

Urzędu Patentowego
Rzeczypospolitej Polskiej

AO 1 m 9/02



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34209

Kl. ~~451,3~~01

451 9/02

J. R. Geigy A. G.

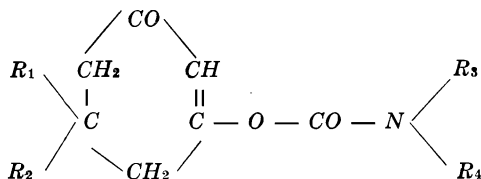
(Bazyleja, Szwajcaria)

Środek do zwalczania szkodników

Udzielono z mocą od dnia 20 października 1949 r.

Pierwszeństwo: 8 grudnia 1948 r. (Szwajcaria)

Stwierdzono, że estry dwuhydrezorcynowe kwasów karbaminowych o wzorze ogólnym

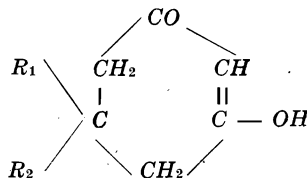


w którym R_1 i R_2 oznaczają wodór lub grupy metylowe, a R_3 i R_4 oznaczają jednakowe lub niejednakowe, niskie, nasycone lub nienasycone reszty alkylowe, tworzą nową grupę związków nadających się wybitnie do zwalczania owadów i innych stawonogów, oraz ich form rozwojowych. Jednym z najbardziej czynnych związków jest dwumetylokarbaminian 5,5-dwumetylodwuhydrezorcyny.

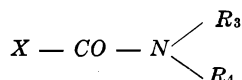
Nowe związki działają nie tylko zabójczo ale również odstrasza­jąco na różne dokuczliwe owa­dy, np. muchy i komary. Jako bardzo dobry śro-

dek odstraszający można wymienić np. dwuetylokarbaminian 5,5-dwumetylodwuhydrozorecyny.

Nowe związki można wytwarzać przez reakcję
dwuhydrezorcyn o wzorze ogólnym



lub ich soli, np. soli metali alkalicznych, z pochodnymi kwasu karbaminowego o wzorze ogólnym



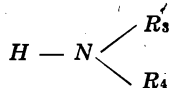
w którym X oznacza chlor lub brom, a R_1 , R_2 , R_3 i R_4 mają znaczenie jak wyżej. Reakcje można przeprowadzać w obecności lub w nieobecności

obojętnych rozpuszczalników, takich jak benzen, aceton, dwuoksan, ester etylowy kwasu octowego itd. Stosując wolne dwuhydrorazorcyny korzystnie jest dodawać środków wiążących kwasy.

Wszystkie trzy dwuhydrorazorcyny, które można stosować jako substancje wyjściowe, są znane. Niepodstawioną dwuhydrorazorcynę można otrzymać np. przez częściowe katalityczne uwodornienie razorcyny w obecności związków zasadowych. 5,5-dwumetylodwuhydrorazorcynę (dimedon) najkorzystniej jest otrzymywać przez kondensację tlenku mezytylu z estrem malonowym według Michaela i następne zmydlenie i odkarboksylowanie otrzymanego produktu (Vorländer i Erig, A. 294,314 (1897)). 5-metylodwuhydrorazorcynę można otrzymać np. przez kondensację estru etylowego kwasu krotonowego z estrem etylowym kwasu acetylooctowego i następne zmydlenie i odkarboksylowanie otrzymanego produktu (Schilling i Vorländer, A. 308,192(1899)), albo też przez częściową redukcję razorcyny.

Pochodne kwasu karbaminowego o podanym wyżej wzorze ogólnym są przeważnie znane. Można je otrzymać z bardzo dobrą wydajnością z drugorzędowych niskocząsteczkowych amin alifatycznych przez reakcję z dwuhaloidkami kwasu węglowego. Wytwarzając je w obojętnych rozpuszczalnikach można otrzymywane roztwory używać bezpośrednio do reakcji z dwuhydrorazorcynami.

Jako drugorzędowe niskocząsteczkowe aminy alifatyczne o wzorze ogólnym



wchodzą w grę np. dwumetyloamina, dwuetyloamina, dwu-*n*-propyloamina, dwualyloamina, metyloizopropyloamina, etyloallyloamina, dwu-*n*-butyloamina, *n*-butyloizobutyloamina, metylo-*n*-butyloamina, dwuametyloamina.

Podane niżej przykłady wyjaśniają sposób wytwarzania nowych związków. W przykładach tych części oznaczają części wagowe.

Przykład I. 140 części 5,5-dwumetylodwuhydrorazorcyny rozpuszcza się w obliczonej ilości roztworu sody i odparowuje do sucha. Pozostałość przez wyciąganie absolutnym alkoholem oddziela się od soli nieorganicznych, przy czym sól jednosodową, po usunięciu rozpuszczalnika, otrzymuje się łatwo w stanie suchym i dającym się sproszkować. Dobrze sproszkowaną sól zawieszają w 800 częściach dwuoksanu i do zawiesiny wkrapla się 135 części chlorku kwasu dwuetylokarbaminowego. Całość następnie ogrzewa się w ciągu 12 godzin do temperatury 90 — 100°C i z ciepłego jeszcze roztworu usuwa się

utworzoną sól kuchenną przez odsączenie. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika dwuetylokarbaminian 5,5-dwumetylodwuhydrorazorcyny rektyfikuje się pod wysoką próżnią. Produkt wrze pod ciśnieniem 0,3 mm słupa rtęci w temperaturze 131 — 134°C i ma postać cieczy zabarwionej na kolor słabo żółtawy.

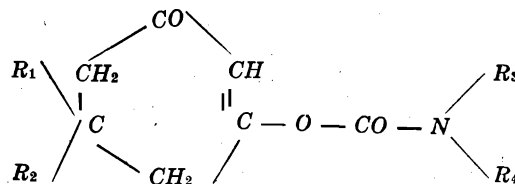
Przykład II. 70 części 5,5-dwumetylodwuhydrorazorcyny zadaje się 500 częściami estru etylowego kwasu octowego i dodaje 75 części suchego węglanu potasu i 68 części chlorku kwasu dwuetylokarbaminowego. Mieszaninę ogrzewa się w ciągu 20 godzin do wrzenia. Ciepły jeszcze roztwór odsącza się od soli nieorganicznych i ewentualnie od nieprzereagowanej soli potasowej 5,5-dwumetylodwuhydrorazorcyny, po czym dwuetylokarbaminian oczyszcza się tak, jak opisano w przykładzie I.

Przykład III. 140 części dwumetylodwuhydrorazorcyny i 97 części drobno sproszkowanego potażu zawieszają się w 380 częściach benzenu i zawiesinę miesza się ogrzewając pod chłodnicą zwrotną. Wodę tworzącą się przy zobojętnianiu oddestylowuje się w postaci mieszaniny azeotropowej. Gdy woda przestanie wydzielać się ochładza się zawiesinę do temperatury 60°C i dodaje w jednej porcji roztwór 108 części chlorku kwasu dwumetylokarbaminowego w 500 częściach benzenu. Utworzoną zawiesinę ogrzewa się w ciągu 12 godzin pod chłodnicą zwrotną i ewentualnie tworzącą się wodę usuwa się ze środowiska reakcyjnego przez destylację azeotropową. Po oziębieniu, mieszaninę reakcyjną wlewa się do 300 części wody, całość wytrząsa i warstwę benzenową oddziela. Roztwór wodny wytrząsa się z benzenem i połączone warstwy rozpuszczalnika przemycza wodą do reakcji obojętnej. Następnie benzen oddestylowuje się pod ciśnieniem zwykłym i pozostałość frakcjonuje pod próżnią lub pod wysoką próżnią.

Temperatura wrzenia produktu, pod ciśnieniem 11 mm słupa rtęci, wynosi 170 — 180°C; wydajność około 200 części.

Pod wysoką próżnią, pod ciśnieniem 0,35 mm słupa rtęci, substancja wrze w temperaturze 122 — 124°C i krzepnie na żółtawobiałą masę krystaliczną o temperaturze topnienia 45 — 46°C.

Według opisanych wyżej sposobów można np. otrzymać też następujące związki:



	R_1	R_2	R_3	R_4	Temperatura wrzenia w $^{\circ}\text{C}$	Pod ciśnie- niem mm słupa rtęci
1	H	H	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	120 — 123	0,6
2	H	H	$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	118 — 120	0,25
3	H	H	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	122 — 124	0,25
4	H	H	$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_4\text{H}_9$	132 — 133	0,25
5	H	H	$-\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{C}_4\text{H}_9$	150	0,8
6	H	H	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	142 — 144	0,15
7	$-\text{CH}_3$	H	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	112 — 114	0,2
8	$-\text{CH}_3$	H	$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	118	0,03
9	$-\text{CH}_3$	H	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	136	0,7
10	$-\text{CH}_3$	H	$-\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{C}_4\text{H}_9$	145 — 147	0,1
11	$-\text{CH}_3$	H	$-\text{C}_4\text{H}_9$ (izo)	$-\text{C}_4\text{H}_9$ (izo)	133 — 135	0,08
12	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	113 — 116	0,1
13	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_4\text{H}_9$	146 — 148	0,2
14	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_3\text{H}_7$	$-\text{C}_3\text{H}_7$	130	0,2
15	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{C}_4\text{H}_9$	155 — 157	0,2
16	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	142 — 144	0,1
17	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_5\text{H}_{11}$	$-\text{C}_5\text{H}_{11}$	165 — 167	0,25

Biologiczne właściwości nowych związków można wykorzystać w różnych dziedzinach walki ze szkodnikami, a postacie, w jakich się je stosuje, można całkowicie dostosować do celów ich użycia. Związki aktywne można stosować bezpośrednio, np. w postaci proszku, gazu, mgły lub dymu. Do większości celów jednakże jest ekonomiczniej łączyć je z odpowiednimi nośnikami i środkami rozcieńczającymi, wytwarzając preparaty, które stosuje się jako środki do opylania, środki do opryskiwania (emulsje, zawiesiny, roztwory), aerosole, preparaty półstałe pasty i środki do impregnacji.

Jako stałe nośniki wchodzi w grę np. węgiel wapnia w postaci kredy szlamowanej lub mielenego wapienka, kaolin, bentonit, talk, magnezja palona, ziemia krzemkowa, kwas borowy, fosforan trójwapienny a także mączka drzewna, mączka korkowa i inne materiały pochodzenia roślinnego. Przez dodatek środków zwilżających i koloidów ochronnych można preparatom w postaci proszku nadać zdolność tworzenia zawiesiny w wodzie.

Roztwory substancji czynnych w rozpuszczalnikach o wyższej temperaturze wrzenia, np. w naftie i podobnych frakcjach ropy naftowej, w

metylonaftalenach, w ksylenach itd. nadają się najlepiej do bezpośredniego opryskiwania przedmiotów oraz do impregnowania drzewa. Roztwory substancji czynnych w niższych wrzących rozpuszczalnikach, takich jak trójchloroetylen, czterochloroetan, chlorek etylenu, nadają się do wytwarzania mgły. Roztwory, np. w benzynie, ksylenie i chlorobenzenie nadają się też do impregnowania materiałów tekstylnych. Do opryskiwania i impregnowania nadają się też roztwory czynnych substancji w mieszaninach rozpuszczalników rozpuszczalnych w wodzie z wodą. Do środków odstraszających owady nadaje się jako rozpuszczalnik, np. alkohol izopropylowy.

Jako środki rozpuszczające i rozpraszające dla aerosoli można wymienić fluorotrójchlorometan i dwufluorodwuchlorometan.

Jako środki emulgujące wchodzi w grę zarówno środki kationocenne, np. czwartorzędowe związki amoniowe, jak i środki anionocenne, np. mydło, mydło maziste, alifatyczne jednoestry kwasu siarkowego, alifatyczne - aromatyczne kwasy sulfonowe, a także niejonizujące emulgatory, np. wyżej cząsteczkowe produkty kondensacji z tlenkiem etylenu. Miesza się je z substancjami czynnymi na koncentraty dające się emul-

gować, dodając lub nie dodając odpowiednich rozpuszczalników, np. acetonu, alkoholu, cykloheksanu, benzenu, toluenu, ksylenu, czterohydro-naftalenu, alkylonaftalenów, estrów kwasu ftalowego, olejów mineralnych lub roślinnych i ewentualnie wody.

Jako półstałe środki rozcieńczające nadają się wazeliny i inne podstawy do maści, do których dodaje się substancji czynnej.

Substancje czynne można też łączyć ze środkami wabiącymi w celu wytworzenia przynęty. Może ona składać się np. z wodnego roztworu cukru.

Różne postacie stosowania środków szkodnikobójczych można znanymi sposobami bardziej dostosować do celów użycia przez dodatek materiałów, które ułatwiają rozproszenie lub zwiększają przyczepność i odporność na deszcz, np. kwasów tłuszczowych, żywic, środków żwiliżających, klejów, kazeiny lub alginianów. Można również rozszerzyć czynność biologiczną środków według wynalazku przez dodatek substancji o właściwościach bakteriobójczych, grzybobójczych lub również owadobójczych.

Jako środki bakteriobójcze wchodzi w grę np. chlorowane fenole i czwartorzędowe związki amoniowe, jako środki grzybobójcze — np. siarka w najrozmaitszych postaciach, jak siarczek wapnia, związki miedzi, jak tlenochlorek miedzi lub ciecz bordoska oraz fluorki.

Jako dodatkowe związki owadobójcze można wymienić syntetyczne produkty takie jak 1,1-bis-(*p*-chlorofenyl)- 2,2,2-trójkloroetan, γ -sześcioclorocykloheksan, tiofosforan *p*-nitrofenylowodwuetylowy, pyrofosforan czteroetylu, chlorowany kamfen i 1,2,4,5,6,7,8,8-ośmiochloro-4,7-metano-3a,4,7,7a-czterohydroindan oraz produkty roślinne pyretrynę i rotenon.

W podanych niżej przykładach części oznaczają części wagowe.

Przykład IV. Środek do opylania. 10 części dwumetylokarbaminianu 5,5-dwumetylodwuhydreozorcyny miełe się możliwie drobno z 90 częściami talku. Przyczepność tego proszku można zwiększyć przez dodatek 2 części ciekłego kwasu tłuszczowego i 1 części wapna gaszonego. Taki środek do opylania można stosować np. do zwalczania szkodników w celu ochrony uprawy roślin i w gospodarstwie domowym.

Przykład V. Środek do opryskiwania. 50 części dwumetylokarbaminianu 5,5-dwumetylodwuhydreozorcyny, 40 części kredy, ziemi okrzemkowej lub bentonitu, 2,5 części sody kalcynowanej, 2,5 części kazeiny i 5,0 części dwubutylonaftalenosulfonianu sodu proszkuje się razem możliwie subtelnie. Przez rozrobienie mieszaniny z wodą o-

trzymuje się środek do opryskiwania, który nadaje się bardzo dobrze do zwalczania pasożytów zwierząt lub do zwalczania much w stajniach.

Przykład VI. Środek działający terapeutycznie od wewnątrz. Środek do opryskiwania w postaci zawiesiny, według przykładu V, nadaje się również do zwalczania mszyc i innych owadów ssących. Należy przy tym zaznaczyć, że mszyce, które nie zostały opryskane bezpośrednio środkiem, ulegają również jego działaniu, gdyż substancja czynna przenika do soku roślin działając jako trucizna żołądkowa na owady ssące żywiące się tym sokiem.

Przez specjalne dodatki do podanego wyżej środka do opryskiwania w postaci zawiesiny można zmniejszyć lotność substancji czynnej tego środka oraz zwiększyć jego odporność na deszcz. W ten sposób można osiągnąć trwalsze działanie środka na mszyce, gdyż z zapasu jego coraz to nowe ilości substancji czynnej przenikają do soku rośliny. Jako dodatki działające w ten sposób można stosować np. naturalne i sztuczne żywice, szkło wodne, dekstrynę, króchmal, kleiwa itd.

Przykład VII. Środki do rozpylania.

- a) 2 części dwumetylokarbaminianu 5,5-dwumetylodwuhydreozorcyny rozpuszcza się w 98 częściach nafty.
- b) 2 części dwumetylokarbaminianu 5,5-dwumetylodwuhydreozorcyny i 3 części 1,1-bis-(*p*-chlorofenyl)- 2,2,2-trójkloroetanu rozpuszcza się w 95 częściach nafty.

Oba roztwory nadają się bardzo dobrze np. do zwalczania much w mieszkaniach, składach lub rzeczniach.

Przykład VIII. Środek do rozpylania i impregnowania. 20 części dwumetylokarbaminianu 5,5-dwumetylodwuhydreozorcyny rozpuszcza się w 80 częściach alkoholu izopropylowego. Roztwór taki daje się mieszać z wodą w dowolnym stosunku bez wydzielania się substancji czynnej.

Tak otrzymane roztwory można stosować do ochrony roślin, do zwalczania pasożytów u ludzi i zwierząt, do impregnowania materiałów tekstylnych lub do zwalczania much w mieszkaniach i składach środków żywności.

Przykład IX. Środek odstraszający owady. 20 części dwumetylokarbaminianu 5,5-dwumetylodwuhydreozorcyny rozpuszcza się w 20 częściach alkoholu izopropylowego. Po wprowadzeniu na skórę ciała lub na odzież i bieliznę, środek ten wywiera długotrwałe działanie odstraszające owady.

Przykład X. Środek do wytwarzania dymu. 20 części dwumetylokarbaminianu 5,5-dwumety-

lodwuhydreozorcyny miesza się z 25 częściami mąki pszennej, 52 częściami mączki drzewnej, 3 częściami azotanu potasu i 130 częściami wody. Otrzymaną masę kształtuje się pod ciśnieniem, np. w postaci spirali i suszy.

Powolne spalanie tej masy wywiera bardzo dobre działanie odstraszające owady.

Przykład XI. Emulsje. 20 części dwumetylokarbaminianu 5,5-dwumetylodwuhydreozorcyny, 25 części acetonu, 20 części ksyleny i 35 części wyżej cząsteczkowego produktu kondensacji z alkoholi tłuszczowych i tlenku etylenu rozpuszcza się wzajemnie. Przez rozrobienie produktu w wodzie otrzymuje się emulsję, która, wykazuje bardzo dobre działanie np. przeciwko mszycom.

Należy przy tym zaznaczyć, że również mszyce, nie opryskane bezpośrednio środkiem, ulegają jego działaniu, gdyż substancja czynna przenika do soku rośliny i zabija pasożytujące owady ssące ten sok za pośrednictwem liści, łodyg lub korzeni.

Przez specjalne dodatki do podanej wyżej emulsji można zmniejszyć lotność substancji czynnej i zwiększyć odporność na deszcze, podobnie jak w przypadku stosowania zawiesiny.

Przykład XII. Przynęty na muchy. Jedną część dwumetylokarbaminianu 5,5-dwumetylodwuhydreozorcyny i 3 części cukru rozpuszcza się w 96 częściach wody.

a) część ścią (około 0,25m²) pomieszczenia opryskuje się dokładnie wyżej podanym roztworem. Do pomieszczenia wpuszcza się 200 much uodpornionych na dwuchlorodwufenylotróchloroetan, które to muchy wkrótce zostają zwabione przez przynętę. Po upływie pół godziny około 50% much jest niezdolnych do latania a po kilku godzinach wszystkie muchy giną. Taki sam wynik osiąga się, jeśli po tygodniu do tego samego pomieszczenia ponownie wpuści się 200 much.

b) Arkusz bibuły (20 x 30 cm²) napaja się wyżej podanym roztworem i umieszcza w odpowiednim miejscu w pomieszczeniu, w którym znajduje się 200 much. Po upływie 1 — 2 godzin wszystkie muchy są niezdolne do latania a po kilku dalszych godzinach giną. Papier przeciwko muchom zachowuje swą skuteczność w ciągu kilku dni.

Przykład XIII. Mieszaninę 2 części dwumetylokarbaminianu 5,5-dwumetylodwuhydreozorcyny, 1 część żelu krzemionkowego, 94,8 części cukru, 2 części karboksymetylocelulozy i 0,2

części środka zwilżającego miele się na subtelny proszek.

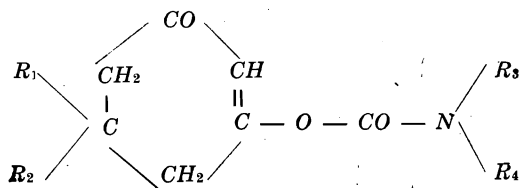
Preparat można stosować jako środek do opylania, przy czym cukier można częściowo zastąpić obojętnym nośnikiem albo po rozcieńczeniu wodą w stosunku 1 : 3 jako środek do opryskiwania lub powlekania. Powłoki wytworzone w ten sposób wywierają nie tylko kontaktowe działanie trujące, lecz działają również jako trucizny żołądkowe, zwłaszcza przeciwko muchom.

Przykład XIV. 2 części dwumetylokarbaminianu 5,5-dwumetylodwuhydreozorcyny, 1 część żelu krzemionkowego i 97 części cukru miele się razem i do otrzymanej mieszaniny dodaje 10 części wyciągu słodowego i 50 części jednorodnego 33%-owego roztworu gumy arabskiej.

Otrzymaną ciągliwą masą można np. smarować tkaniny lub napajać papier. Wytworzone z nich pasma, zwłaszcza po rozwieszeniu w pomieszczeniach, wykazują bardzo skuteczne działanie trujące przeciwko muchom.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek do zwalczania szkodników, znamieny tym, że zawiera ester dwuhydreozorcynowy kwasu karbaminowego o wzorze



w kombinacji z odpowiednimi nośnikami i substancjami dodatkowymi, przy czym w podanym wzorze R₁ i R₂ oznaczają wodór lub grupy metylowe, a R₃ i R₄ oznaczają jednako- lub niejednakowe, niskie, nasycone lub nienasycone reszty alkylowe.

2. Środek według zastrz. 2, znamieny tym, że jako czynną substancję zawiera dwumetylokarbaminian 5,5-dwumetylodwuhydreozorcyny.
3. Środek według zastrz. 2, znamieny tym, że jako czynną substancję zawiera dwumetylokarbaminian metylohydreozorcyny.

J. R. Geigy A.G.
Zastępca: G. Lauter
adwokat