



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.06.1971 (P. 149096)

Pierwszeństwo: 29.06.1970 Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 20.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 31. 10. 1975

Kl. 451,9/24

MKP A01n 9/24

Twórcy wynalazku: Werner Meiser, Wolfgang Behrenz, Karl-Heinz Büchel

Uprawniony z patentu: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (Republika Federalna Niemiec)

Środek owadobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek owadobójczy zawierający jako substancję czynną acylowane β , β , β -trójchlorowco- α -(3,4-dwuchlorofenylo)-etanol.

Wiadomo, że β , β , β -trójchloro- α -(3,4-dwuchlorofenylo)-etanol ma właściwości owadobójcze (R. Riemschneider, Monatsheft für Chemie, tom 82 (1951), strony 660—606; szwajcarski opis patentowy nr 251 120 z dnia 16.8.1948 r.). Ponadto wiadomo, że β , β , β -trójchloro- α -(4-chlorofenylo)-etanol i jego pochodna acetylowa mają właściwości owadobójcze (niemieckie opisy patentowe nr 673 246 i nr 706 111). Związki te jednak nie są zbyt skuteczne [Läuger, Martin, Müller, Helv. Chim. Acta, tom 27, strona 892 (1944)].

Stwierdzono, że acylowane β , β , β -trójchlorowco- α -(3,4-dwuchlorofenylo)-etanol o wzorze 1, w którym X oznacza atom bromu, chloru lub fluoru, a R oznacza rodnik metylowy, etylowy, propylowy, izopropylowy, butylowy, III-rzęd-butylowy lub 1-etylopropylowy mają doskonałe właściwości owadobójcze.

Niespodziewanie acylowane karbinole o wzorze 1, zwłaszcza octan β , β , β -trójchloro- α -(3,4-dwuchlorofenylo)-etanolu, stanowiące substancję czynną środka, wykazują w porównaniu ze znanymi nieacylowanymi karbinolami podstawionymi β , β , β -trójchloro- α -chylorofenylem i octanem β , β , β -trójchloro- α -(4-chlorofenylo)-etanolu znacznie lepsze

2

działanie owadobójcze, zwłaszcza przeciwko muchom, komarom i pluskwiakom.

Działanie następuje bardzo szybko i utrzymuje się przez dłuższy czas.

5 Dlatego związki te można stosować z dobrym wynikiem do zwalczania owadów, zwłaszcza dwuskrzydłych, przy czym ich mała toksyczność dla stałocieplnych jest ich dużą zaletą.

10 Na przykład octan β , β , β -trójchloro- α -(3,4-dwuchlorofenylo)-etanolu ma przeciętny wskaźnik toksyczności (LD_{50}) wynoszący > 2500 mg/kg dla szczura przy podawaniu per os.

15 Ponadto związki stosowane w środku według wynalazku w porównaniu z preparatem standardowym, jakim jest dwuchloro-dwu-fenylo-trójchloro-etan mają lepsze i szybsze działanie oraz wykazują wyższe ciśnienie par, przez co zmniejsza trudności powodowane pozostałościami. Związki te mogą dlatego zastąpić DDT, który coraz bardziej traci znaczenie.

20 Jako związki o wzorze 1 stosuje się przykładowo następujące związki: octan β , β , β -trójchloro- α -(3,4-dwuchlorofenylo)-etanolu, propionian β , β , β -trójchloro- α -(3,4-dwuchlorofenylo)-etanolu, masłan β , β , β -trójchloro- α -(3,4-dwuchlorofenylo)-etanolu, 2-metylopropionian β , β , β -trójchloro- α -(3,4-dwuchlorofenylo)-etanolu, 2-dwumetylopropionian β , β , β -trójchloro- α -(3,4-dwuchlorofenylo)-etanolu, octan β , β , β -trójbromo- α -(3,4-dwuchlorofenylo)-etanolu propionian β , β , β -trójbromo- α -(3,4-dwu-

chlorofenylo-etanolu, 2-metylopropionian β , β , β -trójbromo- α -(3,4-dwuchlorofenylo)-etanolu, 2-dwumetylopropionian β , β , β -trójbromo α -(3,4-dwuchlorofenylo)-etanolu, octan β , β , β -trójfluoro- α -(3,4-dwuchlorofenylo)-etanolu, propionian β , β , β -trójfluoro- α -(3,4-dwuchlorofenylo)-etanolu, 2-metylopropionian β , β , β -trójfluoro- α -(3,4-dwuchlorofenylo)-etanolu, 2-dwumetylopropionian β , β , β -trójfluoro- α -(3,4-dwuchlorofenylo)-etanolu, 2-etylomaślan β , β , β -trójchloro- α -(3,4-dwuchlorofenylo)-etanolu.

Jeden ze związków czynnych stosowanych jako substancje czynne środka, a mianowicie octan β , β , β -trójchloro- α -(3,4-dwuchlorofenylo)-etanolu, jest znany (R. Riemschneider, Monatshefte für Chemie, tom 82 (1951) strony 600–606. Pozostałe związki czynne są nowe.

Można je jednak wytworzyć w znany sposób przez acylowanie odpowiednich karbinoli za pomocą chlorku lub bezwodnika kwasowego, ewentualnie w obecności substancji wiążących kwasy lub katalitycznych ilości kwasu, np. kwasu siarkowego.

Produkt reakcji wydziela się przez rozłożenie na drodze hydrolizy nadmiaru chlorku lub bezwodnika kwasowego, oddzielenie fazy wodnej i oczyszczenie otrzymanej fazy organicznej przez destylację lub krystalizację.

Wytwarzanie karbinolu stosowanego jako związek wyjściowy prowadzi się albo przez acylowanie metodą Friedel-Craftsa odpowiednich węglowodorów za pomocą trójchlorowcoacetaldehydów przy katalitycznym współdziałaniu $AlCl_3$, $FeCl_3$, BF_3 , stężonego H_2SO_4 (J. W. Howard, J. Amer. Chem. Soc., tom 57, strona 2317 (1937); T. C. Chen, W. T. Sumnerford, J. Amer. Chem. Soc., tom 72, strony 5124–5 (1950); P. Crooy, Ind. Chim. Belge, tom 32, strony 268–271 (1967) lub według innych sposobów (J. W. Howard, G. N. Stephens, J. Amer. Chem. Soc. tom 60, strony 228 (1938); R. Riemschneider, Monatshefte für Chemie, tom 82, strony 600–606 (1951); szwajcarski opis patentowy nr 258 755).

Sposób wytwarzania substancji czynnych środka według wynalazku objaśniają niżej podane przykłady.

Przykład I. Związek o wzorze 2. Traktuje się 147 g β , β , β -trójchloro- α -(3,4-dwuchlorofenylo)-etanolu w 100 cm³ lodowatego kwasu octowego 150 cm³ bezwodnika kwasu propionowego i do tej mieszaniny wkrapla się w temperaturze 80°C 102 g stężonego kwasu siarkowego. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się następnie w ciągu 1 godziny na łaźni

wodnej, po ochłodzeniu wylewa się do lodowatej wody i po upływie 1 godziny rozpuszcza się w chlorku metylenu i osusza fazę organiczną. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się przez destylację 115 g propionianu β , β , β -trójchloro- α -(3,4-dwuchlorofenylo)-etanolu, o temperaturze wrzenia 144–148°C/0,5 mm Hg.

Przykład II. Związek o wzorze 3. Traktuje się 94 g β , β , β -trójchloro- α -(3,4-dwuchlorofenylo)-etanolu w 65 cm³ lodowatego kwasu octowego 118 g bezwodnika kwasu masłowego i do tej mieszaniny wkrapla się w temperaturze około 80°C 65 g stężonego kwasu siarkowego. Mieszaninę ogrzewa się następnie na łaźni wodnej w ciągu 1 godziny, wylewa się do 1 litra lodowatej wody i po upływie 1 godziny ekstrahuje się chlorkiem metylenu, i osusza fazę organiczną. Rozpuszczalnik odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość destyluje się i otrzymuje 95 g masłanu β , β , β -trójchloro- α -(3,4-dwuchlorofenylo)-etanolu, o temperaturze wrzenia 145°C/0,4 mm Hg.

W analogiczny sposób otrzymuje się związki o wzorze 1 zestawione w tablicy 1.

Jak już podano substancje czynne środka według wynalazku mają doskonałe działania owadobójcze. Działają one bardzo skutecznie zarówno na owady o narządzie gębowym ssącym, jak i gryzącym oraz przede wszystkim na dwuskrzydłe

Można je zatem stosować z dobrym wynikiem w ochronie roślin i magazynowanych produktów oraz w dziedzinie higieny przeciwko różnym szkodnikom zwierzęcym. Do owadów o narządzie gębowym ssącym niszczonych przez środki według wynalazku należą głównie mszyce (Aphidae), np. mszyca brzoskwińowo-ziemniaczana (Myzus persicae), mszyca trzmielinowo-burakowa (Doralis fabae), mszyca czeremchowo-zbożowa (Rhopalosiphum padi), mszyca grochowa (Macrosiphum pisi), mszyca ziemniaczana smugowana (Macrosiphum solanifolii), mszyca porzeczkowa (Cryptomyzus korschelti), mszyca jabłoniowo-babkowa (Sappaphis mali), mszyca śliwowo-trzcinowa (Hyalopterus arundinis), mszyca wiśniowo-przysłowiowa (Myzus cerasi), ponadto zwalczają czerwcowate (Coccinea), np. tarczніка oleandrowca (Aspidiotus hederae), Lecanium hesperidum, Pseudococcus martinus; przylżeńce (Thysanoptera), np. Hercinothrips fermoralis, pluskwiki, np. pluszczyńca burakowego (Piesma quadrata), Dysdercus intermedius, pluskwę domową (Cimex lectularius), Rhodnius prolixus, Triatoma infestans, dalej: piewik, np. Euscelis bilobatus i Nephrotettix bipunctatus.

Tablica 1

Przykład nr	X	R	Temperatura wrzenia °C/tor
III	F	CH ₃	120/0,3
IV	Br	CH ₃	160/0,3
V	Cl	grupa o wzorze 4	145/0,5
VI	Cl	grupa o wzorze 5	150/0,4
VII	Cl	grupa o wzorze 6	142/0,2

Do owadów o narządzie gębowym gryzącym zwalczanych przez środki według wynalazku należą przede wszystkim gąsienice motyli (*Lepidoptera*), takie jak tantniś krzyżowiaczek (*Plutella maculipennis*), brudnica nieparka (*Lymantria dispar*), kuprówka-rudnica (*Euproctis chrysorrhoea*), prządka pierścienica (*Melacosoma neustria*), ponadto piętnówka kapustówka (*Mamestra brassicae*), zbożówka rolnica (*Agrotis segetum*), bielinek kapustnik (*Pieris brassicae*), piędzik przedzimek (*Cheimatobia brumata*), zwojka zieloneczka (*Tortrix viridana*), *Laphygma frugiperda*, *Prodenia litura*, dalej namiotnik owocowy (*Hyponomeuta padella*), molik mączny (*Ephestia kuehniella*) i barciak większy (*Galleria mellonella*).

Poradto do owadów o narządzie gębowym gryzącym zwalczanych przez środki według wynalazku należą chrząszcze (*Coleoptera*), np. wołek zbożowy (*Sitophilus granarius* = *Calandra granaria*), stonka ziemniaczana (*Leptinotarsa decemlineata*), kałdunia zielonka (*Gastrophysa viridula*), żaczka chrzanówka (*Phaedon cochleariae*), słodyszek rzepakowy (*Meligethes aeneus*), kistnik maliniak (*Byturus tomentosus*), strąkowiec fasolowy (*Bruchidius* = *Acanthoselides abtectus*), *Dermestes frischeri*, skórek zbożowiec (*Trogoderma granarium*), trójszyk gryzący (*Tribolium castaneum*), wołek kukurydziany (*Calandra* lub *Sitophilus zeamais*), żywiak chlebowiec (*Stegobium paniceum*), mącznik młynarek (*Tenebrio molitor*), spichrzek surynamski (*Oryzophilus surinamensis*), oraz rodzaje żyjące w glebie, np. drutowce (*Agriotes spec.*), chrabąszcze majowe (*Melolontha melolontha*); karaluchy, np. prusak (*Blattella germanica*), przybyszka amerykańska (*Periplaneta americana*), *Leucophaea* lub *Rhyarobia madeirae*, karaczan wschodni (*Blaberus fuscus*), *Henschoutedenia flexivitta*, dalej różnoskrzydłe, np. świerszcz domowy (*Acheta domestica*), termity, np. *Reticulitermes flavipes* i błonoskrzydłe, np. mrówki, przykładowo hurtnica czarna (*Lasius niger*).

Z dwuskrzydłych zwalczają głównie muchy, np. wywilżynę karłowatą (*Drosophila melanogaster*), owocankę południówkę (*Ceratitis capitata*), muchę domową (*Musca domestica*), muchę pokojową (*Fannia canicularis*), *Phormia aegina*, plujkę rudogłową (*Calliphora erythrocephala*), oraz bolimuszki kleparke (*Stomoxys calcitrans*), dalej długoczułki jak komary, np. *Aedes aegypti*, *Culex pipiens* i *Anopheles stephensi*.

W zależności od celu stosowania można przeprowadzić nowe substancje w znane zestawy takie jak roztwory, emulsje, zawiesiny, proszki, pasty i granulaty.

Zestawy otrzymuje się w znany sposób, np. przez zmieszanie substancji czynnych z rozcieńczalnikami to jest ciekłymi rozpuszczalnikami i/lub nośnikami, ewentualnie stosując jednocześnie substancje powierzchniowo-czynne, np. emulgatory i/lub dyspergatory, przy czym w przypadku stosowania wody jako rozcieńczalnika można ewentualnie stosować rozpuszczalniki organiczne jako rozpuszczalniki pomocnicze. Jako ciekłe rozpuszczalniki stosuje się zasadniczo związki aromatyczne np. ksylen i benzen, chlorowane związki aromatyczne

np. chlorobenzeny, parafiny, np. frakcje ropy naftowej, alkohole, np. metanol i butanol, rozpuszczalniki o dużej polarności, np. dwumetyloformamid i siarczany dwumetylowy oraz wodę. Jako stałe nośniki stosuje się naturalne mączki mineralne, np. kaoliny, tlenki glinu, talk i kredę i syntetyczne mączki nieorganiczne np. kwas krzemowy o wysokim stopniu rozdrobnienia i krzemiany; jako emulgatory stosuje się emulgatory niejonotwórcze i anionowe, np. estry politolenu etylenu i kwasów tłuszczowych, etery politolenu etylenu i alkoholi tłuszczowych, np. eter alkiloarylowopoliglikolowy, alkilosulfonian i arylosulfonian; jako dyspergatory, stosuje się np. ligninę, ługi posiarzynowe i metylocelulozę.

Środek według wynalazku może zawierać dodatkowo inne znane substancje czynne.

Zestawy zawierają na ogół 0,1—95% wagowych substancji czynnej, korzystnie 0,5—90% wagowych substancji czynnej.

Substancje czynne można stosować same w postaci ich zestawów lub przygotowanych z nich postaci roboczych, jak gotowe do użycia roztwory, koncentraty do emulgowania, emulsje, zawiesiny, proszki zwilżalne, pasty, proszki rozpuszczalne, proszki do opylania i granulaty.

Stosowanie odbywa się w znany sposób, np. przez opryskiwanie, opryskiwanie mgławicowe, opylanie mgławicowe, opylanie, rozsiewanie, odymianie, gazowanie, podlewanie, zaprawianie lub inkrustowanie.

Stężenia substancji czynnych w preparatach roboczych mogą zawierać się w szerokich granicach. Na ogół stężenia wynoszą 0,0001—10%, korzystnie 0,01—10%.

Substancje czynne można stosować z dobrym wynikiem w sposobie Ultra-Low-Volume (ULV), w którym można nanosić preparaty zawierające do 95% substancji czynnej, a nawet 100%-ową substancję czynną.

Przykład VIII. Ustalanie LT_{100} dla dwuskrzydłych. Testowany owad: *Musca domestica*. Rozpuszczalnik: aceton. Rozpuszcza się 2 części wagowe substancji czynnej w 1000 częściach objętościowych rozpuszczalnika. Tak otrzymany roztwór rozcieńcza się dalej rozpuszczalnikiem do osiągnięcia żadanego stężenia. Do naczynka Petriego wprowadza się za pomocą pipetki 2,5 ml roztworu substancji czynnej.

Na dnie naczynka znajduje się bibuła filtracyjna o średnicy około 9,5 cm. Naczynko pozostawia się otwarte do całkowitego ulotnienia się rozpuszczalnika. W zależności od stężenia roztworu substancji czynnej ilość substancji czynnej przypadająca na jednostkę powierzchni jest różna.

Następnie do naczynka wprowadza się około 25 testowanych owadów i przykrywa się wieczkiem szklanym.

Stan owadów doświadczalnych bada się na bieżąco do 8 godzin. Ustala się czas niezbędny do wystąpienia 100% śmiertelności.

W tablicy 2 podaje się testowane owady, substancje czynne, stężenia substancji czynnych oraz czas, w którym obserwuje się wystąpienie 100% śmiertelności.

Tablica 2

LT₁₀₀ dla dwuskrzydłych

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w roztworze w ‰	LT ₁₀₀
Związek o wzorze 7 (znany)	0,2	8 ^h = 0‰
Związek o wzorze 8 (znany)	0,2	8 ^h = 90‰
Związek o wzorze 9	0,2	30'
	0,04	75'
	0,008	8 ^h
Związek o wzorze 2	0,2	75'
	0,04	8 ^h
Związek o wzorze 3	0,2	75'
	0,04	6 ^h
	0,008	8 ^h = 50‰

Przykład IX. Ustalanie LT₁₀₀ dla dwuskrzydłych. Testowany owad *Aedes aegypti*. Rozpuszczalnik: aceton.

Rozpuszcza się 2 części wagowe substancji czynnej w 1000 części objętościowych rozpuszczalnika. Tak otrzymany roztwór rozcieńcza się dalej rozpuszczalnikiem do osiągnięciażądanego stężenia.

Do naczynka Petriego wprowadza się za pomocą pipetki 2,5 ml roztworu substancji czynnej. Na dnie naczynka znajduje się bibuła filtracyjna o średnicy około 9,5 cm. Naczynko pozostawia się otwarte do całkowitego ulotnienia się rozpuszczalnika. W zależności od stężenia roztworu substancji czynnej ilość substancji czynnej przypadająca na 1 m² bibuły filtracyjnej jest różna.

Następnie do naczynka wprowadza się około 25 testowanych owadów i przykrywa się je szklanym wieczkiem.

Stan owadów doświadczalnych bada się na bieżąco do 4 godzin. Ustala się czas, w którym następuje 100% śmiertelność.

W tablicy 3 podaje się testowane owady, substancje czynne, stężenie substancji czynnych oraz czas, w którym zachodzi 100% śmiertelność

Przykład X. Test: LT₁₀₀ dla dwuskrzydłych. Testowany owad: *Anopheles atroparvus*. Rozpuszczalnik: aceton.

Tablica 3
LT₁₀₀ dla dwuskrzydłych

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnych w roztworze w ‰	LT ₁₀₀
Związek o wzorze 8 (znany)	0,2	15'
	0,04	15'
	0,008	75'
	0,0016	4 ^h = 20‰
Związek o wzorze 7 (znany)	0,2	4 ^h = 0‰
	0,2	45'
	0,04	60'
	0,008	4 ^h = 80‰
Związek o wzorze 10 (znany)	0,2	15'
	0,04	15'
	0,008	45'
	0,0016	4 ^h = 80‰

Rozpuszcza się 2 części wagowe substancji czynnej w 1000 częściach objętościowych rozpuszczalnika. Tak otrzymany roztwór rozcieńcza się dalej rozpuszczalnikiem do uzyskaniażądanego stężenia.

Do naczynka Petriego wprowadza się pipetką 2,5 ml roztworu substancji czynnej. Na dnie naczynka znajduje się bibuła filtracyjna o średnicy około 9,5 cm. Naczynko pozostawia się otwarte do całkowitego ulotnienia się rozpuszczalnika. W zależności od stężenia roztworu substancji czynnej ilość substancji czynnej przypadająca na 1 m² bibuły jest różna. Następnie do naczynka wprowadza się około 25 testowanych owadów i przykrywa się je wieczkiem szklanym.

Stan zwierząt doświadczalnych bada się na bieżąco w ciągu 2 godzin. Ustala się czas potrzebny do osiągnięcia 100% śmiertelności.

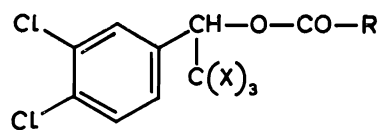
W tablicy 4 podaje się testowane owady, substancje czynne, stężenie substancji czynnych oraz czas, w którym obserwuje się 100% śmiertelność.

Tablica 4
Test LT₁₀₀ dla dwuskrzydłych

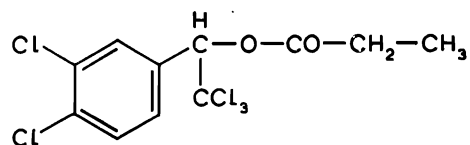
Substancja czynna	Stężenie substancji czynnych w roztworze w ‰	LT ₁₀₀
Związek o wzorze 10 (znany)	0,2	60'
	0,04	60'
	0,008	90'
	0,2	105'
Związek o wzorze 7 (znany)	0,2	15'
	0,04	30'
	0,008	45'
	0,2	15'
Związek o wzorze 2	0,04	30'
	0,008	75'

Zastrzeżenie patentowe

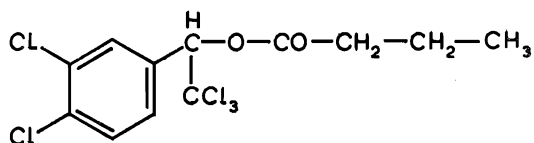
Środek owadobójczy, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera acylowane β, β, β-trójklorowco-α-(3,4-dwuchlorofenilo)-etanole o wzorze 1, w którym X oznacza atom bromu, chloru lub fluoru, a R oznacza rodnik metylowy, etylowy, propylowy, izopropylowy, butylowy, III-rzęd.-butylowy lub 1-etylopropylowy.



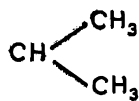
WZÓR 1



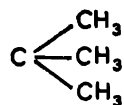
WZÓR 2



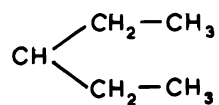
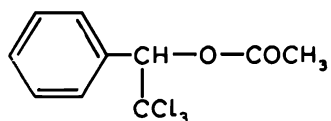
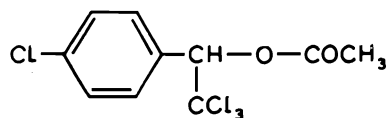
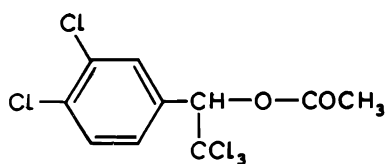
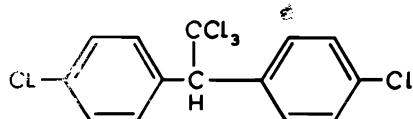
WZÓR 3



WZÓR 4



WZÓR 5

**WZÓR 6****WZÓR 7****WZÓR 8****WZÓR 9****WZÓR 10**