NORGE

Utlegningsskrift nr. 119197

Int. Cl. A 01 n 9/02 Kl. 45 1-9/02

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Patentsøknad nr. 168.349 Inngitt 29.V 1967
Løpedag -
Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968
Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 6.IV 1970
Prioritet begjært fra: 22.VI-66, 21.III- og 12.IV-67 USA, nr. 559.422, 624.689 og 630.204

FMC Corporation,
633 Third Avenue, New York 17, N.Y., USA.

Oppfinnere: Ronald Eugene Montgomery, 46 South Vernon Street, Middleport, N.Y. og Harry Hobart Incho, 137 Ensign Avenue, Medina, N.Y., USA.

Fullmektig: Dr. ing. Harald Aarflot.

Insekticide preparater som inneholder en blanding av et chrysanthemumat og en synergist for dette.

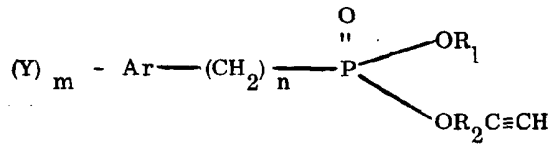
Denne oppfinnelse angår nye insekticide preparater som inneholder pyretriner, alletrin eller beslektede insekticide cyklopropankarboksylsyreestere, i kombinasjon med visse mono (alkyl- eller alkenyl) mono-ω-alkynyl-aryl- og aralkyl-fosfonater som synergister for insekticid aktivitet.

Blant de mest anvendte insekticider i dag er pyretrinene, den aktive bestanddel av pyretrum-blomster (Chrysanthemum cinerariaefolium), som har en høy grad av insekticid aktivitet og en liten giftighet overfor pattedyr. Den forholdsvis høye pris og usikre tilførsel av pyretrin har oppmuntret til forsøk på å fremstille syntetiske insekticider som er i besittelse av de ønskede egenskaper for pyretriner. Det har lenge vært kjent at syntetiske produkter med en grunnstruktur svarende til pyretrin, ved at de er estere av 2,2-dimetyl-3-(2-metylpropenyl)-cyklopropankarboksylsyre (som også er kjent som chrysanthemumsyre og vil omtales som dette i det følg-

ende), oppviser insekticid aktivitet av en vesentlig størrelse.

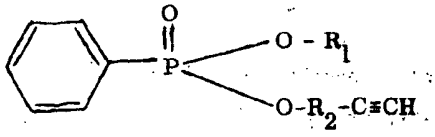
Det store marked som pyretriner og beslektede syntetiske insekticider har i dag, skyldes hovedsakelig oppdagelsen av visse tilsetningsstoffer som øker aktiviteten av disse insekticider. Disse tilsetningsstoffer, som vanligvis kalles synergister, er midler som når de er blandet med pyretriner eller beslektede forbindelser, frembringer nye insekticider, som har en effektivitet som er betydelig høyere enn summen av effektivitetene av bestanddelene anvendt hver for seg. Mye tid og arbeid har vært satt inn på undersøkelser for å finne frem til effektive synergister. En av de mest effektive og mest anvendte av pyretrinsynergistene er forbindelsen piperonylbutoksyd, som er beskrevet i synergisk kombinasjon med pyretrin i U.S. patent nr. 2.550.737. Det er funnet at mange forbindelser som er utmerkede synergister for pyretriner, uheldigvis ikke er så effektive når de anvendes med alletrin eller andre syntetiske cyklopropankarboksylsyreestere.

Det er nu funnet at kjemiske forbindelser av klassen av visse mono(alkyl- eller alkenyl)mono-ω-alkenyl-aryl- og aralkylfosfonater er effektive synergister for den insekticide aktivitet av estere av cyklopropankarboksylsyrer så som chrysanthemumatene. Disse synergiske fosfonater har strukturformelen



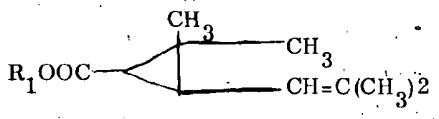
hvor R_1 er alkyl eller alkenyl med fra ett til tyve karbonatomer; R_2 er en alkylengruppe med ett til fire karbonatomer; n er 0 eller 1; Ar er fenyl eller 2-tienyl; Y er halogen, og m er et helt tall fra 0 til 2; med det forbehold at m og n er null når Ar er 2-tienyl.

Særlig effektive og derfor foretrukne er de forbindelser som representeres ved følgende formel:



hvor R_1 er en alkyl- eller alkylengruppe med fra ett til seks karbonatomer; R_2 er en alkylengruppe med fra ett til fire karbonatomer.

Av de naturlige og syntetiske estere av cyklopropankarboksylsyrer er de best kjente medlemmer, som foretrekkes for anvendelse i henhold til oppfinnelsen på grunn av sin generelle insekticide aktivitet og tilgjengelighet, esterene av chrysanthemumsyre, som har den generelle struktur:



hvor radikalet R_1 kan være hvilket som helst av de meget store antall radikaler som er funnet å danne insekticide chrysanthemumater. Denne klasse estere omfatter for eksempel pyretriner, alletrin (3-allyl-2-metyl-4-okso-2-cyklopentenyl-chrysanthemumat) og beslektede insekticider som beskrevet i U.S. patent nr. 2.661.374; cykletrin (3-(2-cyklopentenyl)-2-metyl-4-okso-2-cyklopentenyl-chrysanthemumat) som beskrevet i U.S. patent nr. 2.891.888; furetrin (3-furfuryl-2-metyl-4-okso-2-cyklopentenyl-chrysanthemumat) som beskrevet i britisk patent nr. 678.230; bartrin (6-klorpiperonyl-chrysanthemumat) og bromanalogen derav, som beskrevet i U.S. patent nr. 2.886.485; dimetrin (2,4-dimetyl-benzyl-chrysanthemumat) og 3,4-dimetylisomeren, som beskrevet i U.S. patent nr. 2.857.309; forbindelser av klassene av (cykloheksen-1,2-dikarboksimido)metyl-chrysanthemumater som beskrevet i belgisk patent nr. 646.399, og cykloheksadien-1,2-dikarboksimido-chrysanthemumater som beskrevet i belgisk patent nr. 651.737, og beslektede forbindelser så som ftalimidoalkyl- og substituerte ftalimidoalkyl-chrysanthemumater som beskrevet i belgisk patent nr. 635.902. Andre insekticide estere av chrysanthemumsyre danner også synergiske blandinger med fosfonatene i henhold til oppfinnelsen.

Fremstillingen av fosfonatene og deres synergiske insekticide egenskaper er illustrert i de følgende eksempler. I disse eksempler er alle temperaturangivelser i ^{o}C.

Eksempel 1

Fremstilling av butyl-3-butynyl-fenylfosfonat

Utgangsmaterialet, butyl-fenylfosfonokloridat, ble fremstilt fra diklorfenylfosfin som følger: Til en kald, omrørt oppløsning av 30,0 g butanol og 41,4 g trietylamin i ca. 300 ml etyleter, ble satt dråpevis en oppløsning av 34,6 g diklorfenylfosfin i ca. 200 ml etyleter, mens temperaturen ble holdet under 0°. Da tilsetningen var fullstendig, ble blandingen oppvarmet til romtemperatur. Omrøring ble fortsatt natten over. Blandingen ble filtrert, og filtratet ble konsentrert under redusert trykk. Den gjenværende olje ble destillert under redusert trykk for å gi 39,5 g dibutyl-fenylfosfonit, k.p. $120\text{-}131^{o}$/ca. 1,0 mm Hg. Klorgass ble boblet inn i 38,5 g dibutylfenylfosfonit i ca. 3 timer. Blandingen ble oppvarmet til 50° under aspiratorvakuum for å fjerne butylklorid. Den gjenværende, farveløse olje ble oppløst i 100 ml benzen, vasket med 1 % natriumhydroksyd og med vann, tørret over magnesiumsulfat, og den tørrede oppløsning konsentrert under redusert trykk for å gi 30,6 g blekgult butylfenylfosfonokloridat.

En oppløsning av 15,6 g butyl-fenylfosfonokloridat i 15 ml benzen ble satt

dråpevis under omrøring til en kald oppløsning av 5,2 g 3-butyn-1-ol og 7,5 g trietylamin i 45 ml benzen, mens blandingens temperatur ble holdt under 10°. Da tilsetningen var fullstendig, ble blandingen langsomt oppvarmet til ca. 50°, ved hvilken temperatur den ble omrørt i én time, og den fikk derefter stå natten over ved romtemperatur. Blandingen ble filtrert, og filtratet ble vasket med fortynnet saltsyre, fortynnet natriumhydroksyd, og vann. Det vaskede filtrat ble tørret over magnesiumsulfat og konsentrert under redusert trykk. Residuet ble destillert under redusert trykk for å gi 10,1 g farveløst butyl-3-butynyl-fenylfosfonat. Topp- og kar-temperaturene var henholdsvis 91-106° og 130-141° ved et trykk på 2 mikron.

Analyse:

Beregnet for $C_{14}H_{19}O_3P$: C 61,41; H 7,53;
Funnet : C 61,61; H 7,55.

Eksempel 2

Den synergiske aktivitet av butyl-3-butynyl-fenylfosfonat

Den synergiske, insekticide aktivitet av butyl-3-butynyl-fenylfosfonat i kombinasjon med representative chrysanthemumater ble bestemt ved den følgende metode: Prøveforbindelsen og chrysanthemumatet ble oppløst i 70 volumdeler aceton, som derefter ble fortynnet til 100 volumdeler ved tilsetning av vann. En gruppe på 30 til 40 husfluer (Musca domestica L.), som var gjort ubevegelige under karbondioksyd, ble anbragt på et fuktig filtrerpapir på en Büchner-trakt knyttet til en vakuumkilde. 25 ml prøveoppløsning ble helt over de ubevegelige fluer, og dette var tilstrekkelig volum til at alle fluene ble fullstendig neddykket. Vakuum ble derefter satt på prøveoppløsningen, og fluene ble overført til oppholdsbur foret med absorberende papir. Dødelighetstellinger ble utført efter 24 timer. Resultatene er vist i tabell 1. I denne og de påfølgende tabeller er mengdene av prøvebestanddelene angitt i konsentrasjon uttrykkt ved mg pr. 100 ml prøveoppløsning.

Tabell 1

Synergiske blandinger av butyl-3-butynyl-fenylfosfonat

Chrysanthemumat	mg	Synergist mg	Dødelighet av husfluer
Alletrin	10	50	100%
	Intet	50	38%
	10	Intet	34%
(1-cykloheksen-1,2-dikarboksimido)metyl chrysanthemumat	10	50	100%
	Intet	50	38%
	10	Intet	28%

Resultatene i tabell 1 illustrerer den synergiske virkning av et fosfonat i henhold til oppfinnelsen med to forskjellige chrysanthemumater.

Eksempel 3

Den synergiske aktivitet av butyl-3-butynyl-fenylfosfonat med en rekke forskjellige chrysanthemumatestere ble bedømt overfor husfluer ved den følgende metode: Ca. 1 mikroliter av en oppløsning inneholdende den angitte mengde av prøvemateriale i 100 ml aceton ble påført lokalt på hver av 35 til 45 tre- til fire dager gamle husfluer ved én til fire prøver. Efter 24 timer ble dødeligheten bestemt ved telling av døde og levende fluer, og den prosentvise dødelighet ble beregnet. Resultatene er vist i tabell 2.

Tabell 2

Blandinger av butyl-3-butynyl-fenylfosfonat og chrysanthemumater

Chrysanthemumat	mg	Synergist mg	Dødelighet av husfluer
Alletrin	14,4	72	98%
	Intet	72	2%
	14,4	Intet	10%
Pyretrin	14,4	72	82%
	Intet	72	2%
	14,4	Intet	8%
(1-cykloheksen-1,2-dikarboksimido)metyl-chrysanthemumat	14,4	72	100%
	Intet	72	2%
	14,4	Intet	7%

Resultatene vist i tabell 2 illustrerer den generelle, synergiske virkning mellom et alkyl-ω-alkynyl-fenylfosfonat i henhold til oppfinnelsen og chrysanthemumater. Selv ved doser på 72 mg var dette fosfonat i seg selv ialt vesentlig innaktivt, og allikevel ble en tydelig og vesentlig synergisk virkning iaktatt i kombinasjoner med chrysanthemumater som i seg selv ga meget liten utryddelse av husfluer under disse prøvebetingelser.

Eksempel 4

Fremstilling av propyl-2-propynyl-fenylfosfonat

Propyl-fenylfosfinat anvendt ved fremstillingen av denne synergist ble fremstilt ved fremgangsmåten ifølge Kosolapoff, J.A.C.S. 72, 4292 (1950). Fenylfosfonsyrlingdiklorid, 126,1 g, ble satt dråpevis under omrøring og avkjøling til 127 g propylalkohol over en periode på 30 minutter. Reaksjonsblandingen ble oppvarmet til romtemperatur. Efter omrøring ved romtemperatur i to timer ble reaksjonsblandingen oppvarmet til 40-50° og omrørt i én time. Overskudd av propylalkohol ble fjernet under redusert trykk (varmt vannbad), og den gjenværende olje ble vakuumdestillert. Hovedfraksjonen, propyl-fenylfosfinat, kokte ved 103° ved 3 mm Hg n_D^{25} 1,5140. Det totale utbytte var 88 g av klar, farveløs olje, identifisert ved hjelp av infrarød spektralanalyse.

En oppløsning av 10,8 g propyl-fenylfosfinat i 50 ml benzen ble satt dråpevis

til en avkjølt, omrørt oppløsning av 3,7 g 2-propyn-1-ol, 12,8 g bromtriklormetan og 7,1 g trietylamin i 100 ml benzen. Under denne tilsetning ble temperaturen holdt under 35°. Da tilsetningen var fullstendig, ble reaksjonsblandingen oppvarmet til romtemperatur, og omrøring ble fortsatt i 15 timer. Utfelt trietylammoniumbromid ble fjernet ved filtrering, og filtratet ble vasket suksessivt med fortynnet saltsyre, fortynnet natriumhydroksyd, og vann. Det vaskede organiske lag ble tørret over magnesiumsulfat, og efter fjernelse av tørremidlet ble oppløsningsmidlet fjernet under redusert trykk, og man fikk tilbake 13,1 g av en lysegul olje. Produktet ble destillert (diffusjon) med en badetemperatur på 109-118° ved 0,1 μ Hg, og man fikk 10,4 g propyl-2-propynyl-fenylfosfonat som en klar, fargeløs olje.

Analyse:

Beregnet for $C_{12}H_{15}O_3P$: C 60,50; H 6,35; P 13,00
Funnet : C 60,52; H 6,53; P 13,15

Eksempel 5

Den synergiske aktivitet av propyl-2-propynyl-fenylfosfonat

Den synergiske, insekticide aktivitet av propyl-2-propynyl-fenylfosfonat i kombinasjon med alletrin, pyretrin og (1-cykloheksen-1,2-dikarboksimido)metyl chrysanthemumat ble bestemt ved prøvemetoden ifølge eksempel 2. Resultatene er vist i tabell 3.

Tabell 3

Blandinger av propyl-2-propynyl-fenylfosfonat og chrysanthemumater

Chrysanthemumat	mg	Synergist mg	Dødelighet av husfluer
Alletrin	10	50	100%
	Intet	50	0
	10	Intet	8%
Pyretrin	10	50	100%
	Intet	50	0
	10	50	3%
(1-cykloheksen-1,2-dikarboksimido)metyl chrysanthemumat	10	50	100%
	Intet	50	0
	10	Intet	12%

Tabell 3 viser at propyl-2-propynyl-fenylfosfonat, som i seg selv er innaktiv i de anvendte doser, er en effektiv synergist for forskjellige chrysanthemumater.

Eksempel 6

Den synergiske aktivitet av propyl-2-propynyl-fenylfosfonat med forskjellige chrysanthemumaterestere mot husfluer ble videre demonstrert under anvendelse av prøvemetoden ifølge eksempel 3. Resultatene er vist i tabell 4.

Tabell 4

Blandinger av propyl-2-propynyl-fenylfosfonat og chrysanthemumater

Chrysanthemumat	mg	Synergist mg	Dødelighet av husfluer
Alletrin	14,4	72	71%
	Intet	72	4%
	14,4	Intet	10%
Pyretriner	14,4	72	84%
	Intet	72	4%
	14,4	Intet	8%
(1-cykloheksen-1,2-dikarboksimido)metyl chrysanthemumat	14,4	72	100%
	Intet	72	4%
	14,4	Intet	7%

Eksempel 7

Fremstilling av etyl-4-pentynyl-fenylfosfonat

Ved å følge fremgangsmåten beskrevet i eksempel 1 ble 5,85 g 4-pentyn-1-ol omsatt med 11,3 g etyl-fenylfosfonokloridat. Produktet etyl-4-pentynyl-fenylfosfonat, destillerte, (diffusjonssystem) ved en badtemperatur på 120-130° ved 0,1 mm Hg.

Analyse:

Beregnet for $C_{13}H_{17}O_3P$: C 61,90; H 6,79; P 12,28
Funnet : C 61,65; H 7,04; P 12,17

Eksempel 8

Fremstilling av n-butyl-3-butynyl-2-tienylfosfonat

Ved å følge fremgangsmåten beskrevet i eksempel 4 ble 4,0 g 3-butyn-1-ol omsatt med 10,3 g n-butyl-2-tienylfosfinat. Produktet, n-butyl-3-butynyl-2-tienylfosfonat, ble destillert i et kortveis-diffusjonsapparat ved 0,5 µ Hg med en kartemperatur på 128-140°, n_D^{25} 1,5069.

Analyse:

Beregnet for $C_{12}H_{17}O_3PS$: C 52,93; H 6,29; P 11,37
Funnet : C 53,22; H 6,46; P 11,48.

Eksempel 9

Fremstilling av n-oktadekyl-3-butynyl-fenylfosfonat

Ved å følge fremgangsmåten ifølge eksempel 4 ble 12,6 g 3-butynyl-fenylfosfinat omsatt med 17,4 g n-oktadekanol. Produktet, n-oktadekyl-3-butynyl-fenylfosfonat, omkrystallisert fra heksan, var et voksaktig, fast stoff, som var delvis smeltet ved romtemperatur.

Analyse:

Beregnet for $C_{28}H_{47}O_3P$: C 72,69; H 10,24; P 6,69
Funnet : C 72,74; H 10,33; P 6,58.

Eksempel 10 til 27

Ved å følge de generelle metoder som er angitt ovenfor fremstilles et stort antall av forbindelser av denne klasse. Den synergiske aktivitet av typiske fosfonater ifølge oppfinnelsen, sammen med typiske og nyttige chrysanthemumater, er videre illustrert i tabell 5. Disse resultater ble erholdt ved å følge metoden beskrevet i eksempel 2.

Tabell 5

Synergiske insektikide preparater.

Chrysanthemumat	mg	Fosfonat	mg	Dødelighet av husfluer
(1-cykloheksen-1,2-dikarboksimido)metyl chrysanthemumat	10	Metyl-2-propynyl-fenylfosfonat	50	100%
	Intet		50	0
	10		Intet	11%
Pyretrin	10	Metyl-3-butynyl-fenylfosfonat	50	100%
	Intet		50	20%
	10		Intet	3%
Alletrin	10	Etyl-3-butynyl-fenylfosfonat	50	100%
	Intet		50	36%
	10		Intet	8%
Alletrin	10	Etyl-4-pentynyl-fenylfosfonat	50	79%
	Intet		50	0
	10		Intet	8%
Pyretrin	10	Etyl-3-butynyl-benzylfosfonat	50	100%
	Intet		50	7%
	10		Intet	3%
Pyretrin	10	Etyl-4-pentynyl-benzylfosfonat	50	100%
	Intet		50	38%
	10		Intet	3%
Alletrin	10	Etyl-3-butynyl-4-fluorbenzyl-fosfonat	50	100%
	Intet		50	8%
	10		Intet	8%
(1-cykloheksen-1,2-dikarboksimido)metyl chrysanthemumat	10	n-propyl-3-butynyl-fenyl-fosfonat	50	100%
	Intet		50	12%
	10		Intet	12%
Pyretrin	10	n-propyl-4-pentynyl-fenyl-fosfonat	50	100%
	Intet		50	3%
	10		Intet	3%
Alletrin	10	i-propyl-2-propynyl-fenyl fosfonat	50	100%
	Intet		50	0
	10		Intet	33%
(1-cykloheksen-1,2-dikarboksimido)metyl chrysanthemumat	10	2-propenyl-2-propynyl-fenyl-fosfonat	50	100%
	Intet		50	3%
	10		Intet	11%
Pyretrin	10	2-propenyl-3-butynyl-fenyl-fosfonat	50	95%
	Intet		50	0
	10		Intet	7%

(1-cykloheksen-1,2-dikarboksimido)metyl chrysanthemumat	10 Intet 10	n-butyl-3-butynyl-2-tienylfosfonat	50 50 Intet	100% 26% 24%
(1-cykloheksen-1,2-dikarboksimido)metyl chrysanthemumat	10 Intet 10	n-pentyl-2-propynyl-fenyl-fosfonat	50 50 Intet	100% 19% 28%
Alletrin	10 Intet 10	n-pentyl-3-butynyl fenylfosfonat	50 50 Intet	100% 0 39%
(1-cykloheksen-1,2-dikarboksimido)metyl chrysanthemumat	10 Intet 10	n-pentyl-4-pentynyl-fenyl-fosfonat	50 50 Intet	100% 0 28%
Alletrin	10 Intet 10	n-dodekyl-3-butynyl-fenyl-fosfonat	50 50 Intet	84% 3% 33%
Alletrin	10 Intet 10	n-oktadekyl-3-butynyl-fenyl-fosfonat	50 50 Intet	93% 10% 19%

Eksempel 28.

Den synergiske aktivitet av fosfonatene i henhold til oppfinnelsen sammen med chrysanthemumater over et stort område av chrysanthemumat til synergist-forhold ble vist ved en serie av prøver utført ved metoden beskrevet i eksempel 2. Resultatene for to forskjellige chrysanthemumat-synergist-blandinger er vist i tabell 6.

Tabell 6

Blandinger med forskjellige chrysanthemumat-til-synergist-forhold.

mg Chrysanthemumat (A)	mg Synergist (B)	Forhold A:B	Dødelighet av husfluer Blanding I	Blanding II
5	Intet	-	9%	13%
5	10	1:2	83%	61%
5	25	1:5	100%	78%
5	50	1:10	100%	97%
5	100	1:20	100%	100%
5	250	1:50	100%	100%
Intet	100	-	8%	23%
Intet	250	-	3%	41%

Blanding I : Chrysanthemumat - (1-cykloheksen-1,2-di-carboksimido) metyl chrysanthemumat

Synergist - propyl-2-propynyl-fenylfosfonat

Blanding II : Chrysanthemumat - alletrin

Synergist - butyl-3-butynyl-fenylfosfonat

Resultatene i tabell 6 viser den tydelige synergiske virkning som forekommer over et vidt område av forhold.

Eksempel 29

Effektiviteten av de synergiske preparater i henhold til oppfinnelsen kan vises slående i aerosolpreparater, som vist i det følgende eksempel: Det ble fremstilt aerosolpreparater inneholdende et typisk insekticid chrysanthemumat, både med og uten synergister, i dette eksempel butyl-3-butynyl-fenylfosfonat, som følger:

	Med synergist	Uten synergist
(1-cykloheksen-1,2-di-karboksimido) metyl chrysanthemumat (90% aktiv)	0,140 g	0,140 g
Butyl-3-butynyl-fenyl-fosfonat	0,625 g	Intet
Tung aromatisk nafta	6,00 g	6,00 g
Renset kerosen	3,24 g	3,86 g
Triklormonofluormetan	20,00 g	20,00 g
Diklordifluormetan	20,00 g	20,00 g

En gruppe på 200 til 300 husfluer ble innført i et prøvekammer på 6100 liter, fremstilt i henhold til beskrivelsen i "Chemical Specialties Manufactures Association" (Soap and Chemical Specialties, 1961 Blue Book, side 244). Tilmålte mengder av aerosolpreparatene ble innført i kammeret. Resultatene, vist i tabell 7, representerer gjennomsnittene av 9 prøver for preparatet inneholdende synergisten og for to prøver for preparatet inneholdende chrysanthemumatet alene.

Tabell 7

Aerosol-preparater

Blanding	Gjennomsnittlig dose (g/1000 liter)	Utryddelse 15 minutter	Dødelighet 24 timer
Med synergist	0,111 g	84%	71%
Uten synergist	0,103 g	85%	14%

Det er av særlig interesse å legge merke til at butyl-3-butynyl-fenylfosfonat i sterk grad øker den prosentvise utryddelse som oppnåes med dette chrysanthemumat, som i seg selv hadde en meget god øyeblikkelig utryddelsesevne for husfluer, men meget dårlig varig effektivitet.

De nye synergister i henhold til oppfinnelsen kan fremstilles ved tilpasning av de syntesemetoder som er beskrevet ovenfor, dvs. fra egnede fosfonokloridater eller fosfinater så vel som ved andre kjente metoder. Disse metoder er beskrevet i den kjemiske litteratur, for eksempel av Kosalopoff, J.A.C.S. 72, 4292 (1950); Hudson et al. J. Chem. Soc., 1859 (1960); Harman et al, U.S. Patent No. 2.659.714; Bentov et al. J. Chem. Soc., 4700 (1964); og Cherbuliez et al. Helv. Chim. Acta, 46, 2464 (1963).

De her beskrevne nye synergister har en effektivitetsgrad som de ikke deler med andre nær beslektede forbindelser. Naturen og stillingen av den umettede binding er funnet å ha en markert virkning på den synergiske effektivitet av denne klasse forbindelser. For eksempel vil reduksjonen av acetylenbindingen til en olefin- eller en mettet binding nedsette den synergiske aktivitet. Fortrengning av acetylenbindingen fra endestillingen vil også nedsette aktiviteten.

De synergiske preparater i henhold til oppfinnelsen kan anvendes til bekjempelse av en rekke forskjellige skadedyr på nyttevekster og i husholdningen. Disse preparater anvendes vanligvis ikke med full styrke, men innføres i alminnelighet med de hjelpemidler og bæremidler som normalt anvendes på å lette dispergering av aktive bestanddeler for insekticide anvendelser, idet man tar hensyn til at sammensetningen og anvendelsesmåten kan påvirke aktiviteten av et materiale. Slående resultater er for eksempel oppnådd når disse preparater er anvendt som rom-dusjer og aerosol-dusjer, eller er innført i hvilken som helst av de fortynnede typer preparater som anvendes for insekticid-formål, innbefattet støv, fuktbare pulvere, emulgerbare konsentrater, oppløsninger, granuler, åter og lignende, for påføring på blader, i lukkede rom, på overflater og hvor man måtte ønske bekjempelse av insekter.

Disse synergiske preparater kan lages i form av flytende konsentrater ved oppløsning eller emulgering i egnede væsker, og til faste konsentrater ved blanding av de aktive bestanddeler med talk, leire og andre faste bæremidler som anvendes for insekticidformål. Slike konsentrater inneholder normalt ca. 5 til 80% av det giftige preparat, og resten er inert materiale som omfatter dispergeringsmidler, emulgeringsmidler og fuktemidler. For praktisk anvendelse fortynnes konsentratene normalt med vann eller en annen væske for flytende dusjer, med kondenserte drivmidler for aerosoler, eller med ytterligere fast bæremiddel for anvendelse som støv eller kornet preparat. Åter fremstilles vanligvis ved å blande slike konsentrater med en egnet insektmat, så som en blanding av maismel og sukker, og insekt-tiltrekkende midler kan også være tilstede. Konsentrasjonen av de aktive bestanddeler i de fortynnede preparater, slik som disse vanligvis anvendes for bekjempelse av insekter, er normalt i området fra ca. 0,001 til ca. 5%. Mange variasjoner av dusj- og støv-preparater er velkjente innen teknikken, og dette gjelder også for sammenblanding og anvendelse av preparatene.

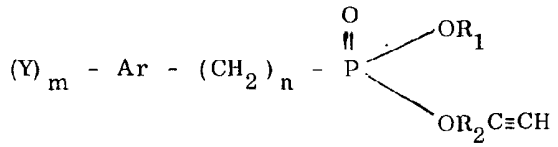
Ved anvendelse av de her beskrevne synergiske, insekticide preparater oppnåes øket bekjempelse av insekter på både nyttevekster og i husholdningen, som cyklopropankarboksylatene selv er effektive mot, men i høyere konsentrasjoner. Disse omfatter de flyvende og krabbende skadedyr av ordnene Coleoptera (biller), Hemiptera (nebbmunner, spesielt vegglus), Homoptera (bladlus), Diptera (fluer), Dictyoptera (kakerlakker), Lepidoptera (sommerfugler og møll, innbefatter deres larver). På grunn av disse preparaters lave giftighet overfor pattedyr, er de foretrukne pre-

parater for anvendelse til bekjempelse av skadedyr i et område hvor det befinner seg mennesker og dyr, innbefattet bekjempelse av fluer, mygg, maur, kakerlakker, møll og lignende, så vel som til slike anvendelser som beskyttelse av emballasje, matvarer og korn, og til anvendelse i haven, på selskapsdyr og husdyr.

De relative mengder av synergist og chrysanthemumat som anvendes er ikke kritiske, idet en forholdsvis mindre mengde, for eksempel mindre enn én del synergist pr. del chrysanthemumat, er effektivt til å frembringe en gunstig virkning i preparatet. Av praktiske hensyn foretrekkes å anvende større mengder synergist, for eksempel fra to til femti deler synergist pr. del cyklopropankarboksylat. Også større mengder synergist kan anvendes uten skade, uansett om den optimale synergistiske mengde allerede er oppnådd. Det er klart at effektive mengder av synergist bør anvendes i preparatene, at bestanddelene bør være tilstede i synergiske mengdeforhold, og at effektive mengder av preparatene for bekjempelse av det særlige skadedyr i det befengte område, bør benyttes.

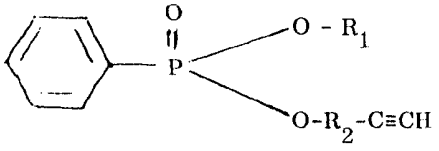
Patentkrav

1. Insekticide preparater som inneholder en blanding av et chrysanthemumat og en synergist for dette, karakterisert ved at de som synergist inneholder en forbindelse med formelen



hvor R_1 er alkyl eller alkenyl med ett til tyve karbonatomer; R_2 er alkylen med ett til fire karbonatomer; Ar er fenyl eller 2-tienyl; Y er halogen; m er et helt tall fra 0 til 2; og n er 0 til 1, med det forbehold at n og m er 0 når Ar er 2-tienyl.

2. Insekticide preparater som angitt i krav 1, karakterisert ved at de inneholder en blanding av et chrysanthemumat og en forbindelse med formelen



hvor R_1 er alkyl eller alkenyl med ett til seks karbonatomer og R_2 er alkylen med ett til fire karbonatomer.

Anførte publikasjoner: