

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 31946

Kl. 45L 13/00

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n. M.

A01n

Sposób zwalczania owadów szkodliwych dla roślin

Zgłoszono 31 lipca 1940
Udzielono 23 czerwca 1943
Pierwszeństwo: 25 marca 1939 (Niemcy)

A01n 13/00

Zbadano już w laboratorium karbazol w celu zastosowania go do zwalczania robaków, toczących owoce. Dalej proponowano stosować 9-metylołokarbazol i nitrozokarbazol jako środki do zaprawiania materiału siewnego, a produkty siarkowania karbazolu w postaci siarkowanych pozostałości antracenu — jako środek do niszczenia chwastu polnego. Wymienione środki nie nabyły jednak dotychczas żadnego znaczenia w dziedzinie ochrony roślin.

Obecnie stwierdzono, że produkty podstawienia karbazolu są bardzo cennymi środkami do zwalczania owadów i że można nimi zastąpić używane dotychczas środki do ochrony roślin zawierające arsen.

Jako pochodne karbazolu wchodzi w

rachubę na przykład takie, jakie zawiera ją w cząsteczce co najmniej jedną grupę nitrową lub aminową. Związkami tego rodzaju są np.:

3,6-dwuaminokarbazol,
2-amidokarbazol,
3-nitrokarbazol,
3,6-dwunitrokarbazol,
3,6-dwunitro-*N*-etylokarbazol,
6-chloro-3-nitro-9-etylokarbazol,
3-nitro-6-amido-*N*-etylokarbazol,
czteronitrokarbazol,
dwunitro-*N*-metylokarbazol,
czteronitro-*N*-etylokarbazol,
nitrowany dwukarbazolilometan otrzymamy z 3,3'-metylenodwukarbazolu (Dutt: Soc. 125. 802) przez traktowanie nadmiarem stężonego kwa-

su azotowego w temperaturze 50°C (Pulvermacher & Loeb, B. 25, 2767).

W sposób podobny nadają się również metylenokarbazole, w których zdolne do reakcji miejsca są częściowo obsadzone przez grupy chlorowcowe, częściowo przez grupy nitrowe.

Można np. otrzymać środek z 25% czteronitrokarbazolu, 10% smoły z łuğu posiarczynowego, 2% środka zwilżającego i 63% substancji obojętnych, jak np. kaolinu lub kredy. 1%-owa ciecz do natryskiwania, wytworzona z tego środka, wystarcza, aby na przykład szkodniki owców, jak gąsienice białek złotnic (*euproc-tis chrysorrhoea*), nieparek, moli oprzędowych, os agrestnic (*Ftevonidea vibesti*), wytępić szybciej i z większą pewnością niż przez zastosowanie zwykle używanych środków do natryskiwania wytworzonych z arsenianu wapnia lub ołowiu, co udowadnia się następującą próbą porównawczą:

	Stosowane stężenie	wytępienie euproctis po 2 dniach	% szkodnika chrysorrhoea po 4 dniach
arsenian wapnia	0,4%	40 %	100%
arsenian ołowiu	0,4%	40%	100%
karbazol (25 %)	1,0%	0%	0%
czteronitrokar- bazol (25%)	1,0%	100%	100%

Wyżej wymieniony środek można jednak z dobrym skutkiem też stosować do zwalczania najniebezpieczniejszego szkodnika winnictwa, a mianowicie clysia ambiguella i polychrosis botrana, bez szkód, wywoływanych stosowaniem środków zawierających arsen.

Te same środki można oczywiście też stosować w postaci środków do rozpylania. Przez wspólne dokładne zmielenie np. 10% czteronitrokarbazolu i 90% talku otrzymuje się środek do rozpylania, nadający się zamiast arsenianu wapnia np. również do zwalczania słodyszka rzepakowca (*meligethes aenus*), owadów (chry-

zomelid) żrących liście, chrabąszcza majowego, chrabąszcza czerwcowego (*rhizotrogus solstitialis*, *phyllopertha horticola*, *rhynchites germanicus*, *phyllobius oblongus*) oraz innych chrząszczów.

Dalej nadają się do opisanego celu zastosowania chlorowcokarbazole, np. 2-chlorokarbazol, 3-chlorokarbazol, 3,6-dwuchlorokarbazol, 1,3,6-tróchlorokarbazol i wyżej chlorowane karbazole, 3-bromokarbazol, 3-bromo-*N*-etylokarbazol, 6-chloro-3-bromokarbazol, 9-acetylo-6-chloro-3-bromokarbazol, 3,6-dwubromokarbazol, czterobromokarbazol, pięciobromokarbazol, siedmiobromokarbazol, 3,6-dwujodokarbazol, wielochlorowane nitrokarbazole otrzymane przez chlorowanie 1-nitro- lub 3-nitrokarbazolu.

Pośród chlorowcokarbazoli zwłaszcza 3-chlorokarbazol i 3,6-dwuchlorokarbazol oraz ich mieszaniny techniczne mogą być również zastosowane do tego celu.

Mieszanina 10 części 3-chlorokarbazolu i 90 części proszkowatego środka rozcieńczającego, jak np. kredy, kaolinu lub talku, wykazuje bardzo dobre działanie np. przy niszczeniu gąsienic miernic sosnówek (*bupalus piniarius*). Gdy mieszaniną tą poproszy się sosny, napadnięte przez te gąsienice, natychmiast przestają one żreć i giną w przeciągu kilku dni. W sposób podobny działa mieszanina zawierająca 3,6-dwuchlorokarbazol.

Również i te środki można stosować w postaci cieczy do natryskiwania. Więc na przykład w 99 częściach wody rozdziela się jedną część mieszaniny składającej się z 25 części chlorokarbazolu, 34 części soli wapniowej kwasu ligninosulfonowego, 34 części kredy pławionej i 7 części soli sodowej sulfonowanego oleju skalnego. Otrzymaną w ten sposób ciekłą mieszaniną do wytępienia gąsienic miernic sosnówek stosować można z tym samym skutkiem jak wymieniony środek proszkowaty.

Inne szkodniki, jak np. gąsienice bieleńców kapustników i białek żółtych, za pomocą wymienionych mieszanin, jak stwierdzono, zostają wytępione również z dobrym skutkiem.

Przykład I.

Wytwarza się mieszaninę 1-chloro-3,6-dwunitrokarbazolu (otrzymanego przez chlorowanie 3,6-dwunitrokarbazolu w lodowatym kwasie octowym w temperaturze pokojowej) z talkiem i stosuje w różnych stężeniach jako środek do rozpylania przeciwko prządkom morelowym (*Orgyia antiqua*) i nieparkom.

Stężenie środka 1-chloro-3,6-dwunitro- karbazolu	% wytępienia	
	prządki morelowej	nieparki
30%	100	100
10%	100	100
5%	100	100

Uszkodzenia roślin traktowanych nie zauważono.

Przykład II.

Preparaty zawierające 25% 3,6-dwunitrodwuchloro-1,8-karbazolu (otrzymanego przez chlorowanie na gorąco 3,6-dwunitrokarbazolu w lodowatym kwasie octowym) lub 3,6-dwunitrojednochlorokarbazolu obok 10% smoły z łągu posiarzynowego i jako resztę materiał obojętny, jak kredę, glinę, kaolin itd., nadają się wspinać jako środki do spryskiwania w winnictwie, sadownictwie, ogrodnictwie itd. do tępienia owadów szkodliwych. Próby dokonane na młodych jabłunkach spryskanych 1%-owym wodnym gąszczem wspomnianego preparatu, obłożonych 30 gąsienicami *euproctis chrysorrhoea*, wykazały np. obraz następujący:

Środek	Zastosowane stężenie	wytępienie w %
dwunitrojednochloro- karbazol 25%	1%	100
dwunitrodwuchloro- karbazol 25%	1%	100
nietraktowane głód	—	—

Próby dokonane na młodych jabłoniach, krzakach winnych, cynerariach itd. nad zachowaniem się tych środków jako trucizny roślin, wykazały, że również i środki do spryskiwania są zupełnie nieszkodliwe dla roślin.

Z takim samym wynikiem dają się stosować również inne dwunitrochlorowco-karbazole, np.:

1-chloro-3,6-dwunitrokarbazol,
3,6-dwunitrobromo-9-etylokarbazol,
1,8-dwuchloro-3,6-dwunitro-9-metylokarbazol,
1,8-dwuchloro-3,6-dwunitro-9-etylokarbazol,
3,6-dwuchloro-1,8-dwunitro-9-metylokarbazol,
3,6-dwuchloro-1,8-dwunitro-9-etylokarbazol,
3,6-dwuchloroczeronitrokarbazol i
3-chloroczeronitrokarbazol.

Wreszcie winylokarbazol nadaje się również do tego celu. Stosując mieszaninę składającą się z 40 części winylokarbazolu, 10 części smoły z łągu posiarzynowego i 50 części kredy w postaci 1%-owej zawiesiny wodnej, wytępia się gąsienice nieparek (*lymantria dispar*) ze skutkiem 100%-owym, a gąsienice białek żółtych — ze skutkiem 90%-owym. Stosując jednak te same ilości karbazolu osiąga się tylko 10%-owy skutek wytępienia.

Wymieniony przedtem preparat winylokarbazolowy wytępia gąsienice prządek pięściennic (*malacosoma neustria*) ze skutkiem 80%-owym, a gąsienice mniszek — ze skutkiem 95%-owym.

Mieszanina 30 części winylokarbazolu i 70 części talku w postaci środka do napyłania wytępia gąsienice prządek pięściennic ze skutkiem 85%-owym, a gąsienice mniszek — ze skutkiem 90%-owym.

Oprócz winylokarbazolu do zwalczania szkodliwych dla roślin owadów żrą-

cych i ssących nadają się jego produkty podstawienia, jak nitro- lub chlorowinylokarbazole.

Rozumie się, że wymienione związki można bez trudności mieszać z używanymi obecnie środkami grzybkobójczymi, jak np. z cieczą miedziowo-wapniową, lub z preparatami zawierającymi tlenochlorek miedziowy, a otrzymanymi w ten sposób mieszaninami zwalczać w jednym zabiegu pracy szkodliwe owady i grzyby.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób zwalczania owadów szkodliwych dla roślin, znamienny tym, że stosuje się produkty podstawienia karbazolu, ewentualnie w mieszaninie z środkami obojętnymi, zwilżającymi, przyczepiającymi się i rozpraszającymi oraz (lub) ze znanymi środkami grzybkobójczymi.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft
Zastępca: M. Skrzypkowski
rzecznik patentowy