

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

68691

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 451,9/36

Zgłoszono: 09.12.1969 (P. 137 424)

Pierwszeństwo: 10.12.1968 Republika
Federalna
Niemiec

MKP A01n 9/36

Opublikowano: 15.05.1974

Współtwórcy wynalazku: Günter Hermann, Karol-Julius Schmidt

Właściciel patentu: Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (Niemiecka Republika Federalna)

Środek do zwalczania gryzoni i zającowatych

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do zwalczania gryzoni i zającowatych zawierający jako substancję czynną estry kwasu fosforowego, fosfonowego, tiofosforowego i tiofosfonowego jako trujący powierzchniowo do zwalczania gryzoni i zającowatych.

Znane jest stosowanie 1, 2, 3, 4, 10, 10-sześciochloro-ekso-6,7-epoksy-1,4,4a, 5,6,7,8a-ośmiohydro- 1,4,5,8-endo, endodwumetanonaftalenu, chlorowanego kamfenu, estrów kwasu amido(tio)fosforowego, acétamido(tio)-fosforowego lub -fosfonowego jako trujących powierzchniowych do zwalczania szkodliwych gryzoni.

Dwie pierwsze z wyżej wymienionych substancji znalazły szerokie zastosowanie w praktyce. W wielu krajach jednak stosowanie 1,2,3,4,10,10-sześciochloro-ekso-6,7-epoksy-1,4,4a, 5,6,7,8,8a-ośmiohydro- 1,4,5,8-endo-endodwumetylonaftalenu zostało zakazane ustawowo, gdyż przy użyciu tego związku pozostają pozostałości na traktowanych roślinach działające toksycznie w ciągu długiego czasu (niebezpieczeństwo zatrucia zwierząt hodowlanych i dzikich) oraz utrzymują się w glebie, co stwarza niebezpieczeństwo zatrucia wód podpowierzchniowych, a substancja ta jest nadzwyczaj trująca dla ryb.

Chlorowany kamfen należy stosować w bardzo wysokich dawkach, przy czym jest on również bardzo toksyczny dla ryb. Oba chlorowęglowodory wprowadzają dodatkowe zakłócenia naturalnego środowiska zwierząt

2

wywołane tym, że naturalni wrogowie gryzoni przez pożarcie zatrutych gryzoni ulegają śmiertelnemu zatruciu. Estry kwasu amido(tio)fosforowego znane z niemieckiego opisu patentowego nr 1 076 437 stosuje się również w bardzo wysokich dawkach. Produkty te odznaczają się znacznie mniejszą toksycznością dla myszy polnych niż szczurów i myszy laboratoryjnych.

Wskaźnik LD₅₀ przy podawaniu per os estru 4,4'-dwuchlorofenyloвого kwasu N,N-dwumetyloamidofosforowego wynosi 25 mg/kg dla szczurów, 10 mg/kg dla myszy i 125 mg/kg dla myszy polnych, a w pojedynczych przypadkach myszy polne przeżywają nawet dawkę 250 mg/kg. Potwierdziły to próby przeprowadzone w polu w którym nie uzyskano całkowitego wytępienia myszy polnych nawet przy stosowaniu 1000 g substancji czynnej na hektar.

Również przy stosowaniu znanych gryzoniobójczych estrów kwasu acetamidyno(tio)fosforowego lub fosfonowego stosuje się dawki wynoszące co najmniej 1000 g substancji czynnej na hektar, przy LD₅₀ wynoszącym 10 mg/kg dla szczura.

Stwierdzono, że estry kwasu fosforowego, fosfonowego, tionofosfonowego lub tionofosfonowego o wzorze ogólnym 1, w którym R¹ oznacza rodnik aryłowy, korzystnie fenylowy, alkilowy, korzystnie zawierający 1—3 atomów węgla, np. metylowy, etylowy, lub izo-propylowy, R² oznacza OR¹ lub niższy rodnik alkilowy lub aryłowy, korzystnie metylowy, etylowy, n-lub izo-pro-

pyłowy lub fenyłowy, R³ i R⁴ oznaczają rodniki alkiłowe lub alkenyłowe korzystnie o 1—4 atomach węgla, np. metylowe, etylowe, n- lub izo-propylowe, alilowe, grupy 2-cyjanometylowe, rodnik n- i izobutyłowe, lub wyższe rodniki alkiłowe, np. 2-etyloheksylowe, ponadto R³ i R⁴ razem z atomem azotu mogą stanowić 5—6-członowy pierścień heterocykliczny korzystnie grupę piriolidynyłową, piperydynyłową, morfolinową lub piperazynową, R⁵ oznacza niższy rodnik alkiłowy, korzystnie metylowy, ponadto grupę nitrową, cyjanową, karbamidową, oraz atom chlorowca, korzystnie atom chloru, poza tym niższą grupę alkilotio, korzystnie metylo-
tio, alkilosulfoksyłową lub alkilosulfonyłową, R⁶ ozna-
cza atom chlorowca korzystnie atom chloru, niższy rodnik alkiłowy korzystnie metylowy lub grupę nitrową, X
oznacza atom tlenu lub siarki, n oznacza liczbę 0,1 lub 2, odznaczają się doskonałym działaniem gryzonio-
bójczym, w związku z tym nadają się do zwalczania gryzoni i zajęcowatych.

Związki o wzorze 1 otrzymuje się w znany sposób, np. według podanego schematu wynikającego z niemieckiego opisu patentowego nr 1 211 654. Związki o wzorze 1 można przeprowadzić w związki rozpuszczalne w wodzie przez czwartorzędowanie grupy aminometylowej. Czwartorzędowanie przeprowadza się za pomocą np. chlorowcowodoru, zwłaszcza chlorowodoru, halogenków alkiłowych, przede wszystkim jodków alkiłowych, siarczanów dwualkiłowych, korzystnie siarczanu dwumetyłowego.

Substancje czynne środka według wynalazku są już częściowo znane i opisane już jako insektycydy. Stwierdzono niespodziewanie, że w przeciwieństwie do innych toksycznych estrów kwasu (tio)fosforowego i fosfonowego działają w bardzo małych dawkach gryzonio-
bójczo i nie mają wykazanych szkodliwych działań ubocznych wymienionych chlorowcowęglowodorów.

Substancje czynne z uwagi na ich działanie gryzonio-
bójcze nadają się jako środki powierzchniowe do zwalczania zajęcowatych (*Lagomorpha*) i gryzoni (*Rodentia*), np. wiewiórkowatych (*Sciuroidea*), Geomycidae, myszkowatych (*Muroidea*) do których zaliczają się zasadniczo: Muscardinidae i myszy (*Muridae*).

Ze zwierząt zajęcowatych zwalczają zwłaszcza Leporidae, np. dzikiego królika (*Oryctolagus cuniculus*), z wiewiórkowatych np. susła (*Citellus citellus*) i (*Citellus lateralis*), oraz np. Mountain pocket gopher (*Thomomys talpoides*) i (*Glis glis*). Z myszy niszczą zwłaszcza grupę (*Murinae*), szczury (*Rattus spec.*), np. szczura domowego (*Rattus rattus*), szczura wędrownego (*Rattus norvegicus*), myszy domowe (*Mus spec.*), np. *Mus musculus* a z grupy chomikowatych (*Cricetinae*) chomika (*Cricetus cricetus*) z grupy nornikowatych (*Microtinae*), np. mysz polną (*Microtus arvalis*), nornika burego (*Microtus agrestis*) i karczownika ziemnowodnego (*Arvicola terrestres*).

Substancje czynne środka według wynalazku oprócz działania gryzonio-
bójczego wykazują dobre działanie owadobójcze, roztoczobójcze, systemiczne i nicienio-
bójcze.

W celu stosowania substancje czynne przeprowadza się w znane preparaty, np. roztwory, emulsje, proszki,

zawiesiny, pasty i granulaty. Zestawy otrzymuje się w znany sposób, np. przez rozrzedzenie substancji czynnej rozpuszczalnikami i/lub nosnikami, ewentualnie przy stosowaniu emulgatorów i/lub dyspergatorów, przy czym np. w przypadku użycia wody można stosować rozpuszczalniki organiczne jako rozpuszczalniki pomocnicze.

Jako substancje pomocnicze stosuje się głównie rozpuszczalniki jak np. chlorowane węglowodory aromatyczne, np. ksylen, chlorobenzeny, parafiny, np. frakcje ropy naftowej, alkohole, np. metanol, aminy, np. etanolaminę oraz wodę; jako nośniki stosuje się naturalne mączki mineralne i syntetyczne mączki nieorganiczne, np. kaolinę, kredę, kwas krzemowy o wysokim stopniu rozdrobnienia; jako emulgatory stosuje się emulgatory niejonotwórcze i anionowe, np. estry politlenku etylenu i kwasów tłuszczowych, alkilosulfoniany i jako dyspergatory, np. ligninę. Zestawy zawierają na ogół 0,001—50% wagowych substancji czynnej, korzystnie 0,001—20% substancji czynnej. Stosowanie środka odbywa się w znany sposób, np. przez opryskiwanie mgławicowe lub opylenie powierzchni na których prze-
bývają szkodniki.

Przykład I. Próby zatruwania powierzchni. Zwierzę doświadczalne mysz polna (*Microtus arvalis*). Do wybiegu ogrodzonego płytami azbestowocementowymi o powierzchni 5×5 m, której gleba porastała równomiernie i gęsto trawą o wysokości około 10 cm wprowadzono 80 myszy polnych. Po 24 godzinach kiedy zwierzęta zadomowiły się i zbudowały norki całą powierzchnię spryskano równomiernie za pomocą opryskiwacza wodną zawiesiną substancji czynnej.

W celu wytworzenia odpowiedniego preparatu substancji czynnej rozpuszczono ją w odpowiednim rozpuszczalniku organicznym, np. ksylenie, dodano do mieszaniny znany emulgator niejonotwórczy (np. eter benzylohydroksydwufenylopoliglikolowy) i otrzymaną emulsję rozcieńczono wodą przy mieszaniu do osiągnięcia żadanego stężenia. Na 1 m² powierzchni trawistej wprowadzono 100 ml breji zawierającej substancję czynną, następnie z powierzchni zbierano codziennie padłe myszy. Ostateczne ustalenie wyniku działania przeprowadzono po 6 dniach od momentu opryskiwania po wygrabieniu wybiegu i dokładne przebadanie górnych warstw gleby. Wynik działania wyrażono w stosunku procentowym, myszy które przeżyły do ogólnej liczby myszy.

0% oznacza całkowite wytępienie myszy.

W tablicy 1 podano stosowane substancje czynne, stężenie breji, zastosowane dawki, dawki toksyczne naniesione na jednostkę powierzchni oraz osiągnięte wyniki. Z danych zestawionych w kolumnie III wynika bardzo wysoka aktywność substancji czynnych środka według wynalazku. Z kolumny IV wynika, że substancje czynne przy uwzględnieniu ich ostrej toksyczności są znacznie korzystniejsze od znanych związków. Liczby kolumny IV podają ile dawek śmiertelnych na 1 kg szczura zawiera się w ilości każdorazowej substancji czynnej naniesionej na 1 m², przy czym im wyższa jest liczba tym niekorzystniejszy jest preparat.

emulsję zawierającą 0,01% wagowy substancji czynnej. Emulsją tą opryskano równomiernie trawiastą powierzchnię 4×4 m (wysokość trawy około 10 cm). Dawka ta odpowiada podwyższonej dawce substancji czynnej stosowanej do zwalczania karczownika ziemnowodnego. Bezpośrednio po opryskaniu i dalszym czasie pobrano średnie próby trawy i gleby i analizowano na zawartości pozostałości substancji czynnej.

Wyniki zestawiono w tablicy 3. Z zestawionych danych wynika, że substancje czynne środka według wynalazku pozostawiają mniej pozostałości trujących na

trawie i w glebie niż znane substancje stosowane jako substancje porównawcze. Podane wartości dla 1,2,3,4,10, 10-sześciokloroekso- 6,7-epoksy-1,4,4a, 5,6,7,8,8a-ośmiohydro-1,4,5,8-endo, endodwumetanonaftalenu wzięto z pracy J. Hertera, M. Zürerra, E. Reuthingera (Lebensmittel-Unters i Forschg. 130 (1966) strony 20—25) i odnoszą się do resztek zwykle stosowanej dawki 400 g/ha.

W sposób podany w przykładzie I stosowano substancje czynne zestawione w tablicy 4, przy czym związki o wzorze ogólnym 6, w którym jeśli nie podano w tablicy inaczej R³ do R⁶ oznaczają atomy wodoru.

Tablica 3

Pozostałość substancji czynnej na zielonych roślinach i glebie

Substancja czynna	Dawka substancji czynnej g/ha	Pozostałość części/milion																
		Na trawie po tygodniach										5–20 cm W glebie/grubość warstwy po tygodniach						15–20 cm 48
		0	2	4	6	17	24	26	46	48	0	2	4	6	17	26		
1,2,3,4,10, 10-sześciokloroekso-6, 7-epoksy-1.4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-ośmiohydro-1- 4, 5, 8-endo, endo-dwumetano-naftalen (znany)	400	×	×	×	×	1,0	0,163 do 0,420	0,118 do 0,156	0,02 do 0,1	ślady do 0,06	×	×	×	×	2,1 ^b	×	0,16 do 1,07 ^d	
Związek o wzorze 5	100	1,6	0,3	n.n.	n.n.	×	×	×	×	×	n.n.	0,1	<0,1	n.n.	×	×	×	
Związek o wzorze 4	100	1.3	0.8	0,45	0,2	×	×	n.n.	×	×	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	×	n.n.	×	

a) dane literatury (wyżej)

b) grubość warstwy 0,5 cm

c) względne wahania w zależności od rodzaju gleby

X) brak oznaczeń

n.n. inne ilości nie stwierdżalne

Tablica 4

R ¹	R ²	×	A	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	LD ₅₀ mg/kg szczur per os
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	N(C ₂ H ₅) ₂		CH ₃			1
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	O	N(C ₂ H ₅) ₂		Cl			1–2,5
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	N(C ₂ H ₅) ₂		Cl			5
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	N(C ₂ H ₅) ₂		Cl			0,2–0,5
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	O	N(C ₂ H ₅) ₂		Cl		Cl	2
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	N(C ₂ H ₅) ₂		Cl		Cl	7–8
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	N(C ₂ H ₅) ₂		Cl		Cl	2
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	O	N(CH ₃) ₂		Cl		Cl	12–25
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	O	N(C ₂ H ₅) ₂	Cl	Cl		Cl	2,5–5

R ¹	R ²	X	A	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	LD ₅₀ mg/kg szczur per os
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	N(C ₂ H ₅) ₂	Cl	Cl		Cl	4-5
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	N(C ₂ H ₅) ₂	Cl	Cl		Cl	1-2
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	N(CH ₃) ₂	Cl	Cl		Cl	1-2
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	N(CH ₃) ₂		SCH ₃			10
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	N(C ₂ H ₅) ₂		SCH ₃			1
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	O	N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		SCH ₃			10
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		SCH ₃		Cl	25-50
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	wzór 7		SCH ₃			25-50
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	wzór 7		SCH ₃			1
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	wzór 8		SCH ₃			15
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	wzór 9		SCH ₃			10-25
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	O	N(C ₄ H ₉ -n) ₂		SOCH ₃			20-37
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	N(C ₄ H ₉ -n) ₂		SOCH ₃			37-75
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	N(C ₄ H ₉ -n) ₂		SOCH ₃			25-50
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	N(C ₂ H ₅) ₂		SO ₂ CH ₃			2-4
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	O	N(C ₂ H ₅) ₂		SO ₂ CH ₃			0,5-1
C ₃ H ₇ i	OC ₃ H ₇ -i	O	N(C ₂ H ₅) ₂		SO ₂ CH ₃			25
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	N(C ₄ H ₉ -n) ₂		SO ₂ CH ₃			12,5
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	N(C ₄ H ₉ -n) ₂		SO ₂ CH ₃			4-5
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	O	N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		SO ₂ CH ₃			5-10
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		SO ₂ CH ₃			5-10
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	N(C ₂ H ₅) ₂		CN			2
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	N(C ₂ H ₅) ₂		CN			3
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		CN			20-50
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	N(C ₂ H ₅) ₂		CONH ₂			3
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	N(C ₂ H ₅) ₂		NO ₂			5-10
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	N(C ₂ H ₅) ₂		NO ₂			0,5
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	N(CH ₂ CH ₂ -CN) ₂		NO ₂			10-20
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	O	N(C ₄ H ₉ -i) ₂		NO ₂			10-20
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	N(C ₄ H ₉ -n) ₂		NO ₂			5-10
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	O	N(H ₂ -CH=CH ₂) ₂		NO ₂			20
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	wzór 7		NO ₂			0,5-1
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	wzór 10		NO ₂			5
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	wzór 9		NO ₂			5
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	N(C ₂ H ₅) ₂		NO ₂	CH ₃		7
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		NO ₂	CH ₃		10
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	N(C ₂ H ₅) ₂		NO ₂	Cl		10-20
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	N(C ₂ H ₅) ₂		NO ₂		CL	5-10
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	N(C ₂ H ₅) ₂		Cl	NO ₂		4

Tablica 5

Zastosowano związki o wzorze 11 (o ile nie podano inaczej R⁵ do R⁸ oznaczają atom wodoru)

R ¹	R ²	×	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	LD ₅₀ mg/kg szczur per os
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		Cl		Cl	55
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	R ³ +R ⁴ =wzór 7		Cl	Cl		Cl	15
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	R ³ +R ⁴ =wzór 7			SCH ₃			10
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	R ³ +R ⁴ =wzór 7			NO ₂			10

Zastrzeżenie patentowe

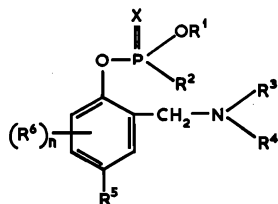
Środek do zwalczania gryzoni i zającowatych, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera ester kwasu fosforowego, fosfonowego lub tionofosforowego i tionofosfonowego o wzorze 1, w którym R¹ oznacza

65

rodnik aryłowy lub alkilowy, R² oznacza OR¹, rodnik aryłowy lub niższy rodnik alkilowy, R³ i R⁴ oznaczają rodniki alkilowe lub alkenylowe, ponad to R³ i R⁴ razem z atomem azotu mogą stanowić 5—6-członowy heterocykliczny pierścień, R⁵ oznacza niższy rodnik alki-

11

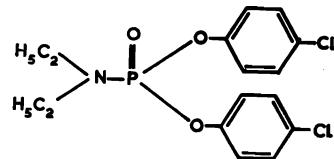
lowy, grupę alkilotio, alkilosulfoksyłową lub alkilosulfonyłową, grupę nitrową, cyjanową, karbamidową lub atom chlorowca, R^6 oznacza atom chlorowca, niższy rodnik alkilowy lub grupę nitrową, X oznacza atom tle-



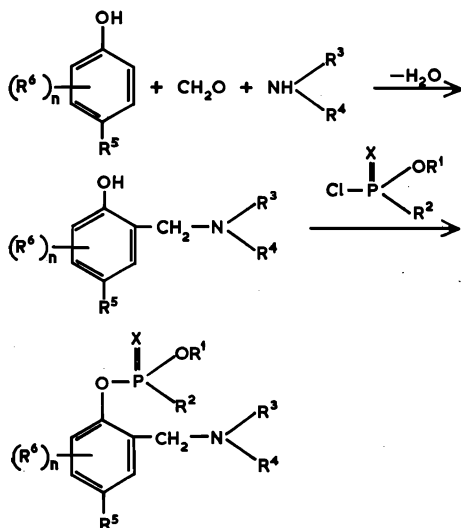
WZÓR 1

12

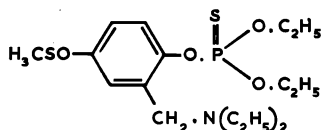
nu lub siarki, n oznacza liczbę 0,1 lub 2, lub produkty czwartorzędowania tych związków za pomocą chlorowcowodorów, halogenków alkilu lub siarczanami dwu-alkilowymi.



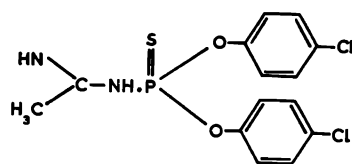
WZÓR 2



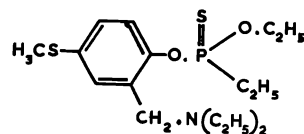
SCHEMAT



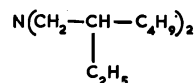
WZÓR 5



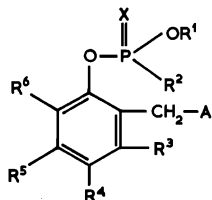
WZÓR 3



WZÓR 4



WZÓR 9



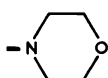
WZÓR 6



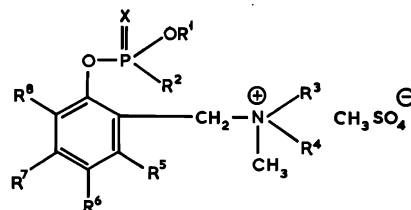
WZÓR 10



WZÓR 7



WZÓR 8



WZÓR 11