

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 12.VI.1967 (P 121 101)

Pierwszeństwo: 22.VI.1966 Szwajcaria

Opublikowano: 10.VII.1971

Kl. 45 1, 9/18

MKP A 01 n, 9/18

UKD 632.951.2:547.54

Właściciel patentu: Ciba Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Środek do zwalczania roztoczy i mięczaków

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do zwalczania roztoczy i mięczaków, który jako substancję aktywną zawiera co najmniej jeden związek o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza nasycony, albo nienasycony, ewentualnie podstawiony rodnik alifatyczny lub cykloalifatyczny, jak również podstawiony rodnik aryloalifatyczny, albo aromatyczny mono- lub policykliczny, jak też ewentualnie zawiera jeden lub więcej z poniżej wymienionych dodatków, takich jak rozcieńczalniki, rozpuszczalniki, środki dyspergujące, zwilżające, zwiększające przyczepność, nawozy, nośniki oraz inne znane środki do zwalczania roztoczy i ślimaków.

Jak już wspomniano, rodnik R może być rodnikiem alifatycznym w postaci nasyconej, albo nienasyconej, to znaczy, może posiadać jedno lub więcej podwójnych jak i potrójnych wiązań, może być również podstawiony, np. atomami chlorowca, grupami cyjanowymi, izocyjanowymi, hydroksylowymi, alkoksylowymi, alkilolio, oraz podstawionymi grupami aminowymi, jak acyloaminową lub dwualkiloaminową, lub też grupami aminowymi, które stanowią część składową pierścienia heterocyklicznego, jak pirodynową, piperydynową, morfolinową, tiomorfolinową, N-alkilopiperazynową, homopiperazynową i innymi.

W przypadku gdy rodnik R jest aryloalifatyczny, albo aromatyczny, wówczas może on być mono-, albo policykliczny, np. może być rodnikiem

2

fenylowym, naftylowym, fenantrylowym, dwufenylowym, eteru dwufenylowego, albo siarczku dwufenylowego. Do rodników aromatycznych zaliczają się również rodniki heterocykliczne, takie jak pirydynowy, tiofenowy, chinolilowy i tym podobne. Wszystkie wymienione rodniki mogą być niepodstawione, albo podstawione na przykład przez atomy chlorowców, dalej przez rodniki alkilowe, alkoksylowe, alkilolio, hydroksylowe, acyloksylowe, acyloaminowe, dwualkiloaminowe, tio, acylolio i ewentualnie podstawione przez grupy takie jak trójfluorometylowa, nitrowa, cyjanowa, izocyjanowa, karboksylowa, alkilokarboksylowa, grupa o wzorze 2 lub 3, przy czym podstawniki A i A' w tych wzorach oznaczają atomy wodoru, lub rodniki alkilowe.

Wymienione rodniki, jak alkilowy, alkoksylowy, alkilolio, albo acyloowy, mają najwyżej osiemnaście atomów węgla. Jak wynika z literatury znane jest biocydowe działanie różnych izocyjanianów.

Aktywność nicieniobójcza, jaką wykazują izotiocyjaniany etylowe, butylowe, fenyłowe, orto-toluenowe, para-toluenowe i para-hydroksyfenylowe opisał Smedley w roku 1939. (J. Helminthol. 17, 31—38, 1939). Według niemieckiego opisu patentowego nr. 1032968 i opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr. 3113908 stosuje się w tym celu również izocyjanian metylu. Znana jest również jego aktywność grzybobójcza i chwastobójcza. (Plant Disease Repr. 45, 54—57, 1961).

Z kanadyjskiego opisu patentowego nr 579233 wynika, że izotiocyaniany para-chlorobenzylu wykazuje aktywność bakterioostatyczną. W japońskim opisie patentowym nr 200(60) jest wzmianka o działaniu nicienioobójczym izocyjanianu para-chlorobenzylu. Jest to związek, który wykazuje wyjątkowo silną aktywność w stosunku do jajeczek glist.

Według holenderskiego opisu patentowego nr 6512047 izotiocyaniany beta-chloroetylu i para-chlorobenzylu wykazują działanie grzybo- i chwastobójcze. W niemieckich opisach patentowych nr 1192189 i 1167331 opisano działanie nicienio- i grzybobójcze izotiocyanianów alifatycznych, cykloalifatycznych i aromatycznych.

Liczne publikacje na temat izotiocyanianów są wynikiem szczegółowych badań, przeprowadzonych nad biocydowymi właściwościami tej grupy związków. Obecnie nieśpodziewanie stwierdzono, że związki o wzorze ogólnym 1 wykazują silne i długotrwałe działanie roztopco- i nicienioobójcze.

Te nowe środki zależnie od celu stosuje się w różnych postaciach użytkowych, np. jako zasypka, jako aerozole, środki rozpylające, proszki zawieszinowe, ziarenka, pastylki i inne.

Do sporządzania nadających się do bezpośredniego rozpryskiwania roztworów związków o ogólnym wzorze 1 znajdują zastosowanie frakcje ropy naftowej, wrzące w temperaturach wysokich i średnich, np. olej do silników wysokoprężnych, albo nafta, olej z smoły węglowej oraz oleje pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, ponadto węglowodory, jak alkilowany naftalen, czterohydronaftalen, ewentualnie mieszaniny ksylenów, cykloheksanole, ketony, chlorowane węglowodory, jak trójchloroetan i czterochloroetan, trójchloroetylen, albo trój- jak i czterochlorobenzeny. Najbardziej przydatnymi są rozpuszczalniki organiczne o temperaturach wrzenia powyżej 100°C.

Wodne formy użytkowe preparatów przyrządza się przede wszystkim z koncentratów emulsyjnych, past lub też zwilżalnych proszków przez dodatek wody. Jako emulgatory i dyspergatory znajdują zastosowanie środki niejonowe, takie jak produkt kondensacji z tlenkiem etylenu alifatycznych alkoholi, amin albo kwasów karboksylowych posiadających rodnik węglowodorowy o łańcuchu zawierającym 10—20 atomów węgla, np. produkt kondensacji alkoholu okta-decyłowego i 25—30 moli tlenu etylenu, względnie produkt kondensacji kwasów sojowych i 30 moli tlenu etylenu lub produkt kondensacji technicznej aminy oleilowej i 15 moli tlenu etylenu, albo produkt kondensacji merkaptanu dodecyłowego i 12 moli tlenu etylenu.

Pośród stosowanych emulgatorów anionowych, należy wymienić sól sodową estru dodecylobenzenosulfonowego, sól sodową kwasu dodecylobenzenosulfonowego, sól potasową względnie trójetanolaminową kwasu oleinowego, albo kwasu abietynowego, lub mieszaniny tych kwasów oraz sól sodową sulfokwasów naftenowych. Jako dyspergatory kationowo-czynne znajdują zastosowanie czwartorzędowe związki amoniowe, na przykład bromek cetylopirydyniowy, albo chlorek dwuoksyetylobenzylododecyloamoniowy.

Przy sporządzaniu pyłowych, gotowych preparatów do posypywania i rozpylania stosuje się jako stałe nośniki: talk, kaolin, bentonit, węgiel wapnia, fosforan wapnia, również węgiel, mączkę korkową, mączkę drzewną i inne materiały pochodzenia roślinnego. Preparaty w postaci granulatu są również bardzo korzystne. Różne formy użytkowe preparatów przyrządza się według powszechnie stosowanych sposobów, wraz z dodatkiem substancji, mających za zadanie polepszenie rozdziału cząstek, lub innych właściwości, takich jak przyczepność, odporność na deszcz lub zdolność przenikania. Substancje wykazujące wymienione właściwości są to kwasy tłuszczowe, żywice, klej, kaazeina albo alginiany.

Środek według wynalazku znajduje zastosowanie zarówno sam jak i w połączeniu z innymi środkami stosowanymi do zwalczania szkodników, a zwłaszcza ze środkami do zwalczania roztopcy i ślimaków. Substancję czynną o wzorze ogólnym 1 wytwarza się według sposobów powszechnie stosowanych przy wytwarzaniu izotiocyanianów.

Taką powszechnie przyjętą metodą jest np. reakcja aminy z tiofosgenem w rozpuszczalniku organicznym, albo w układzie dwufazowym, wodno-organicznym i następnie destylacja uzyskanego oleju gorczycznego. Liczne izotiocyaniany otrzymuje się na drodze addycji kwasu rodanowodorowego do związków, które zawierają aktywowane wiązania podwójne.

Przykład I. Izotiocyanian 3,5-dwutrojf luorometylofenylu. Do mechanicznie mieszanej mieszaniny o składzie 600 ml chlorku metylenu, 1,2 l wody i 245 g tiofosganu, mechanicznie wymieszanej, wkrapla się w przeciągu trzech godzin, w temperaturze pokojowej, roztwór składający się z 456 g 3,5 dwutrojf luorometyloaniliny i 600 ml chlorku metylenu. Po zakończeniu wkraplania miesza się dalej w czasie około 5 godzin, po czym oddziela warstwę organiczną i przemywa do odczynu obojętnego.

Po wysuszeniu roztworu nad siarczanem sodu, zagęszcza się i pozostałość oddestylowuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Wydajność wynosi 501,5 g. Temperatura wrzenia 94—95° (19 mm) związek nr 1).

W tablicy 1 podano spis olejków gorczycznych, które można wytwarzać według tego sposobu. Inne sposoby wytwarzania olejków gorczycznych można znaleźć w Houben-Weyl, Bc IX, strona 867—884.

Tablica 1

Związek nr	Rodnik R	Temp. wrzenia w °/mmHg	Temp. topnienia
2	fenyl —	93—94°/11	
3	3-metylofenyl —	111°/13	
4	2-metylofenyl —	105—107°/10	
5	4-metylofenyl —	114°/15	
6	2-chlorofenyl —	121°/14	
7	3-chlorofenyl —	118—20°/13	
8	4-chlorofenyl —	119°/10	
9	2-metoksyfenyl —	129°/11	

Związek nr	Rodnik R	Temp. wrzenia w °/mmHg	Temp. topnienia
10	3-metoksyfenyl —	128—129°/10	
11	4-metoksyfenyl —	129°/8	
12	2,4-dwuchlorofenyl —	147°/14	
13	3,4-dwuchlorofenyl —	148°/12	
14	2,5-dwuchlorofenyl —	140°/12	
15	4-metoksy-3-chloro-fenyl —	170°/13	
16	4-butoksyfenyl —	177°/14	
17	4-butylofenyl —	165°/17	
18	3-chloro-4-metylo-fenyl —	136°/14	
19	2,4,5-trójklorofenyl —	172°/14	
20	2-chloro-6-metylofenyl	135°/10	
21	3-chloro-2-metylofenyl	134°/11	
22	4-etoksyfenyl —	146°/19	
23	2-etoksyfenyl —	133°/10	
24	4-bromofenyl —	140°/13	
25	4-chloro-3-trójfluoro-metylofenyl	115°/12	
26	3,4-dwuchloro-6-metylofenyl	98°/0,05	
27	2-chloro-5-trójfluoro-metylofenyl	114°/10	
28	5-chloro-2-metylofenyl	123°/8	
29	4-(p-chlorofenoksy)-fenyl —	153°/0,2	
30	4-fenoksyfenyl —	143°/0,2	
31	4-chloro-2-metylofenyl	136°/13	
32	3,4-dwumetylofenyl —	124°—127°/9	
33	2,5-dwumetylofenyl —	126°/10	
34	4-dwumetyloaminofenyl —		69—71°
35	alfa-naftyl —	100°/0,2	
36	4-nitrofenyl —		111—113°
37	3-nitrofenyl —		61—63°
38	4-metoksy-2-nitrofenyl		95—96°
39	4-metylo-2-nitrofenyl		66—67°
40	3-sulfonamidofenyl —		146—149°
41	3-trójfluorometylofenyl	87—89°/11	
42	2-chloro-4-nitrofenyl —		82—83°
43	metyl —	118—120°	
44	metoksymetyl —	35—36°/11	
45	etyl —	130—132°	
46	allil —	150—151°	
47	2,6-dwuchlorofenyl —		42—43°

Podane w tablicy 2 olejki gorczyczne otrzymuje się na drodze addycji kwasu rodanowodorowego do aktywnego, podwójnego wiązania.

Tablica 2

Związek	Temperatura wrzenia	Związek nr
addukt do		
1-2-dwuhydropiranu	82°/13 mmHg	48
dwucykloheptadienu	105—106°/13 mmHg	49
dwucyklopentadienu	108°/0,05 mmHg	50
chlorobornylenu	87°/0,05 mm Hg	51
cyjanobornylenu	125°/0,15 mmHg	52

Jako olejki gorczyczne wymienia się dalsze związki, izotiocyjanian, butylu, propylu, oktylu, dodecylu, dalej olejek benzylogorczyczny, 2-, 3-, i 4-chlorowcobenzylogorczyczny, 2, 3-, i 4-chlorowcobenzylu, 3,4-, 2,4-, 2,5- i 2,3-dwuchlorowcobenzylogorczyczny, olejki alfa-, i beta-feniloetylogorczyczne, pięcioklorobenzylogorczyczne oraz 1- i 2-naftylometylogorczyczne, fenylobenzylogorczyczne, 4-nitrobenzylogorczyczne, 4-etoksybenzylogorczyczne, dwuizotiocyjanian para-fenylenu, olejek czterometrylenodwugorczyczny (1,4), heksametylenodwugorczyczny (1,6), 3-dwuetyloaminopropyllogorczyczny, 3-dwuetyloaminopropyllogorczyczny, 3,3-dwumetyloaminopropyllogorczyczny, meta- albo para-oksyfenylogorczyczny, 2-, 3- i 4-karboksyfenylogorczyczny i tak dalej.

Przykład II. W celu przeprowadzenia badań aktywności biologicznej w odniesieniu do ślimaków (*Australorbis glabratus*) rozpuszcza się jeden gram substancji aktywnej i jeden gram emulgatora (sulfonianu alkiloarylowego) w acetonie, następnie dopełnia się acetonem do objętości 10 cm³. Roztwory o odpowiednich do badań stężeniach przyrządza się przez rozcieńczenie wodą roztworu podstawowego, przygotowanego według sposobu, opisanego powyżej.

Przykład III. Badanie aktywności biologicznej w odniesieniu do ślimaków. W celu oznaczenia LD₁₀₀, określanej jako LC₁₀₀, w każdym z badanych roztworów umieszcza się po 5 ślimaków (*Australorbis glabratus*). Po 24 godzinnej ekspozycji ślimaki przenosi się do czystej wody i po upływie 48 godzin określa aktywność biologiczną oznaczoną jako LC₁₀₀. Badania powtarza się dwukrotnie w temperaturze 21—23°C.

Badania aktywności w odniesieniu do kleszczy (*Rhipicephalus bursa*). Przygotowuje się jak wyżej roztwory o różnym stężeniu substancji aktywnej i w każdym roztworze zanurza się na krótki okres czasu po 10 kleszczy. Aktywność biologiczną (określoną jako 2 LC₁₀₀) oznacza się po dwóch tygodniach. Badania powtarza się dwukrotnie w temperaturze 21—23°C.

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano następujące wartości (LC₁₀₀ w ppm) dla substancji czynnej o wzorze ogólnym 1 i rodniku podanym w tablicy 3.

Tablica 3

Związek nr	Rodnik R	R. Bursa	B. mi-kropus	D. gallinae	Ślimaki
53	wzór 4 temperatura wrzenia 148°/20 mmHg	10			1
5	wzór 5	10	10	10	3
12	wzór 6	100	1	10	3
14	wzór 7	100	1	10	3
13	wzór 8	100	1	100	0,75
25	wzór 9	100	10	1-10	1,5

Związek nr	Rodnik R	R. Bursa	B. mi-kroplus	D. galli-nae	Ślimaki
28	wzór 10	100	10	10	5
31	wzór 11	100	10	10	1
15	wzór 12	100	10	10	—
8	wzór 13	100	10	10	0,75
32	wzór 14	100	10	10	—
43	wzór 15	100	10	10	—
9	wzór 16	100	10	10	3
22	wzór 17	100	10	10-100	1,5
24	wzór 18	100	10	10-100	1,5
27	wzór 20	100	10	10-100	—
51	wzór 20	100	10	10-100	—
54	Temperatura wrzenia 135°/10 mmHg wzór 21	100	10	10-100	3
55	wzór 22 temperatura wrzenia 116°/15 mmHg	100	10	10-100	—
56	wzór 23 temperatura wrzenia 134°/16 mmHg	100	10	10-100	—
23	wzór 24	100	10	100	3
57	wzór 25 temperatura topnienia 50—51°	100	10	100	3
17	wzór 26	100	10	100	3
21	wzór 27	100	10	100	1,5
50	wzór 28	100	10	100	3
33	wzór 29	100	10	100	3
11	wzór 30	100	10	100	1,5
35	wzór 31	100	10	100	1,5
36	wzór 32	100	10	100	3
19	wzór 33	100	10	100	3
58	wzór 34 temperatura wrzenia 151°/16 mmHg	100	10	100	—

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek do zwalczania roztoczy i mięczaków, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera co najmniej jeden związek o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza nasycony, albo nienasycony ewentualnie podstawiony rodnik alifatyczny, lub cykloalifatyczny, albo ewentualnie podstawiony rodnik aryloalifatyczny, albo aromatyczny mono- lub policykliczny, jak również ewentualnie jeden albo więcej dodatków, takich jak środki rozcieńczające, rozpuszczające, dyspergujące, zwilżające, zwiększające przyczepność, nawozy, nośniki oraz inne znane środki do zwalczania roztoczy i/lub ślimaków.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 35.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 36.

5 4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 37.

5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 38.

10 6. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 39.

15 7. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 40.

8. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 41.

20 9. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 42.

25 10. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 43.

11. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 44.

30 12. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 45.

13. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 46.

35 14. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 47.

40 15. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 48.

45 16. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 49.

17. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 50.

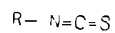
50 18. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 51.

55 19. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 52.

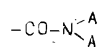
20. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 53.

60 21. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 54.

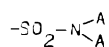
65 22. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 55.



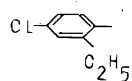
Wzór 1



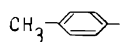
Wzór 2



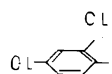
Wzór 3



Wzór 4



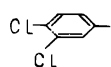
Wzór 5



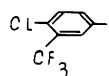
Wzór 6



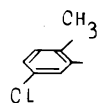
Wzór 7



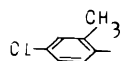
Wzór 8



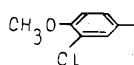
Wzór 9



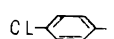
Wzór 10



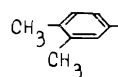
Wzór 11



Wzór 12



Wzór 13



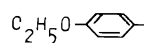
Wzór 14



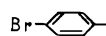
Wzór 15



Wzór 16



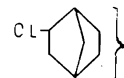
Wzór 17



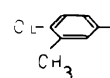
Wzór 18



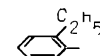
Wzór 19



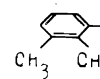
Wzór 20



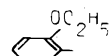
Wzór 21



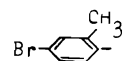
Wzór 22



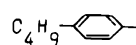
Wzór 23



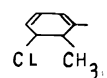
Wzór 24



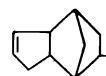
Wzór 25



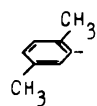
Wzór 26



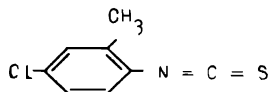
Wzór 27



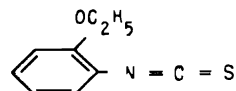
Wzór 28



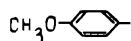
Wzór 29



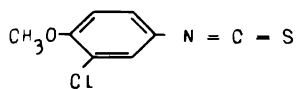
Wzór 38



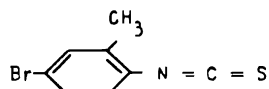
Wzór 47



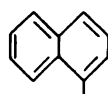
Wzór 30



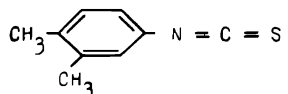
Wzór 39



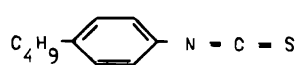
Wzór 48



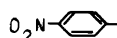
Wzór 31



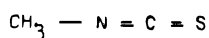
Wzór 40



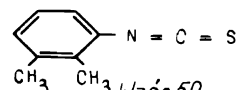
Wzór 49



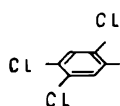
Wzór 32



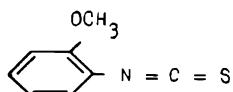
Wzór 41



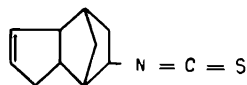
Wzór 50



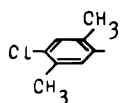
Wzór 33



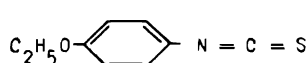
Wzór 42



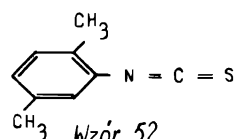
Wzór 51



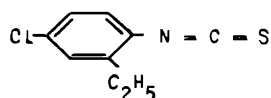
Wzór 34



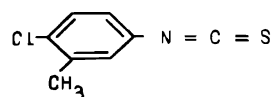
Wzór 43



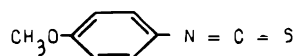
Wzór 52



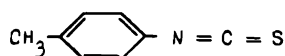
Wzór 35



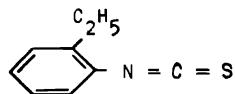
Wzór 44



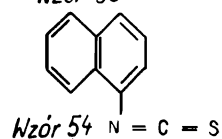
Wzór 53



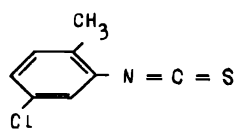
Wzór 36



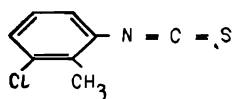
Wzór 45



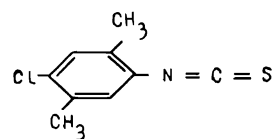
Wzór 54



Wzór 37



Wzór 46



Wzór 55