



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 28.III.1966 (P 113 740)

Pierwszeństwo: 30.III.1965 Szwajcaria

Opublikowano: 30.VIII.1969

Kl. 45 I, 9/12

MKP A 01 n 9/12

UKD
632.951.2:547.54

Właściciel patentu: Ciba Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

**Środek do zwalczania szkodników, zwłaszcza środek owadobójczy
i roztoczobójczy**

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do zwalczania szkodników, zwłaszcza środek owadobójczy i roztoczobójczy, który jako składnik czynny zawiera związek o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 i R_2 mogą być jednakowe lub różne i oznaczają chlorowec lub niższy rodnik alkilowy, R_3 oznacza niższy rodnik alkilowy lub niższy rodnik alkoksylowy, A R_4 oznacza atom wodoru lub niższy rodnik alkilowy, przy czym oprócz składnika czynnego środek ten zawiera co najmniej jeden z dodatków takich, jak rozpuszczalniki, rozcieńczalniki, substancje dyspergujące, zwilżające, zwiększające przyczepność, a także inne środki do zwalczania szkodników.

Szczególnie cenny jest środek według wynalazku, który jako składnik czynny zawiera związek o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 i R_2 oznaczają chlor, brom lub metyl, zaś A oznacza wodór lub resztę metylową. Z tej grupy związków szczególną aktywnością wyróżniają się związki o wzorze 3 i 4.

Środki według wynalazku szczególnie skutecznie zwalczają roztocza, przy czym należy podkreślić ich skuteczność we wszystkich stadiach rozwoju roztoczy, również i w stadium jaj. Środki te nie tylko skutecznie zwalczają szkodliwe owady i roztocza, lecz także mięczaki, nicienie i mikroorganizmy, na przykład grzyby oraz chwasty. Należy też zaznaczyć, że ostatni z wymienionych zwią-

2

ków jest skuteczny przy zwalczaniu prodenii, na przykład w stadium jajowym.

Środki według wynalazku wytwarza się sposobami, które jako takie są znane. Równania reakcji stanowiących podstawę tych sposobów przedstawiają schematy 1, 2, 3 i 4 przy czym w schematach tych R_1 , R_2 , R_3 i R_4 mają wyżej podane znaczenie, X — oznacza grupę reaktywną, na przykład grupę aminową tioalkilową, alkoksy, fenoksy lub chlorowec. Reakcja według schematu 4 daje związek o wzorze 1, a którym R_4 oznacza atom wodoru.

Środki według wynalazku mogą być stosowane pod różnymi postaciami. Do wytwarzania roztworów związku o wzorze 1, dających się bezpośrednio rozpylać, można na przykład stosować frakcje olejów mineralnych o temperaturze wrzenia wysokiej do średniej, korzystnie wyższej niż 100°C , jak olej dieslowy, nafta, oleje ze smoły węglowej i oleje pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego oraz węglowodory, jak alkilowane naftaleny, czterowodoronaftalen, ewentualnie z dodatkiem mieszaniny ksylenów, cykloheksanoli, ketonów, chlorowanych węglowodorów jak trój- i czterochloroetan, trójchloroetylen lub trój- i czterochlorobenzen.

Środki te mogą też być stosowane jako preparaty wodne, na przykład jako stężone emulsje, pasty lub proszki dające się zwilżać. Jako środki emulgujące, lub dyspergujące można tu stosować na przykład produkty niejonowe, jak produkty

kondensacji alifatycznych alkoholi, amin lub kwasów karbokrylowych o długim łańcuchu węglowym, mającym około 10—20 atomów węgla, z tlenkiem etylenu, na przykład produkt kondensacji alkoholu oktadecylowego i 25—30 moli tlenu etylenu lub produkt kondensacji kwasów tłuszczowych z oleju sojowego z 30 molami tlenu etylenu, względnie produkt kondensacji oleiloaminy i 15 moli tlenu etylenu, czy też produkt kondensacji dodecylomerkaptanu z 12 molami tlenu etylenu.

Jako środki emulgujące czynne anionowo mogą być tu stosowane na przykład takie, jak sól sodowa estru kwasu siarkowego i alkoholu dodecyłowego, sól sodowa kwasu dodecylobenzenosulfonowego, sól potasowa lub trójetanolooaminowa kwasu olejowego lub abietynowego względnie mieszaniny tych kwasów albo sól sodowa jednego z kwasów naftosulfonowych. Jako czynne kationowo środki dyspergujące wchodzi w grę czwartorzędowe związki amoniowe, jak bromek cetylopirydyniowy lub chlorek dwuoksyetylobenzylododecyloamoniowy.

Do wytwarzania środków w postaci proszków do rozpylania lub rozsiewania jako stałe nośniki można stosować talk, kaolin, bentonit, węgiel wapniowy, fosforan wapniowy, a także węgiel, mąkę korkową, mąkę drzewną i inne materiały pochodzenia roślinnego. Bardzo celowe jest wytwarzanie preparatów w postaci granulek. Do wszystkich tych odmian środków według wynalazku można stosować znane dodatki substancji ułatwiających rozdrabnianie, polepszających przyczepność, zwiększających odporność na działanie opadów atmosferycznych lub zwiększających zdolność wnikania. Jako takie dodatki należy wymienić kwasy tłuszczowe, żywice, klej, kazeinę lub alginiany. Środki według wynalazku mogą być stosowane same lub wraz ze znanymi środkami do zwalczania szkodników, zwłaszcza ze środkami owadobójczymi, roztoczbójczymi, nicienibójczymi, bakteriobójczymi, grzybobójczymi względnie selektywnymi środkami chwastobójczymi.

Poniżej podano przykłady sposobów wytwarzania substancji czynnej środka według wynalazku, oraz badania działania szkodnikobójczego tego środka.

Przykład I. a) N-4-chloro-2-metylofenylo-N', N'-dwumetylotiomocznik, 110 g izotiocyanianu 4-chloro-2-metylofenylo rozpuszcza się w 300 ml acetonitrylu i traktuje 75 ml 40 procentowego roztworu wodnego dwumetyloaminy. Roztwór ogrzewa się i po 30 minutach dodaje 1 litr wody, wytrącając produkt. Otrzymuje się 131 g produktu o temperaturze topnienia 173—175°C.

b) N-4-chloro-2-metylofenylo-N'-metylotiomocznik, 111,8 g 4-chloro-2-metyloaniliny rozpuszcza się w 250 ml alkoholu, dodaje 57,6 g izotiocyanianu metylu i ogrzewa w ciągu 90 minut pod chłodnicą zwrotną. Po dodaniu 1 litra zimnej wody wytrąca się produkt w postaci białych kryształów. Otrzymuje się 108 g produktu o temperaturze topnienia 143,5—144,5°C.

Inne N-4-chloro-2-metylofenylo-tiomoczniki otrzymuje się jeżeli zamiast stosowanej wyżej dwumetyloaminy stosuje się etyloaminę, n-propyloaminę, izopropyloaminę, n-butyloaminę lub izobutyloaminę — względnie II rzędową butyloaminę, metyloetyloaminę, metylopropyloaminę, dwupropyloaminę lub dwubutyloaminę.

c) W sposób analogiczny do opisanego wyżej w przykładzie Ia otrzymuje się związki o wzorach 5—12. W każdym z tych przypadków wychodzi się z odpowiedniej mono- lub dwumetyloaminy i odpowiedniego fenylizotiocyanianu. Poniżej podano temperatury topnienia związków o wzorach 5—12.

Związek o wzorze 5 topi się w temperaturze 164,5—166°C

Związek o wzorze 6 topi się w temperaturze 150—151°C

Związek o wzorze 7 topi się w temperaturze 158—160°C

Związek o wzorze 8 topi się w temperaturze 161—163°C

Związek o wzorze 9 topi się w temperaturze 128°C

Związek o wzorze 10 topi się w temperaturze 175—177°C

Związek o wzorze 11 topi się w temperaturze 133—135°C

Związek o wzorze 12 topi się w temperaturze 135—136°C

d) Związek o wzorze 13 otrzymuje się również jak opisano w przykładzie Ia, lecz wychodząc z O,N-dwumetylohydroksyloaminy i izotiocyanianu 4-chloro-2-metylofenylo.

Przykład II. 8 g substancji wytworzonej w sposób opisany w przykładzie Ia miesza się z 8 g mieszaniny składającej się z 400 części drobno zmielonego dwutlenku krzemu, dostępnego na rynku pod nazwą „HISIL” oraz 500 części kaolinu, 70 g produktu kondensacji 1 mola p-oktylofenolu i 6—10 części tlenu etylenu i 30 g środka zwilżającego, będącego solą sodową kwasu heptadecenylobenzimidazolosulfonowego. Mieszaninę tę miele się w młynie palcowym, uzyskując 50 procentowy proszek do natryskiwania, tworzący z wodą zawiesinę o dowolnym stopniu rozcieńczenia.

Przykład III. a) Działanie jajobójcze. Rośliny fasoli karłowej w stadium dwóch liści zakażono dorosłymi osobnikami żeńskimi przedziorka (*Triptonychus telarius*), przenosząc je za pomocą pneumatycznego kolektora. Po 24 godzinach osobniki żeńskie zdmuchnięto z liści delikatnie strumieniem CO₂. Pozostałe na liściach jaja 1—24-rogodzinne spryskiwano wodnym preparatem o różnych stężeniach, otrzymanym przez rozcieńczanie składnika czynnego, otrzymanego w sposób opisany w przykładzie II. Spryskiwanie prowadzono po 24 i po 48 godzinach, za pomocą urządzenia dającego bardzo duże rozpylenie. Przez obliczenie ilości żywych larw i martwych jaj uzyskuje się wyniki zatrucia w procentach. Wyniki są podane w poniższej tabelicy.

Tablica

Stężenie w procentach	Po 24 godzinach			Po 48 godzinach		
	larwy	jaja	zatrucie w %	larwy	jaja	zatrucie w %
0,01	0	50	100	1	106	99
0,005	2	98	98	4	89	96
0,0025	0	50	100	2	78	98

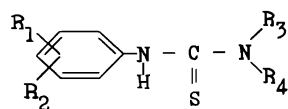
b) Działanie roztoczobójcze. Rośliny fasoli karłowej w stadium dwóch liści, zarażone przedziorkowcem (*Tetranychus telarius*) we wszystkich stadiach ruchliwych, opryskiwano preparatem, sporządzonym przez rozcieńczenie wodą środka otrzymanego w sposób opisany w przykładzie II. Skuteczność preparatu ustalono przez obliczenie żywych i martwych osobników po upływie 7 dni. Wartości zatrucia w procentach wynosiły

stężenie	jaja	larwy	osobniki dorosłe
0,08	100	100	95

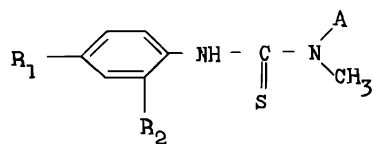
Dobre wyniki w warunkach opisanych w przykładzie IIIa i IIIb uzyskano również z takimi preparatami, które zamiast związku wymienionego w przykładzie Ia zawierały związki wymienione w przykładach Ib i Id.

Zastrzeżenia patentowe

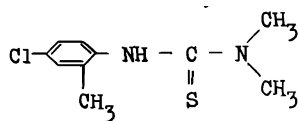
1. Środek do zwalczania szkodników, zwłaszcza środek owadobójczy i roztoczobójczy, **znamienny tym**, że jako składnik czynny zawiera związek o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 i R_2 są jednakowe lub różne i oznaczają chlorowiec lub niższy rodnik alkilowy, R_3 oznacza niższy rodnik alkilowy lub niższy rodnik alkoksylowy, a R_4 oznacza wodór lub niższy rodnik alkilowy, przy czym oprócz czynnego składnika środek ten zawiera co najmniej jeden z dodatków takich, jak rozpuszczalniki, rozcieńczalniki, substancje dyspergujące, zwilżające, zwiększające przyczepność oraz inne środki do zwalczania szkodników.
2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składnik czynny zawiera związek o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 i R_2 oznaczają chlor, brom lub metyl, zaś A oznacza wodór lub resztę metylową.
3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składnik czynny zawiera związek o wzorze 3.
4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składnik czynny zawiera związek o wzorze 4.



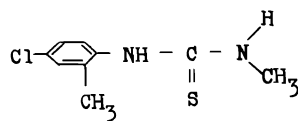
WZÓR 1



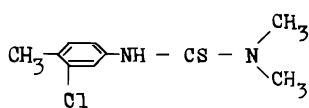
WZÓR 2



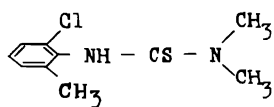
WZÓR 3



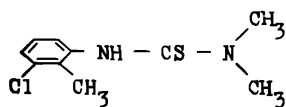
WZÓR 4



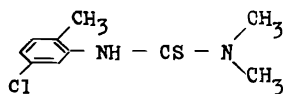
WZÓR 5



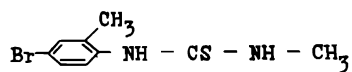
WZÓR 6



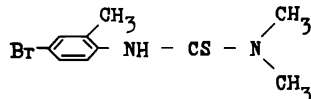
WZÓR 7



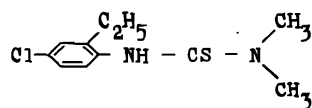
WZÓR 8



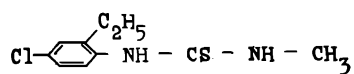
WZÓR 9



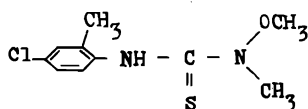
WZÓR 10



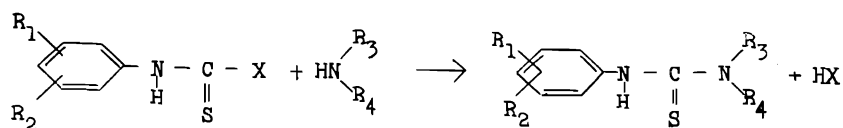
WZÓR 11



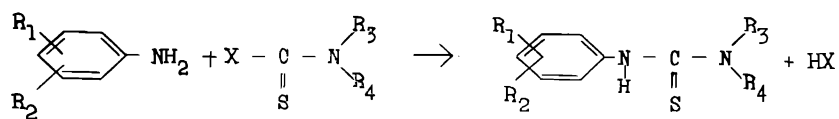
WZÓR 12



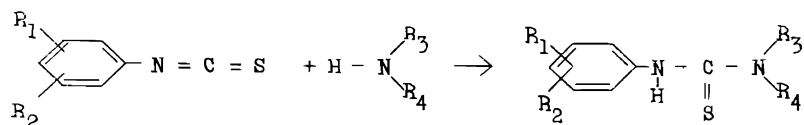
WZÓR 13



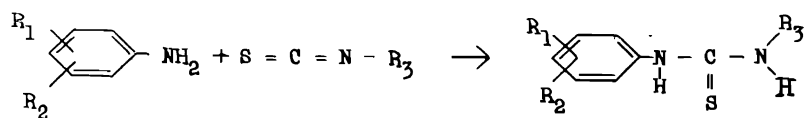
Schemat 1



Schemat 2



Schemat 3



Schemat 4