



Patent dodatkowy do patentu: _____

Zgłoszono: 30. I. 1962 (P 98 173)

Pierwszeństwo: 2. II. 1961 dla zastrz. 2
Niemiecka Republika
Federalna

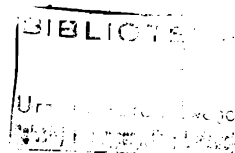
Opublikowano: 14. XII. 1964

Kl. 45 1, 9/02

MKP A 01 n

9/02

UKD



Twórca wynalazku
i
właściciel patentu Peter Schmielek, Berlin-Dahlem

Środek do zwalczania szkodników

1

Większość środków owadobójczych stosowanych jako trucizny kontaktowe wykazuje tę wadę, iż zwalczane tymi środkami owady uodporniają się na nie. Z tego powodu zachodzi konieczność stopniowego zwiększania stężenia zawartej w nich substancji czynnej, co stwarza niebezpieczeństwo dla innych zwierząt. Znanie są wprawdzie środki, przeciw którym owady nie uodporniają się, jednak są one silnie trujące dla zwierząt ciepłokrwistych, tak że można je stosować tylko w ograniczonym zakresie.

Stwierdzono, że pewne związki pochodne izoprenu, które są dla zwierząt ciepłokrwistych praktycznie nieszkodliwe, powodują zmianę normalnego przebiegu rozwoju arthropodów, na przykład owadów, raków i krabów. Powyższe związki opóźniają metamorfozę ewentualnie przepoczwarczenie, co jest przyczyną występowania indywiduów niezdolnych do życia, albo niezdolnych do rozmnażania i tym samym prowadzi pośrednio do wyniszczenia tego rodzaju zwierząt.

Przedmiotem wynalazku jest środek do zwalczania szkodników, zawierający związek o ogólnym wzorze 1, w którym podwójne wiązanie między C_{10} i C_{11} może być uwodornione, R_1 i R_2 oznaczają wodór albo niższą grupę alkilową, a R oznacza grupy $-CH_2-OH$, $-CH_2-SH$, $-CHO$, $-CH_2-CH_2-CO-CH_3$, $-CH_2-NH_2$, $-COOH$ lub jego funkcjonalne pochodne jak etery, estry, bezwodniki kwasowe, amidy kwasowe, acetale, półacetale, jak również N-alkilowane

2

produkty jak pochodne dwualkiloaminowe albo dwualkiloamidowe.

Według wynalazku jako substancje czynne korzystnie jest stosować następujące związki: farnezol, farnezał, kwas farnezenowy, eter metylowo-farnezyłowy, etylowo-farnezyłowy, butylowo-farnezyłowy i allilowo-farnezyłowy, 3,7,11-trójmetylotridekatien-2,6,10-01-1/ oraz jego eter metylowy, 10,11-dwuhydrofarnesol, octan farnezyłu, merkaptan farnezyłu, bromek farnezylo-trójetyloamoniowy, siarczek farnezyłowometyłowy, farnezyłometyloamina, farnezyłodwuzopropylaminy, a zwłaszcza farnezyłodwuetyloaminy.

Oprócz nietoksyczności dla kręgowców wymienione związki izoprenoidowe wykazują jeszcze tę zaletę, że ich rozpuszczalność może być z łatwością zmieniana. Tak na przykład przez estyfikację farnezolu kwasem fosforowym można otrzymać produkt łatwo rozpuszczalny w wodzie, a przez estyfikację kwasem octowym — produkt rozpuszczalny w tłuszczach. Można więc w zależności od przeznaczenia środka zastosować najodpowiedniejszą postać substancji czynnej. Wymienione związki można stosować w postaci emulsji, zawiesin, pyłów, roztworów albo aerozoli. Do celów specjalnych można stosować materiały, środki spożywcze, nasiona itd. nasączone albo impregnowane substancją czynną. W takich przypadkach najlepiej jest stosować pochodną nietłną substancji o wzorze 1. Nie jest również nieodzowne, aby stosowana pochodna sama

była substancją czynną. Składnik aktywny może bowiem być uwalniany z nieczynnej pochodnej przez zewnętrzne czynniki, jak na przykład wilgoć albo może on być uwolniony dopiero w organizmie zwierzęcym. Oczywiście związki według wynalazku można stosować w mieszaninie z innymi znanymi środkami do zwalczania szkodników.

Synteza niektórych związków jest znana. Poniżej podany jest sposób wytwarzania nowych związków.

Związki o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza $-\text{CH}_2\text{OH}$, a co najmniej jedna z reszt R_1 i R_2 oznacza niższą grupę alkilową, można wytwarzać, wychodząc z odpowiednio podstawionego geranylo-acetonu przez przyłączenie acetyleny, częściowe uwodornienie, chlorowcowanie z przekształceniem allilowym, przeprowadzenie w ester niższego alifatycznego kwasu karboksylowego i hydrolizę.

Związki o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę $-\text{CH}_2\text{SH}$ można wytwarzać z odpowiednich bromków przez działanie siarkowodorem w obecności środka wiążącego kwas, na przykład wodorotlenku sodowego. Etery, tioetery i aminy otrzymywać można również z odpowiednich bromków przez działanie alkoholem, tioalkoholem, amoniakiem albo pierwszorzędową lub drugorzędową aminą, przy czym w pierwszym i drugim przypadku prowadzi się reakcję w obecności środka wiążącego kwas, na przykład wodorotlenku sodowego.

Przykład I. 50 poczwerek *Tenebrio molitor* spryskano jeden raz 2 ml 10%-owego roztworu alkoholowego farnezołu. Po upływie okresu poczwarkowego rozwinęły się tylko 3 okazy dorosłych owadów, u których można było jednak zauważyć skutki zahamowania rozwoju. Z 50 poczwerek w grupie kontrolnej tylko 3 okazy nie rozwinęły się do owadów dorosłych.

Przykład II. 150 larw *Calliphora erythrocephala* żywiono 150 g mielonego mięsa, nasyczonego 15 ml 0,1% wodnej emulsji farnezołu. Tworzenie się poczwerek było prawie u wszystkich owadów silnie opóźnione w porównaniu z grupą kontrolną. Owady dorosłe były — o ile w ogóle zdołały się uwolnić z osłony poczwarkowej — w większości ułomne i z tego powodu niezdolne do kopulacji.

Przykład III. 20 larw *Galleria mellonella* w ostatnim stadium spryskiwano jeden raz 2 ml 2%-owego alkoholowego roztworu octanu farnezyli. W przeciwieństwie do nietraktowanych owadów kontrolnych, większość owadów nie tworzyła kokonów, lecz tylko luźny oprzęd stadium larwowego, co stanowi oznakę zahamowania rozwoju.

Przykład IV. 150 larw *Tenebrio molitor* żywiono 150 g otrębów pszennych zwilżonych 5 ml 1% roztworu wodnego fosforanu farnezyli. Rozwój owadów opóźnił się w porównaniu do owadów kontrolnych o kilka miesięcy.

Przykład V. 50 poczwerek *Tenebrio molitor* opryskano jeden raz 2 ml 10% roztworu farnezylo-acetonu w alkoholu etylowym. Tylko 3 poczwarki rozwinęły się do owadów dorosłych, natomiast w grupie kontrolnej wszystkie owady rozwinęły się normalnie.

Przykład VI. 150 larw w ostatnim stadium

Calliphora erythrocephala znajdujących się w zakwaszonej wodzie opryskano jeden raz 10% roztworem farnezyloaminy w alkoholu etylowym. W odróżnieniu od owadów kontrolnych opóźnione zostało przepoczwarczenie wszystkich owadów doświadczalnych. W grupie doświadczalnej przepoczwarczyło się do stadium imago, tylko 13 owadów, przy czym miały one niedorozwinięte skrzydła. Spośród 150 poczwerek kontrolnych rozwinęło się 136 owadów.

Przykład VII. W 25 ml pożywki dla 200 larw *Musca domestica* rozpuszczono 55 mg soli sodowej kwasu farnezenowego. Przepoczwarczenie było opóźnione w stosunku do grupy kontrolnej. Tylko 11% larw przekształciło się w ułomne owady dorosłe. Spośród larw kontrolnych 80% przekształciło się w owady normalne.

Przykład VIII. Po 5 g otrąb nasyconych 50 mg eteru farnezylowego stosowano jako pożywkę dla 50 larw *Tenebrio molitor* w ostatnim stadium rozwoju.

W poniższej tabeli podano dla poszczególnych eterów farnezylowych ilość owadów, które przekształciły się w poczwarkę w ciągu 12 dni i pomiędzy 12 a 50 dniem. W tabeli podano również ilość tworzących się form pośrednich pomiędzy poczwarką a larwą. Wszelkie formy pośrednie zginęły i nie rozwinęły się do owadów dojrzałych.

Larwy <i>Tenebrio molitor</i> traktowane za pomocą:	1—12 dni		12—50 dni	
	forma pośrednia	poczwarka	forma pośrednia	poczwarka
Eter farnezyloowo-metylowy	3	—	—	—
Eter farnezyloowo-etylowy	2	—	—	—
Eter farnezyloowo-butyloowy	3	1	—	—
Eter farnezyloowo-allilowy	2	—	—	—
Grupa kontrolna nietraktowana		7		27

Przykład IX. 20 g otrąb służących jako pożywka dla 150 larw *Tenebrio molitor* w ostatnim stadium rozwoju nasączono roztworem 150 mg niżej podanych amin farnezylowych. Liczby podane przy poszczególnych związkach podają stosunek ilości owadów przekształcony po 12 dniach w poczwarkę do ogólnej liczby owadów.

Larwy <i>Tenebrio molitor</i> traktowane za pomocą:	
Farnezyłodwuetyloamina	0/150
Bromek farnezylotrójetiloamoniowy	45/150
Farnezyłodwizobutyloamina	13/150
Farnezyloametyloamina	3/150
Grupa kontrolna nietraktowana:	81/150

Przykład X. 30 poczwerek *Tenebrio molitor* opryskiwano 2 ml 2% roztworu niżej podanych związków w alkoholu etylowym. Liczby podane w tabeli przy poszczególnych związkach oznaczają

stosunek ilości otrzymanych owadów dorosłych do ilości poczwarek.

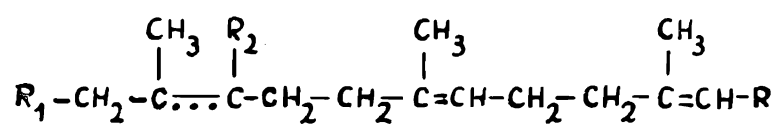
Poczwarki <i>Tenebrio molitor</i>	
traktowane za pomocą:	
10, 11-dwuhydrofarnesol	17/30
3,7,11-trójmetylo-tridecatrien-(2,6,10)-01-(1)	7/30
Farnezylomerkaptan	6/30
Siarczek farnezyloetylowy	10/30
Grupa kontrolna nietraktowana:	24/30

Przykład XI. Poczwarki *Tenebrio molitor* traktowano 10% roztworem niżej podanych związków w eterze etylenoglikolomonometylowym. W tabeli podano procent owadów, których rozwój został zahamowany.

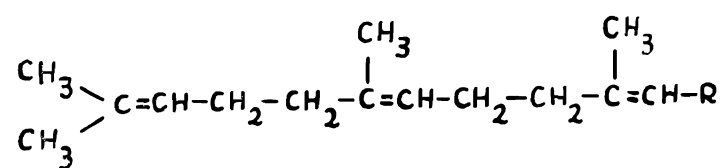
Poczwarki <i>Tenebrio molitor</i>	
traktowane za pomocą:	
10-metylofarnesylodwuetyloamina	15%
Eter dwumetyloaminoetylofarnesylowy	30%

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek do zwalczania szkodników, znamieny tym, że zawiera związek o ogólnym wzorze 1, w którym wiązanie podwójne między C_{10} i C_{11} może być uwodornione, R_1 i R_2 oznaczają wodór albo niższą grupę alkilową, a R oznacza grupy $-\text{CH}_2-\text{OH}$, $-\text{CH}_2-\text{SH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ albo $-\text{COOH}$ ewentualnie jego funkcjonalne pochodne jak etery, estry, bezwodniki kwasowe, amidy kwasowe, acetale, półacetale albo produkty N-alkilowane jak pochodne dwualkiloaminowe albo dwualkiloamidowe.
2. Środek do zwalczania szkodników według zastrz. 1, znamieny tym, że zawiera związek o ogólnym wzorze 2, w którym R oznacza grupę $-\text{CH}_2-\text{OH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ lub $-\text{COOH}$ lub jego funkcjonalną pochodną, taką jak eter, ester, bezwodnik kwasowy, amid kwasowy, acetal lub półacetal.



wzór 1



wzór 2