
 - b) 2 dílů účinné látky,
1 dílu vysoce disperzní kyseliny křemičité,
97 dílů mastku.

Účinná látka se smísí s nosnými látkami a směs se rozemle.

Granulát:

Pro přípravu 5% granulátu se použije následujících látek:

- | | |
|--------------------------------|---|
| 5 dílů účinné látky, | 3,50 dílu polyetylglykolu, |
| 0,25 dílu epichlorhydrinu, | 91 dílu kaolínu (velikost zrnění 0,3 až |
| 0,25 dílu cetylpolglykoléteri, | 0,8 mm). |

Účinná látka se smísí s epichlorhydrinem a směs se rozpustí v 6 dílech acetonu, načež se přidá polyetylglykol a cetylpolyglykoléter. Takto získaný roztok se nastříká na kaolin a potom se aceton odpaří ve vakuu.

Smáčitelný prášek:

Pro přípravu a) 40%, b) a c) 25%, d) 10% smáčitelného prášku se použije následujících látek:

- a) 40 dílů účinné látky,
5 dílů sodné soli ligninsulfonové kyseliny
1 dílu sodné soli dibutylnaftalensulfonové kyseliny,
54 dílů kyseliny křemičité;
- b) 25 dílů účinné látky,
4,5 dílu vápenaté soli ligninsulfonové kyseliny,
1,9 dílu směsi křídý (provenience Champagne) a hydroxyethylcelulózy (1:1),
1,5 dílu sodné soli dibutylnaftalensulfonové kyseliny,
19,5 dílu kyseliny křemičité,
19,5 dílu křídý (prov. Champagne),
28,1 dílu kaolinu;
- c) 25 dílů účinné látky,
2,5 dílu isooktylfenoxypolyetylenetanolu,
1,7 dílu křídý (prov. Champagne) a hydroxyethylcelulózy (1:1),
8,3 dílu křemičitanu sodnohlinitého,
16,5 dílu křemeliny,
46 dílů kaolinu;
- d) 10 dílů účinné látky,
3 dílů směsi sodných solí nasycených sulfatovaných mastných alkoholů,
5 dílů kondenzačního produktu naftalensulfonové kyseliny a formaldehydu,
82 dílů kaolinu.

Účinná látka se ve vhodných mísičích důkladně promísí s přísadou a směs se rozemele na odpovídajících mlýnech a válci. Získá se smáčitelný prášek, který se hodí ředěním vodou k přípravě suspenzí požadovaných koncentrací.

Emulgovatelné koncentráty:

Pro přípravu a) 10%, b) 25% a c) 50% emulgovatelného koncentrátu se použije následujících látek:

- a) 10 dílů účinné látky,
3,4 dílu epoxidovaného rostlinného oleje,
3,4 dílu kombinovaného emulgátoru, který sestává z polyglykoléteru mastného alkoholu a z vápenaté soli alkylarylsulfonové kyseliny,
40 dílů dimethylformamidu,
43,2 dílu xylenu;

- b) 25 dílů účinné látky,
 2,5 dílu epoxidovaného rostlinného oleje,
 10 dílů směsi alkylarylsulfonátu a polyglykoléteru mastného alkoholu,
 5 dílů dimethylformamidu,
 57,5 dílu xylenu;
- c) 50 dílů účinné látky,
 4,2 dílu polyglykoléteru tributylfenolu,
 5,8 dílu vápenaté soli dodecylbenzensulfonové kyseliny,
 20 dílů cyklohexanonu,
 20 dílů xylenu.

Z takovýchto koncentrátů se mohou ředěním vodou připravovat emulze každé požadované koncentrace.

Postřikový prostředek:

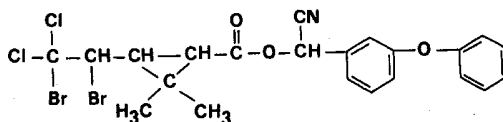
K přípravě a) 5% a b) 95% postřikového prostředku se použije následujících složek:

- a) 5 dílů účinné látky,
 1 dílu epichlorhydrinu,
 94 dílů benzínu (rozmezí bodu varu 160 až 190 °C);
- b) 95 dílů účinné látky,
 5 dílů epichlorhydrinu.

P ř í k l a d 1

Příprava alfa-kyano-m-fenoxybenzylesteru 3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibrometyl)-2,2-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny

A. 12,5 g alfa-kyano-m-fenoxybenzylesteru 3-(2',2'-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny se rozpustí ve 100 ml tetrachlormetanu. Při teplotě 20 až 30 °C se k tomuto roztoku přikape 4,77 g bromu. Reakční směs se míchá dvě hodiny. Po oddestilování tetrachlormetanu se získá sloučenina vzorce



s indexem lomu n_D^{20} : 1,5800

(směs isomerů: 60 % trans: 40 % cis).

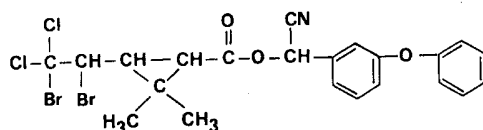
B. 315 g chloridu 3-(2',2'-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny (40 % ± cis, 60 % ± trans) se rozpustí v 800 ml tetrachlormetanu. Za míchání se do tohoto roztoku při teplotě 40 až 50 °C po částech během 3 hodin přidá 220,5 g bromu, rozpouštěného ve 200 ml tetrachlormetanu. Po posledním přidání bromu se reakční směs míchá ještě 2 hodiny při 60 °C. Potom se rozpouštědlo oddestiluje a produkt se destiluje ve vakuu.

Bod varu 106 až 117 °C/12 Pa.

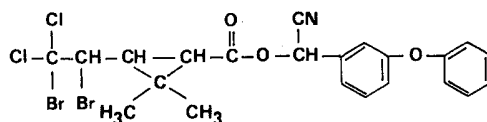
Výtěžek: 493 g chloridu 3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibrometyl)-2,2-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny.

286,3 g alfa-kyano-m-fenoxybenzylalkoholu se rozpustí v 500 ml benzenu a roztok se ochladí na 5 °C. Za míchání se do tohoto roztoku přikape 118,1 g pyridinu, rozpuštěného ve 220 ml benzenu. Reakční směs se míchá ještě 20 minut při teplotě 5 až 10 °C. Při této teplotě se pak přikape 493 g chloridu 3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibrometyl)-2,2-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny, který je rozpuštěn v 500 ml benzenu. Reakční směs se potom míchá 2 hodiny při teplotě místnosti, poté se ponechá 10 hodin v klidu při teplotě místnosti. Reakční směs se potom vylíje na směs 2 000 ml ledu a vody, organická fáze se zředí hexanem a třikrát se promyje vždy 700 ml 3% roztoku kyseliny chlorovodíkové, potom se třikrát promyje 700 ml 3% roztoku kyselého uhlíčitánu sodného a jednou se promyje 1 000 ml vody a konečně se vysuší síranem sodným. Po oddestilování benzenu se získá 688 g (99 % teorie) alfa-kyano-m-fenoxybenzylesteru 3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibrometyl)-2,2-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny ve formě vysoce viskózní kapaliny; n_D^{20} : 1,5801.

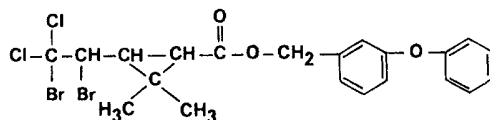
Analogickým způsobem se vyrobí také následující sloučeniny:



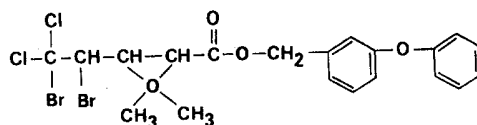
n_D^{40} : 1,5751 ± cis



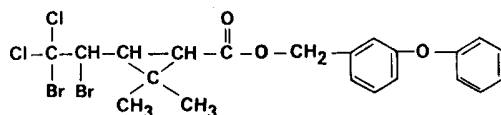
n_D^{40} : 1,5768 ± trans



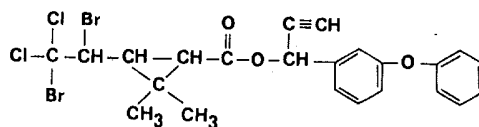
n_D^{20} : 1,5820, směs isomerů (60 % trans, 40 % cis)



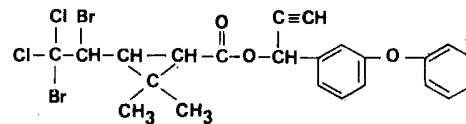
n_D^{40} : 1,5766 ± cis



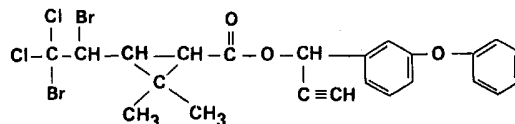
n_D^{40} : 1,5773 ± trans



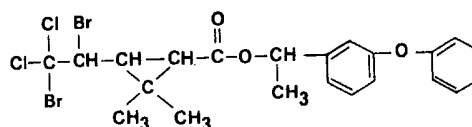
n_D^{40} : 1,5753 směs isomerů (60 % trans, 40 % cis)



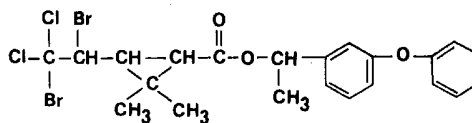
n_D^{40} : 1,5796 ± cis



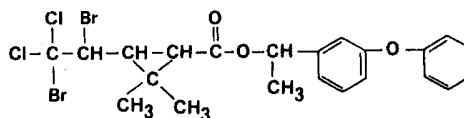
n_D^{40} : 1,5760 ± trans



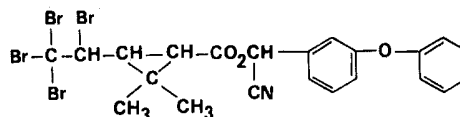
n_D^{40} : 1,5680, směs isomerů



n_D^{40} : 1,5713 ± cis

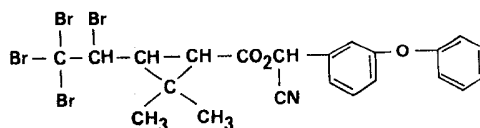


n_D^{40} : 1,5707 ± trans



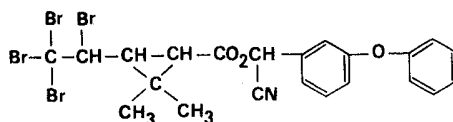
n_D^{40} : 1,5770

(S)-alfa-kyano-m-fenoxybenzyl-(R,S)-3-(1',2',2',2'-tetrabrometyl)-(1 R, 3 R)-2,2-dimethyl-cyklopropankarboxylát.



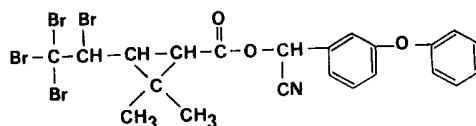
n_D^{40} : 1,5770

(S)-alfa-kyano-m-fenoxybenzyl-(R)-3-(1',2',2',2'-tetrabrometyl)-(1 R, 3 R)-2,2-dimetylcyklopropankarboxylát

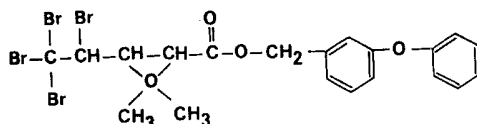


n_D^{40} : 1,5770

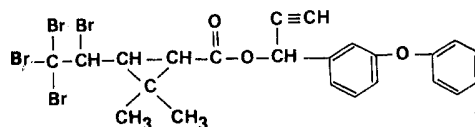
(S)-alfa-kyano-m-fenoxybenzyl-(S)-3-(1',2',2',2'-tetrabrometyl)-(1 R, 3 R)-2,2-dimetylcyklopropankarboxylát



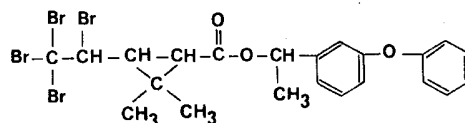
n_D^{40} : 1,5950, směs isomerů



n_D^{40} : 1,5929, směs isomerů



n_D^{40} : 1,5942, směs isomerů



n_D^{40} : 1,5825, směs isomerů

Příklad 2

Insekticidní požerový účinek

Rostliny bavlníku se postřikají 0,05% vodnou emulzí účinné látky (získanou z 10% emulgovatelného koncentrátu).

Po oschnutí vrstvy postřiku se rostliny bavlníku osadí vždy larvami druhu *Spodoptera littoralis* a *Heliothis virescens* ve 3. larválním stádiu. Pokus se provádí při 24 °C a při 60% relativní vlhkosti vzduchu.

Sloučeniny podle příkladu 1 vykazují ve shora popsaném testu dobrý insekticidní požerový účinek proti larvám *Spodoptera littoralis* a *Heliothis virescens*.

Výsledky jsou uvedeny v dále uvedené tabulce.

Příklad 3

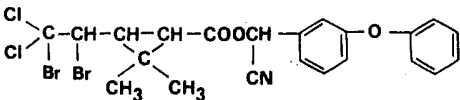
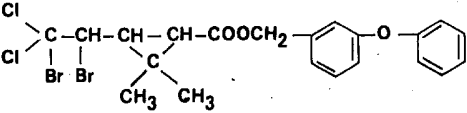
Akaricidní účinek

Rostliny fazolu obecného (*Phaseolus vulgaris*) se 12 hodin před testem na akaricidní účinek zamoří přiložením zamořeného kousku listu s výpěstkem svílušky snovací (*Tetranychus urticae*). Přeběhlá pohyblivá stadia se postřikají pomocí chromatografického rozprašovače emulgovanými testovanými přípravky tak, aby nedošlo ke ztrátě postřikové suspenze. Po 2 a 7 dnech se larvy, adulti a vajíčka vyhodnotí pomocí lupy na živá a mrtvá individua a výsledek se vyjádří v %. Po dobu pokusu se ošetřené rostliny udržují ve skleníkových kabinách při teplotě 25 °C.

Sloučeniny podle příkladu 1 jsou účinné ve shora uvedeném testu proti adultům, larvám a vajíčkům svílušky snovací (*Tetranychus urticae*).

Výsledky jsou uvedeny v dále uvedené tabulce.

Tabulka

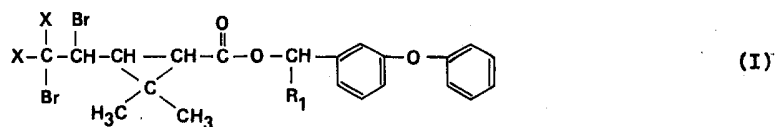
	Minimální koncentrace v ppm k dosažení 100% mortality		
	<i>Spodoptera littoralis</i> larvy	<i>Heliothis virescens</i> larvy	<i>Tetranychus urticae</i> larvy
	10	10	200
(směs isomerů)			
	50	50	-
(směs isomerů)			

pokračování tabulky

	Minimální koncentrace v ppm k dosažení 100% mortality		
	Spodoptera littoralis larvy	Heliothis virescens larvy	Tetranychus urticae larvy
<chem>ClC(Cl)(Br)C(Br)C(C)(C)C#CCOC1=CC=C(O=C2C=CC=CC=C2)C=C1</chem> (směs isomerů)	10	50	200
<chem>ClC(Cl)(Br)C(Br)C(C)(C)C(C)COC1=CC=C(O=C2C=CC=CC=C2)C=C1</chem> (směs isomerů)	50	50	-
<chem>BrC(Br)(Br)C(Br)C(C)(C)C#CCOC1=CC=C(O=C2C=CC=CC=C2)C=C1</chem> (směs isomerů)	10	10	200
<chem>BrC(Br)(Br)C(Br)C(C)(C)C(C)COC1=CC=C(O=C2C=CC=CC=C2)C=C1</chem> (směs isomerů)	50	50	-
<chem>BrC(Br)(Br)C(Br)C(C)(C)C#CCOC1=CC=C(O=C2C=CC=CC=C2)C=C1</chem> (směs isomerů)	10	10	200
<chem>BrC(Br)(Br)C(Br)C(C)(C)C(C)COC1=CC=C(O=C2C=CC=CC=C2)C=C1</chem> (směs isomerů)	50	50	-
<chem>CH3C(=C)C(C)(C)C(C)COC1=CC=C(O=C2C=CC=CC=C2)C=C1</chem> (látko známá z nizozemského patentního spisu 7 409 256)	200	200	-

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Insekticidní, akaricidní a fungicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jeden ester cyklopropankarboxylové kyseliny obecného vzorce I,



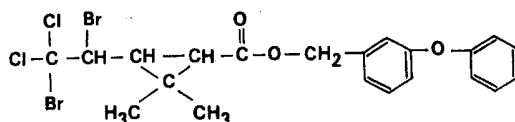
v němž znamená

R_1 vodík, metylovou skupinu, kyanoskupinu nebo etinylovou skupinu a

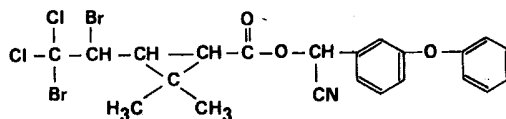
X chlor nebo brom,

a nosnou látku nebo/a další přísadu.

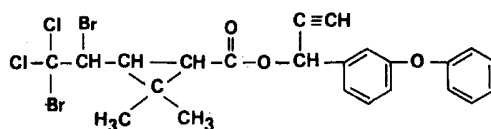
2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje sloučeninu vzorce



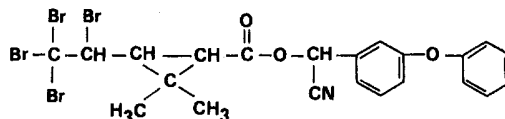
3. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje sloučeninu vzorce



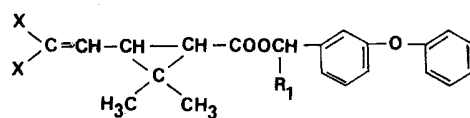
4. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje sloučeninu vzorce



5. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje sloučeninu vzorce



6. Způsob výroby účinné složky podle bodu 1 obecného vzorce I, vyznačující se tím, že se sloučenina obecného vzorce



v němž

X a R₁ mají význam uvedený pod vzorcem I, bromuje v rozpouštědle při teplotě 20 až 30 °C.