

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

147 610

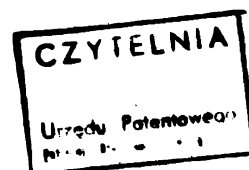
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 86 06 12 /P.260049/

Pierwszeństwo: 85 08 15 dla zastrz.1-3
Japonia

Zgłoszenie ogłoszono: 87 09 07

Opis patentowy opublikowano: 1989 11 30



Int. Cl.⁴ A01N 43/50
C07D233/68

Twórcy wynalazku: Toshihiko Yano, Yoji Takada,
Hiroki Tomioka, Naonori Hirata

Uprawniony z patentu: Sumitomo Chemical Company, Limited, Osaka /Japonia/

ŚRODEK OWADOBÓJCZY

Przedmiotem wynalazku jest środek owadobójczy. W brytyjskim opisie patentowym nr 1 316 665, w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 674 875 i w odpowiadającym mu opisie patentowym PRL nr 65 455 podano, że jako substancję czynną środków owadobójczych i/lub roztoczebójczych można stosować pochodne imidazolu, w których pierścień imidazolowy jest podstawiony w pozycjach 2, 4 i 5 atomami chlorowca o liczbie atomowej do 35, a w pozycji 1 grupą o wzorze R-X-A, w którym R oznacza podstawiony lub niepodstawiony rodnik alifatyczny, X oznacza atom tlenu lub siarki i A oznacza rodnik alkenylowy. Przykładami takich związków są np. 1-n-pentoksymetylo-2,4,5-trójchloroimidazol, 1-izopropoksymetylo-2,4,5-trójchloroimidazol, 1-/2-bromoetyloksy/metylo-2,4,5-trójbromoimidazol, itd.

Związki stanowiące substancję czynną środka owadobójczego według wynalazku są w zasadzie objęte wzorem przedstawionym w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 674 874, jednak w całym tym opisie brak jest jakiegokolwiek konkretnej wzmianki na ich temat i w żadnym miejscu tego opisu nie wymienia się ich z podaniem pełnej nazwy chemicznej. Obecnie nieoczekiwanie stwierdzono, że związki stanowiące substancję czynną środka owadobójczego według wynalazku mają nieporównywalnie silniejsze działanie owadobójcze niż ich homologi opisane w tym opisie patentowym, a ponadto ich działanie wobec karaczanów prusaków o niskiej wrażliwości na piretroidy i ich działanie w postaci fumigantów mają całkowicie nowy charakter.

Cechą środka owadobójczego według wynalazku jest to, że jako substancję czynną zawiera pochodne trójchlorowcoimidazolu o ogólnym wzorze 1, w którym X i Y są jednakowe lub różne i oznaczają atom chloru lub bromu, a n oznacza liczbę całkowitą 4 - 6. Tak więc cechą wyróżniającą związki o wzorze 1 w stosunku do związków objętych ogólnym wzorem podanym w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 674 874 jest to, że liczba atomów węgla w łańcuchu chlorowcowęglowodorowym związanym z atomem tlenu wynosi 4, 5 lub 6. Porównanie działania związków o wzorze 1 ze znanymi związkami, świadczące o szczególnych ich zaletach, przedstawiono w dalszej części opisu. Doskonałe właściwości związków o wzorze 1 przejawiają się w tym, że ich działanie owadobójcze jest bardzo silne, a szczególnie silnie działają oszałamiająco i śmiertelnie na karaczany prusaki, przy czym działanie to jest bardzo silne wobec karaczanów prusaków o niskiej

wrażliwości na piretroidy. Ponadto związki o wzorze 1 działają bardzo skutecznie jako fumiganty, a ich toksyczność wobec ssaków jest stosunkowo niska.

Tak więc związki o wzorze 1 mogą być stosowane do zwalczania szkodliwych owadów w różnych środowiskach, zwłaszcza w postaci fumigantów przy zwalczaniu karaczanów, takich jak *Blattella germanica*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta fuliginosa* itd. Szczególnie silne działanie karaczanobójcze wykazują:

- 1-/4-bromobutoksymetylo/-2,4,5-trójkloroimidazol,
- 1-/4-chlorobutoksymetylo/-2,4,5-trójkloroimidazol,
- 1-/4-bromobutoksymetylo/-2,4,5-trójbromoimidazol,
- 1-/4-chlorobutoksymetylo/-2,4,5-trójbromoimidazol,
- 1-/6-bromoheksylometylo/-2,4,5-trójkloroimidazol i
- 1-/6-bromoheksyloksymetylo/-2,4,5-trójbromoimidazol.

Najsilniejsze działanie owadobójcze ma 1-/4-bromobutoksymetylo/-2,4,5-trójkloroimidazol. Sposób wytwarzania nowych związków o wzorze 1 polega na tym, że pochodną trójklorowcoimidazolu o ogólnym wzorze 2, w którym X ma wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z esterem chlorowcometylowym o ogólnym wzorze 3, w którym Z oznacza atom chlorowca, Y ma wyżej podane znaczenie, przy czym Z i Y są jednakowe lub różne, a n ma wyżej podane znaczenie, w obecności akceptora chlorowcowodoru. Związki o wzorze 1 można stosować przeciw owadom jako takie, lecz korzystnie stosuje się je w postaci środków owadobójczych według wynalazku. Na ogół nadaje się im postać koncentratów do emulgowania, proszków do zawiesin, pyłów, granulatów, olejowych cieczy opryskowych, aerozoli, fumigantów do ogrzewania /np. zwojów przeciw komarom, elektrycznych mat przeciw komarom, porowatych ceramicznych płytek, prętów, preparatów typu "jet"/, zamgławiaczy, fumigantów nie ogrzewanych, zatrutych przynęt, itd. Preparaty te wytwarza się poprzez zmieszanie substancji czynnej ze stałym, ciekłym lub gazowym nośnikiem, środkami powierzchniowo-czynnymi, substancjami pomocniczymi, przynętami itp., względnie przez nasycenie substancjami czynnymi podstaw preparatów, takich jak nośniki zwojów przeciw komarom, maty itp.

Jak już wspomniano, środki według wynalazku są szczególnie skuteczne w zwalczaniu karaczanów. Wobec tych owadów środki działają szczególnie efektywnie w postaci fumigantów, to znaczy preparatów zwalczających szkodniki lub grzyby dzięki rozpraszaniu w atmosferze substancji czynnej. Fumiganty mogą mieć różne formy. Istnieją np. typy fumigantów działających bez ogrzewania /np. taśmy przeciw molom, taśmy przeciw owadom, kulki przeciw molom/, po zapaleniu /np. preparaty typu "jet", pręty, zwoje przeciw komarom/, w wyniku reakcji egzotermicznej /np. wydzielające ciepło po dodaniu wody lub pod wpływem tlenu z powietrza/, po ogrzaniu prądem elektrycznym /np. maty/, itp.

Taśmy przeciw molom lub innym owadom można wytwarzać np. nasycając substancją czynną taśmy otrzymane z papieru, pulpy, żywicy syntetycznej, itd. Kulki przeciw molom można wytwarzać np. utwardzając substancję czynną jako taką. Podstawą preparatów typu "jet" są np. mieszaniny azotanu lub azotynu i środka pobudzającego rozkład termiczny /np. soli metali alkalicznych lub soli metali ziem alkalicznych/, mieszaniny soli guanidyny i środka pobudzającego rozkład termiczny /np. dwuchromianów, chromianów/ itp. Podstawą preparatów typu prętów są np. mieszaniny środka palnego /np. etylocelulozy, nitrocelulozy/, środka gaszącego płomień /np. melaminy, mąki/, wypełniacza /np. ziemi okrzemkowej/, nośnika itp. Mieszaninę taką ugniata się, a potem nadaje się jej postać pręta. Podstawą zwojów przeciw komarom są np. mieszaniny środka palnego /np. mączki drzewnej, proszku perskiego/ i środka wiążącego /np. proszek Tabu/. Mieszaninę taką ugniata się, a potem nadaje się jej postać zwoju przeciw komarom. Podstawą preparatów wydzielających ciepło pod wpływem tlenu z powietrza są np. mieszaniny środka wydzielającego ciepło /np. siarczki, wielosiarczki lub wodorosiarczki metali alkalicznych i ich wodziany/, substancji katalizującej /np. sadza, węgiel aktywny, węgiel drzewny, koks, asfalt/, wypełniacza /np. włókna naturalne, włókna syntetyczne, syntetyczne żywice piankowe/, itp. Podstawą preparatów wydzielających ciepło po dodaniu wody są np. mieszaniny organicznego pianoforu /np. azodwukarbonamid, hydrazyd benzenosulfonylu/ i środka wydzielającego ciepło /np. tlenek wapnia/, itp. Jako maty stosuje się np.

porowate płytki ceramiczne, azbestowe lub z pulpy, nasycone substancją czynną rozpuszczoną w rozpuszczalniku organicznym, np. w acetonie.

Wyżej opisane preparaty zawierają 0,001 - 95% wagowych związku o wzorze 1 jako substancji czynnej. Do stałych nośników stosowanych w środkach według wynalazku należą np. sproszkowany lub zgranulowany ił koalinowy, ił atapulgityowy, bentonit, ziemia krzemkowa, pirofilit, talk, kalcyt, sproszkowane łodygi kukurydzy, sproszkowane skorupy orzecha włoskiego, mocznik, siarczan amonowy, syntetyczny uwodniony dwutlenek krzemu itp. Do ciekłych nośników należą przykładowo alifatyczne węglowodory /np. nafta/, aromatyczne węglowodory /np. benzen, toluen, ksylen, metylonaftalen/, chlorowcowane węglowodory /np. dwuchloroetan, trójchloroetylen, czterochlorek węgla/, alkohole /np. metanol, etanol, izopropanol, glikol etylenowy, cellosolw/, ketony /np. aceton, keton metyloetoetylowy, cykloheksanon, izoforon/, etery /np. eter etylowy, dioksan, tetrahydrofuran/, estry /np. octan etylu/, nitryle /np. acetonitryl, izobutyronitryl/, amidy kwasowe /np. dwumetyloformamid, dwumetyloacetamid/, dwumetylosulfotlenek, oleje roślinne /np. olej sojowy, olej z nasion bawełny/ itp. Do gazowych nośników należą przykładowo gazowy freon, LPG /upłynniony gaz naftowy/, eter metylowy itp. Do środków powierzchniowo-czynnych stosowanych jako emulgatory, dyspergatory, zwilżacze, itd. należą przykładowo anionowe środki powierzchniowo-czynne, takie jak sole alkilosiarczanów, alkiloarylo/sulfoniany, sulfobureztyniany dwualkilu, sole estrów kwasu fosforowego i eterów alkilowoarylowych glikolu polietylenowego, produkty kondensacji kwasu naftalenosulfonowego i formaldehydu, itd, a także niejonowe środki powierzchniowo-czynne, takie jak etery alkilowe glikolu polietylenowego, blokowe kopolimery polioksyetylenowopolioksypropylenowe, estry sorbitanu i kwasów tłuszczowych, estry kwasów tłuszczowych i polioksyetylenosorbitanu, itd. Do środków pomocniczych, takich jak środki zwiększające przyczepność, ułatwiające rozprowadzenie itd. należą przykładowo lignosulfoniany, alginiany, polialkohol winylowy, guma arabska, melasa, kazeina, żelatyna, CMC /karboksymetyloceluloza/, olej z pędów sosny, agar, itd. Jako stabilizatory stosuje się fosforany alkilowe /np. kwaśny fosforan izopropylu, fosforan trójkrezyłu/, oleje roślinne, oleje epoksydowane, wyżej wymienione środki powierzchniowo-czynne, antyutleniacze /np. BHT, BHA/, sole kwasów tłuszczowych /np. oleinian sodu, stearynian wapnia/, estry kwasów tłuszczowych /np. oleinian metylu, stearynian metylu/, itp. Preparaty opisane w przykładach stosuje się jako takie lub po rozcieńczeniu wodą. Można je nanosić w mieszaninach z innymi substancjami owadobójczymi oraz substancjami pajęczakobójczymi, nicie-niobójczymi, grzybobójczymi i chwastobójczymi, regulatorami wzrostu roślin, nawozami, środkami ulepszającymi stan gleby itp.

Gdy do zwalczania owadów stosuje się koncentraty do emulgowania lub proszki do zawiesin, to stężenie w jakim się je nanosi wynosi 10 - 10000 części na milion /ppm/. Pyły, granulaty, olejowe cieczki opryskowe lub aerozole nanosi się jako takie, bez rozcieńczania. Poniżej opisano próby, w których badano działanie wybranych związków o wzorze 1 przedstawionych w tabelicy 1a. Jako związki kontrolne stosowano związki przedstawione w tabelicy 1b. Związków I i J nie ujawniono z nazwy, tak więc są one jedynie objęte ogólnym wzorem podanym w cytowanym w tabelicy 1b opisie patentowym.

T a b l i c a 1a

Numer związku o wzorze 1	n	X	Y	Współczynnik załamania światła	
1	4	Cl	Br	23,7 n_D	1,5337
2	4	Cl	Cl	26,8 n_D	1,5140
3	4	Br	Br	21,7 n_D	1,5797
4	4	Br	Cl	27,8 n_D	1,5620

ciąg dalszy tabelicy na str.4

c.d. tablicy 1a

Numer związku o wzorze 1	n	X	Y	Współczynnik załamania światła	
5	5	Cl	Br	24,0 n_D	1,5289
6	6	Cl	Br	25,8 n_D	1,5248
7	6	Br	Br	27,0 n_D	1,5667

T a b l i c e 1b

Symbol związku	Wzór związku	Nazwa lub źródło literaturowe
A	wzór 4	związek opisany w opisie patentowym St.Zjedn. Ameryki nr 3 674 874 jako związek nr 62
B	wzór 5	związek opisany w brytyjskim opisie patentowym nr 1 316 665 i opisie patentowym St.Zjedn. Ameryki nr 3 674 874 jako związek nr 85
C	wzór 6	związek opisany w opisie patentowym St.Zjedn. Ameryki nr 3 674 874 jako związek nr 19
D	wzór 7	związek opisany w opisie patentowym St.Zjedn. Ameryki nr 3 674 874 jako związek nr 18
E	wzór 8	propoxur
F	wzór 9	związek opisany w opisie patentowym St.Zjedn. Ameryki nr 3 674 874 jako związek nr 20
G	wzór 10	związek opisany w opisie patentowym St.Zjedn. Ameryki nr 3 674 874 jako związek nr 21
H	wzór 11	związek opisany w opisie patentowym St.Zjedn. Ameryki nr 3 674 874 jako związek nr 22
I	wzór 12	związek opisany w opisie patentowym St.Zjedn. Ameryki nr 3 674 874
J	wzór 13	związek opisany w opisie patentowym St.Zjedn. Ameryki nr 3 674 874

P r ó b a 1. A. Test ostrej toksyczności przy doustnym podawaniu myszom. Związki o wzorze 1 i związki kontrolne rozcieńcza się olejem kukurydzianym dożądanego stężenia i roztwory wprowadza do żołądków sześciotygodniowych samców myszy ze szczepu ICR o wadze 24 - 31, głodzonych uprzednio przez około 20 godzin. Stosuje się dawkę 0,1 ml/10 g wagi ciała. Myszy obserwuje się przez 4 godziny po zabiegu, a potem trzyma się je w klatkach, karmiąc je przynętą i pojąc wodą. Obserwację prowadzi się przez 7 dni, notując liczbę zwierząt martwych i pozostałych przy życiu dla wyznaczenia wartości LD₅₀ /dawka powodująca śmierć 50% badanych osobników/. Bada się grupy liczące po 5 myszy.

3. Badanie działania owadobójczego wobec karaczana prusaka.

Związki badane i kontrolne rozpuszcza się w acetonie dożądanego stężenia i roztwory nanosi się miejscowo na część brzuszną tułowia samców karaczanów prusaków /*Blatella germanica*/ ze szczepu o niskiej wrażliwości na działanie piretroidów, stosując

dawkę 1 ul na 1 osobnika. Po zabiegu karaczany umieszcza się w kubku z polietylenu i karmi się je przynętą oraz poi wodą. Po 10 dniach zlicza się osobniki martwe i żyjące dla uzyskania wartości LD_{50} /10 osobników w grupie, 2 powtórzenia/. Wyniki testów A i B przedstawiono w tablicy 2.

T a b l i c a 2

Badany związek	A. Ostra toksyczność przy podawaniu doustnym myszom	B. Działanie owadobójcze wobec karaczana prusaka	Współczynnik bezpieczeństwa
	$LD_{50}/mg/kg/$	$LD_{50}/mg/kg/$	A/B
1	ponad 300	6,4	ponad 47
2	" 300	6,2	" 48
3	" 300	6,4	" 47
5	" 300	6,7	" 45
6	" 300	6,7	" 45
A	-	ponad 10	-
B	-	ponad 20	-
C	110	7,0	16
D	170	9,4	18
E	39	7,0	5,6
F	190	ponad 10	poniżej 19
G	-	ponad 10	-
H	-	ponad 10	-
I	170	ponad 10	poniżej 17
J	-	ponad 20	-

Jak wynika z tablicy 2, związki o wzorze 1 wykazują niską toksyczność wobec zwierząt ciepłokrwistych i silne działanie owadobójcze wobec szkodliwych owadów. W celu pełniejszego scharakteryzowania właściwości związków obliczono współczynnik bezpieczeństwa, będący ilorazem wartości LD_{50} z testów A i B. W przypadku związków nr 1 i nr 2 współczynnik ten wynosi ponad około 50, co oznacza, że wobec zwierząt ciepłokrwistych są one ponad pięćdziesięciokrotnie bezpieczniejsze. Z drugiej strony, współczynniki bezpieczeństwa związków C, D, E, F i I wynoszą odpowiednio zaledwie 16, 18, 5, 6, 19 i 17.

P r ó b a 2. Związki badane i kontrolne rozpuszcza się w acetonie do żądanego stężenia i roztwory nanosi się miejscowo na część brzuszną tułowia dorosłych samców karaczana /Periplaneta fuliginosa/ w dawce 10 μg substancji czynnej na 1 osobnika. Po zabiegu owady umieszcza się w kubku z polietylenu i karmi się je przynętą oraz poi wodą. Po upływie 2 dni zlicza się osobniki martwe i żyjące dla ustalenia śmiertelności /5 osobników w grupie, dwa powtórzenia/. Wyniki próby przedstawia tablica 3.

T a b l i c a 3

Badany związek	Śmiertelność %
1	80
2	100
B	40
Brak zabiegu	10

P r ó b a 3. Wewnętrzną powierzchnię 4 polietylenowych kubków o średnicy wewnętrznej 10 cm i wysokości 8 cm pokrywa się masłem i kubki te ustawia się w czterech rogach szklanej komory o pojemności 0,34 m^3 i polu powierzchni dna 70 cm^2 . Do dwóch kubków

wpuszcza się po 10 dorosłych samców karaczana prusaka *Blatella germanica* ze szczepu o niskiej wrażliwości na piretroidy, zaś do pozostałych dwóch kubków wpuszcza się po 10 dorosłych samic. Pośrodku komory umieszcza się elektryczny grzejnik, a na nim płytkę ceramiczną nasyoną związkim badanym lub kontrolnym /patrz przykład VIII/ w dawce 13,7 mg/płytkę /40 mg/m³/. Płytkę ogrzewa się do temperatury około 200°C, przepuszczając prąd przez około 20 minut. W miarę upływu czasu rejestruje się liczbę osobników oszołomionych dla ustalenia wartości KT₅₀ /okres czasu, po upływie którego oszołomionych zostało 50% osobników/. W 80 minut od rozpoczęcia przepuszczania prądu kubki zawierające badane owady wyjmuję się z komory i owady karmi się przynętą oraz poi wodą. Po upływie 2 dni bada się liczbę osobników martwych i żyjących dla wyznaczenia śmiertelności. Wyniki próby przedstawia tablica 4.

T a b l i c a 4

Badany związek	KT ₅₀ /minuty/	Śmiertelność / % /
1	28	100
2	41	100
3	45	100
4	58	90
5	68	87,5
7	65	92,5
/A/	80 lub ponad 80	32,5
/B/	ponad 80	47,5
/C/	ponad 80	40
/D/	80 lub ponad 80	35
/F/	ponad 80	0
/G/	ponad 80	10
/H/	ponad 80	20
/I/	ponad 80	25
/J/	80 lub ponad 80	32,5

P r ó b a 4. Na dnie komory Peet Grady o powierzchni dna 183 cm² i pojemności 6,1 m³ umieszcza się trzy polietylenowe kubki o średnicy wewnętrznej 10 cm i wysokości 8 cm. Wewnętrzne ścianki kubków pokrywa się masłem, po czym do kubków wpuszcza się po 20 dorosłych karaczanów prusaków *Blatella germanica*, w tym 10 samic i 10 samców, ze szczepu o niskiej wrażliwości na piretroidy. Pośrodku komory umieszcza się elektryczny grzejnik, a na nim płytkę ceramiczną nasyoną związkim badanym lub kontrolnym /patrz przykład VIII/ w dawce 61 mg/płytkę /10 mg/m³/. Płytkę ogrzewa się do temperatury około 200°C, przepuszczając prąd elektryczny przez 70 minut. W miarę upływu czasu rejestruje się liczbę osobników oszołomionych dla ustalenia wartości KT₅₀ /okres czasu, po upływie którego oszołomionych zostało 50% osobników/. W 80 minut od rozpoczęcia przepuszczania prądu kubki zawierające badane owady wyjmuję się z komory i owady karmi się przynętą oraz poi wodą. Po upływie 3 dni bada się liczbę osobników martwych i żyjących dla wyznaczenia śmiertelności. Wyniki próby przedstawia tablica 5.

T a b l i c a 5

Badany związek	KT ₅₀ /minuty/	Śmiertelność / % /
1	38	100
2	63	80
3	77	90
6	41	95
A	ponad 80	8
B	ponad 80	0
C	ponad 80	40
D	ponad 80	3
E	ponad 80	0

P r ó b a 5. Do polietylenowego kubka /średnica 9 cm/ o wewnętrznych ściankach pokrytych grubą warstwą wazeliny wpuszcza się dwie grupy liczące po 5 samców i 5 samic karaczana prusaka /*Blatella germanica*/, przy czym jedna grupa należy do szczepu wrażliwego na piretroidy, a druga do szczepu o niskiej wrażliwości na piretroidy. Po przykryciu kubka nylonową gazą /16 mesh/ umieszcza się je na dnie szklanego cylindra o średnicy 10 cm i wysokości 37 cm. Owady opryskuje się następnie bezpośrednio 0,1% cieczami opryskowymi /patrz przykład I/ stosując po 0,6 ml każdego preparatu zawierającego związek badany lub kontrolny. Opryskiwanie prowadzi się za pomocą opryskiwacza pracującego pod ciśnieniem $0,6 \cdot 10^5$ Pa, z wysokości szczytu cylindra. W miarę upływu czasu liczy się oszołomione owady dla ustalenia wartości KT₅₀ /dwa powtórzenia/. Wyniki próby przedstawia tablica 6.

T a b l i c a 6

Badany związek	Szczep wrażliwy KT ₅₀ /minuty/	Szczep o niskiej wrażliwości KT ₅₀ /minuty/
1	1,1	0,70
3	1,1	1,2
4	2,1	około 0,5
7	2,3	0,72
A	ponad 20	ponad 20
B	ponad 20	ponad 20
C	ponad 20	20 lub ponad 20
D	ponad 20	około 20
E	6,9	10

P r ó b a 6. Dwa polietylenowe kubki o średnicy wewnętrznej 12 cm i wysokości 10 cm, których wewnętrzną powierzchnię pokryto masłem, ustawia się w przeciwległych rogach szklanej komory o pojemności $0,34 \text{ m}^3$ /powierzchnia dna 70 cm^2 /. Do każdego z dwóch kubków uwalnia się 6 dorosłych samców karaczana amerykańskiego /*Periplaneta americana*/. Pośrodku komory umieszcza się grzejnik elektryczny, a nad nim umieszcza się ceramiczne płytki nasyczone poszczególnymi związkami badanymi lub porównawczymi /13,7 mg/płytke/. Płytki ogrzewa się do około 200°C , przepuszczając prąd elektryczny przez 70 minut. W 80 minut od rozpoczęcia przepuszczania prądu badane owady usuwa się z komory, po czym owady karmi się przynętą i poi wodą. Po upływie 3 dni bada się liczbę osobników martwych i żyjących dla wyznaczenia śmiertelności. Wyniki próby przedstawia tablica 7.

T a b l i c a 7

Badany związek	Śmiertelność / % /
1	100
2	100
3	100
5	100
6	100
/A/	33
/B/	42
/C/	50
/D/	25
/F/	0
/G/	8
/H/	8
/I/	17
/J/	25

P r ó b a 7. Na dnie polietylenowego kubka /o średnicy 5,5 cm/ umieszcza się kawałek bibuły filtracyjnej o powierzchni odpowiadającej powierzchni dna. Na bibułę nanosi się kroplami 0,7 ml wodnego roztworu /rozcieńczenie 20000, co odpowiada stężeniu substancji czynnej 5 ppm/ koncentratu do emulgowania zawierającego dany związek badany lub porównawczy. Następnie do kubka uwalnia się 10 robotników termita /Coptotermes formosanus/, po czym kubek przykrywa się. Po 4 dniach zlicza się osobniki martwe i żyjące dla oznaczenia śmiertelności /2 powtórzenia/. Wyniki prób przedstawia tablica 8.

T a b l i c a 8

Badany związek	Śmiertelność /% /
1	100
2	100
3	100
5	100
6	100
/A/	30
/B/	30
/C/	35
/D/	0
/F/	0
/G/	15
/H/	20
/I/	25
/J/	0
Brak zabiegu	0

Z przedstawionych wyników prób biologicznych wynika jednoznacznie, że związki stanowiące substancję czynną środka owadobójczego według wynalazku, to jest związki o wzorze 1, w którym n oznacza 4, 5 lub 6, są znacznie korzystniejsze od związków wymienionych w opisie patentowym St.Zjedn.Ameryki nr 3 674 874. Przede wszystkim środki według wynalazku nadają się szczególnie do zwalczania karaczanów, a zwłaszcza karaczanów odpornych na działanie piretroidów /patrz tablice 6 i 7/. Wymienione w cytowanym opisie patentowym związki zawierające prostołańcuchowe grupy C_4 i C_5 nie podstawione atomami chlorowca /związki A i B/, związki o prostołańcuchowych grupach niższych niż C_4 , podstawionych atomami chlorowca /związki C, D, F i I/ i związki o prostołańcuchowych grupach wyższych niż C_6 , podstawionych atomami chlorowca /związek J/ mają znacznie słabsze działanie owadobójcze od związków o wzorze 1, w którym n oznacza 4, 5 lub 6.

Jak wynika z tablicy 6, związki G i H są wyraźnie mniej skuteczne przeciw karaczanom prusakom niż związki 1-7, będące izomerami, chlorowco-analogami i homologami związków G i H. Jak wynika z tablic 7 i 8, związki G i H są także wyraźnie mniej skuteczne przeciw karaczanom amerykańskim i termitom niż związki 1, 2, 3, 5 i 6. Wynalazek ilustrują następujące przykłady, w których części podano wagowo.

P r z y k ł a d I. 0,2 części związku nr 1, 2 części ksylenu i 97,8 części nafty miesza się z sobą, wytwarzając olejową ciecz opryskową.

P r z y k ł a d II. 10 części jednego ze związków nr 1-7, 14 części eteru styrylowofenyłowego glikolu polietylenowego, 6 części dodecylobenzenosulfonianu wapnia i 70 części ksylenu miesza się dokładnie z sobą, wytwarzając koncentrat do emulgowania.

P r z y k ł a d III. 20 części związku nr 2, 10 części fenitrothionu /tionofosforanu 0,0-dwumetylowo-0-4-nitro-m-tolilowego/, 3 części lignosulfonianu wapnia, 2 części laurylosiarczanu sodu i 65 części syntetycznego uwodnionego dwutlenku krzemu proszkuje się dokładnie i miesza z sobą, wytwarzając proszek do zawiesin.

P r z y k ł a d IV. 1 część związku nr 1, 2 części Carbarylu /N-metylokarbaminianu 1-naftyłowego/, 87 części iłu kaolinowego i 10 części talku proszkuje się dokładnie i miesza, otrzymując pył.

P r z y k ł a d V. 5 części związku nr 1, 1 część syntetycznego uwodnionego dwutlenku krzemu, 2 części lignosulfonianu wapniowego, 30 części bentonitu i 62 części iłu kaolinowego proszkuje się dokładnie i miesza z sobą, a następnie zagniata z wodą, granuluje i suszy, otrzymując granulaty.

P r z y k ł a d VI. 0,05 części związku nr 1, 0,2 części tetramethrinu /chryzantemianu 1,2,3,4-tetrahydroftalimidoetylenowego/, 0,05 części resmethrinu /chryzantemianu 5-benzylo-3-furfuryłowego/, 7 części ksylenu i 32,7 części pozbawionej zapachu nafty miesza się z sobą, otrzymując roztwór. Roztworem napełnia się pojemnik do aerozolu i po założeniu zaworu do pojemnika wprowadza się przez ten zawór, pod ciśnieniem, 60 części propelentu /upłynniony gaz naftowy/, wytwarzając aerozol.

P r z y k ł a d VII. 0,3 g związku nr 1 i 0,3 g d-trans-chryzantemianu allethrinu /chryzantemianu 3-allilo-2-metylo-2-cyklopentenon-2-ylu-1/ rozpuszcza się w 20 ml metanolu. Stosując mieszanie, roztwór ten oraz 99,4 g nośnika zwoju przeciw komarom /mieszanina 3:5:1 proszku Tabu/ preparat roślinny z liści rośliny taba /Machilus thnbergii/ zawierający głównie d-ksylozę i 1-arabinozę/, proszku perskiego /preparat roślinny ze złocienia dalmatyńskiego/ i mączki drzewnej miesza się z sobą do uzyskania jednorodności. Po odparowaniu metanolu do pozostałości dodaje się 150 ml wody, mieszaninę dobrze się zagniata i suszy, otrzymując zwój przeciw komarom.

P r z y k ł a d VIII. 100 mg jednego ze związków nr 1-7 rozpuszcza się w odpowiedniej ilości acetonu i roztworem nasycza się porowatą ceramiczną płytkę o wymiarach 4,0 cm x 4,0 cm x 1,2 cm /grubość/, otrzymując fumigant do ogrzewania.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Środek owadobójczy zawierający substancję czynną i obojętny nośnik, korzystnie w postaci fumiganta przeciw karaczanom, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera pochodną trójchlorowcoimidazolu o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom chloru, Y oznacza atom chloru lub bromu, a n oznacza liczbę całkowitą 4.

2. Środek według zastrz.1, z n a m i e n n y t y m, że jako związek o wzorze 1 zawiera 1-/4-bromobutoksymetylo/-2,4,5- trójchloroimidazol.

3. Środek według zastrz.1, z n a m i e n n y t y m, że jako związek o wzorze 1 zawiera 1-/4-chlorobutoksymetylo/-2,4,5-trójchloroimidazol.

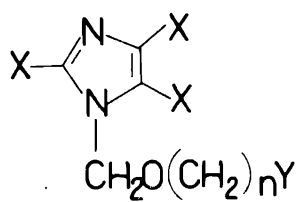
4. Środek owadobójczy zawierający substancję czynną i obojętny nośnik, korzystnie w postaci fumiganta przeciw karaczanom, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera pochodną trójchlorowcoimidazolu o ogólnym wzorze 1, w którym X i Y są jednako-
we lub różne i oznaczają atom chloru lub bromu, a n oznacza liczbę całkowitą 4 - 6, z wyjąt-
kiem przypadku, gdy X oznacza atom chloru, Y oznacza atom chloru lub bromu i n oznacza liczbę
całkowitą 4.

5. Środek według zastrz.4, z n a m i e n n y t y m, że jako związek o wzorze 1 zawiera 1-/4-bromobutoksymetylo/-2,4,5-trójbromoimidazol.

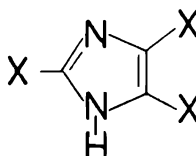
6. Środek według zastrz.4, z n a m i e n n y t y m, że jako związek o wzorze 1 zawiera 1-/4-chlorobutoksymetylo/-2,4,5-trójbromoimidazol.

7. Środek według zastrz.4, z n a m i e n n y t y m, że jako związek o wzorze 1 zawiera 1-/6-bromoheksyloksymetylo/-2,4,5-trójchloroimidazol.

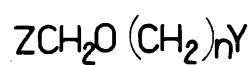
8. Środek według zastrz.4, z n a m i e n n y t y m, że jako związek o wzorze 1 zawiera 1-/6-bromoheksyloksymetylo/-2,4,5-trójbromoimidazol.



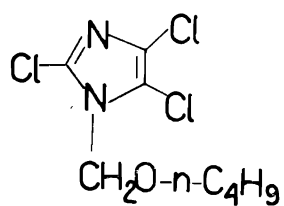
Wzór 1



Wzór 2



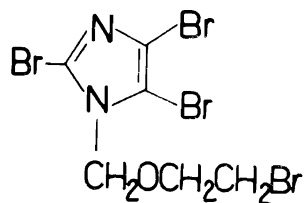
Wzór 3



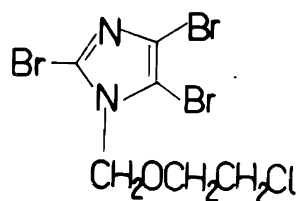
Wzór 4



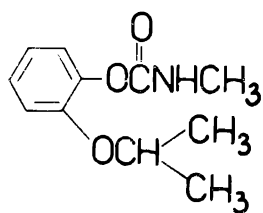
Wzór 5



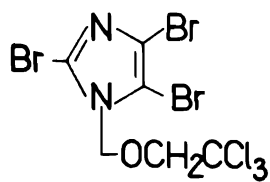
Wzór 6



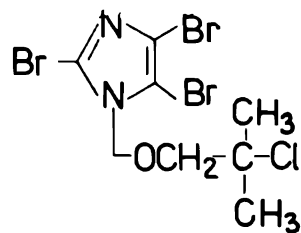
Wzór 7



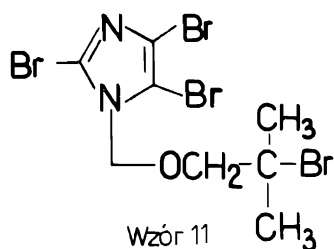
Wzór 8



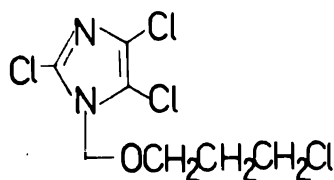
Wzór 9



Wzór 10



Wzór 11



Wzór 12



Wzór 13