

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr. 40927

J. R. Geigy A. G.
Bazyleja, Szwajcaria

Kl. ~~45.1~~ 3/01

45 l 9/02

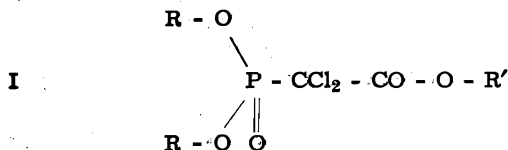
Środek do tępienia szkodników

Patent trwa od dnia 13 lipca 1954 r.

Pierwszeństwo: 14 lipca 1953 r. dla zastrz. 1;

21 maja 1954 r. dla zastrz. 2 (Szwajcaria).

Wynalazek dotyczy nowych środków do tępienia szkodników. Stwierdzono, że związkami o silnym działaniu owadobójczym i rozrodczobójczym są alifatyczne estry kwasu dwualkoksyfosforylodwuchlorooctowego o ogólnym wzorze:



w którym R oznacza niższą resztę alkilową, a R' — resztę alkilową lub alkenylową, której łańcuch ewentualnie może być przerwany przez - O - lub przez grupy - O - CO - lub - CO - O - albo za pomocą - O - zamknięty w pierścień. W ilościach zwykle stosowanych do celów owadobójczych są one mniej trujące od owadobójczo działających estrów kwasu fosforowego, jak na przykład tiofosforanu p - nitrofenyldwuetylowego i dlatego nadają się doskonale jako substancje czynne do środków do tępienia szkodników.

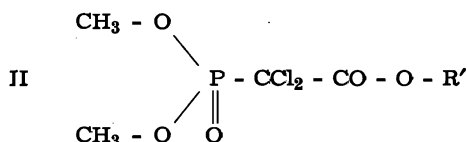
Zwłaszcza znamienne jest u tych związków szybkie rozpoczęcie ich działania, podobne do działania pyretryny, przy czym potrzebne do tego celu ilości substancji czynnej są częściowo jesz-

cze mniejsze aniżeli przy użyciu pyretryny. Oprócz bardzo szybkiego działania po zetknięciu z owadami i roztoczami (działanie kontaktowe), te spośród wymienionych związków, w których reszta R' zawiera niewielką liczbę atomów węgla, wywierają również (w fazie gazowej) silne działanie trujące. Powłoki owadobójcze wytwarzane wyłącznie z tych związków, jako substancji czynnych tracą dość szybko swoją skuteczność działania. Niższe człony nowych substancji czynnych, zwłaszcza ze względu na resztę R', nadają się dlatego specjalnie do zastosowania w takim przypadku, w którym konieczne jest szybkie unieszkodliwienie owadów lub roztoczy, a niepotrzebne jest dłużej trwające zabezpieczenie traktowanego obiektu przed opanowaniem przez owady, lub wtedy gdy niepożądane jest dłuższe pozostawianie substancji czynnej ze względu na związane z tym niebezpieczeństwo dla człowieka i zwierząt domowych.

Bardzo korzystne jest także stosowanie wymienionych substancji czynnych w połączeniu z substancjami czynnymi wolniej lecz dłużej działającymi, do którego to celu można stosować w ilościach bardzo niewielkich, praktycznie nietrują-

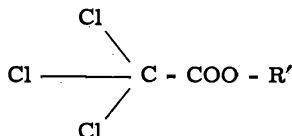
cych, wspomniane estry kwasu dwualkoksyforylodwuchlorooctowego.

2 grupy, związków stosowanych według wynalazku jako substancje czynne, szczególnie ważne są estry kwasu dwumetoksyforylodwuchlorooctowego o ogólnym wzorze:



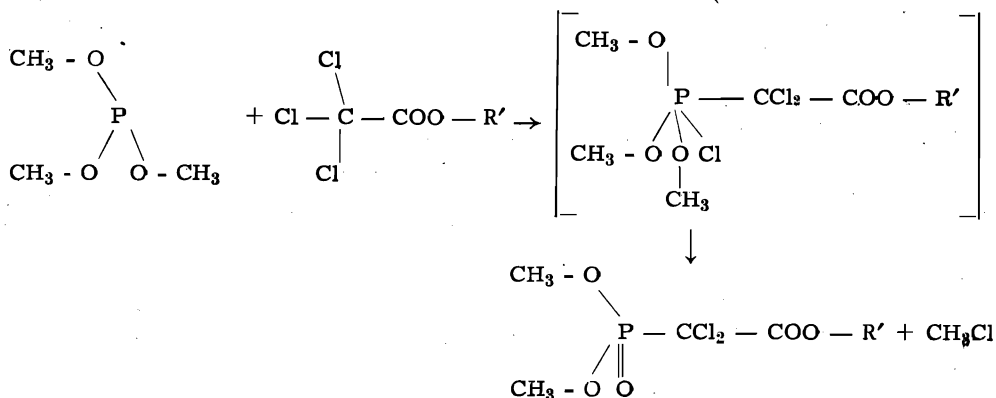
w którym R' posiada znaczenie podane powyżej. Spośród estrów tych wyróżniają się nadzwyczaj wysoką aktywnością estry, których reszta R' zawiera małą liczbę atomów węgla, jak na przykład ester metylowy, etylowy i metoksyetylowy kwasu dwumetoksyforylodwuchlorooctowego. Inne estry tej grupy, których reszta R' wykazuje przeważnie większą liczbę atomów węgla, jak na przykład ester n - heksylowy i n - oktylowy kwasu dwumetoksyforylodwuchlorooctowego, odznaczają się dobrym działaniem owadobójczym, ale małą toksycznością względem stworzeń ciepłokrwistych.

Wymienione estry kwasu dwumetoksyforylodwuchlorooctowego otrzymuje się zadając fosforyn trójmetylowy estrem kwasu trójchlorooctowego o ogólnym wzorze:



w którym R' posiada znaczenie podane powyżej.

Reakcja przebiega w czasie ogrzewania składników reakcyjnych do temperatury 60—100° C zależnie od zdolności reakcyjnej estrów z odszczepieniem chlorku metylowego według następującego schematu.



i zostaje doprowadzona do końca przez ogrzewanie do trochę wyższej temperatury wynoszącej około 80—150° C.

Reakcja może przebiegać również w czasie ogrzewania lub gotowania w obojętnych rozpuszczalnikach organicznych, o odpowiedniej temperaturze wrzenia, na przykład w ksylenie. Jako materiały wyjściowe można stosować np. następujące estry kwasu trójchlorooctowego: metylowy, etylowy, n - propylowy, izopropylowy, n - butylowy, izobutylowy, n - amylowy, izoamylowy, n - heksylowy, n - oktylowy, β - etyloheksylowy, dwuizobutylowy, n - dodecylowy, alilowy, metoksyetylowy, etoksyetylowy, n - butoksyetylowy, aliloksyetylowy, ββ' - dwumetoksyizopropylowy, etoksyetoksyetylowy, acetoksyetylowy, acetoksyetoksyetylowy, karbometoksymetylowy, karboetoksymetylowy, czterowodorofurfurylowy i 2,2-dwumetylo - dwuoksolanilo - (4) - metylowy.

Estry kwasu dwumetoksyforylodwuchlorooctowego są zależnie od wielkości reszty R', cieczami o różnej temperaturze wrzenia, które można destylować w wysokiej próżni przeważnie bez rozkładu.

Przytoczone przykłady wyjaśniają bliżej sposób wytwarzania tych nowych związków. Podane w przykładach części oznaczają części wagowe.

Przykład I. 372 części fosforynu trójmetylowego miesza się z 531 częściami estru metylowego kwasu trójchlorooctowego. Reakcję, która przebiega z odszczepieniem chlorku metylowego zapoczątkowuje się przez ogrzewanie ciepłą wodą. Temperaturę reguluje się tak, stosując od czasu do czasu chłodzenie, ażeby wynosiła ona 60—70°C, następnie 65—75°C, a potem 70—80°C. Po ustaniu reakcji całość ogrzewa się (na wrzącej łaźni wodnej) do temperatury 90—95°C. W temperaturze tej utrzymuje się mieszaninę w ciągu godziny, a następnie destyluje w wysokiej próżni. Po dość dużej ilości przedgonu destyluje

ester metylowy kwasu α - dwumetoksyfosforylo - α , α - dwuchlorooctowego pod ciśnieniem 0,6 mm Hg w temperaturze 115—120°C. Wydajność wynosi 467 części.

Przykład II. Do 247 części estru n - heksyloвого kwasu trójklorooctowego dodaje się 124 części fosforynu trójmetylowego i ogrzewa mieszając na wrzącej łaźni wodnej. Przez chwilowe usuwanie łaźni wodnej nie dopuszcza się do przekroczenia w naczyniu reakcyjnym temperatury 97°C. Po ukończeniu reakcji ogrzewa się jeszcze przez 3 godziny utrzymując temperaturę 90—95°C. Produkt kondensacji ester n - heksyloвого kwasu α - dwumetoksyfosforylo - α , α - dwuchlorooctowego wrze w temperaturze 140—141°C pod ciśnieniem 0,2 mm służy rtęci. Otrzymuje się go z wydajnością około 135 części.

W podobny sposób można wytworzyć na przykład następujące estry kwasu α - dwumetoksyfosforylo - α , α - dwuchlorooctowego:

Ester	Temperatura	Ciśnienie
	wrzenia w °C	w mm Hg
etylowy	116—117	1
n - propylowy	122	0,2
n - butylowy	—	—
izobutylovery	120—123	0,4—0,5
n - amylowy	—	—
izoamylovery	116—117	0,15—0,2
α , γ - dwumetylobutylovery	122—126	0,25
n - oktylovery	152—157	0,2
β - etyloheksylovery	142—143	0,3
metoksyetylovery	136—138	0,3
etoksyetylovery	131—132	0,15
butoksyetylovery	140—143	0,07
etoksyetoksyetylovery	159—160	0,2
acetoksyetylovery	150—153	0,35

Jeżeli zamiast fosforynu trójmetylowego zastosować do reakcji na przykład fosforyn trójetylovery lub trójbutylovery otrzymuje się dalsze substancje czynne według ogólnego wzoru I. Dla przykładu podano następujące estry kwasu dwutoksyfosforylodwuchlorooctowego:

Ester	Temperatura	Ciśnienie
	wrzenia w °C	w mm Hg
metylovery	103,5—104,5	0,2
etylovery	122—123	0,3
propylowy	—	—
izopropylowy	110	0,2

izobutylovery	120—122	0,2
izoamylovery	—	—
heksylovery	—	—
metoksyetylovery	140—142	0,2
etoksyetylovery	—	—
β , β' - dwumetoksyizopropylowy	145—148	0,25
czterohydrofurfurylovery	155—157	0,25
2,2 - dwumetylodwuokso-		
lanylo - (4) - metylowy	145—147	0,1

oraz odpowiednie estry kwasu dwubutoksyfosforylodwuchlorooctowego, na przykład jego ester metylowy (temperatura wrzenia 134—135°C przy ciśnieniu 0,15 mm Hg).

Substancje czynne według wynalazku można stosować w różnych dziedzinach zwalczania szkodników podając je w postaci i w sposób zależny od przeznaczonego celu.

Związki czynne można stosować na przykład, zależnie od ich stanu skupienia, w postaci ciekłej, w postaci proszku albo w postaci gazu, mgły lub dymu. Przeważnie jednak najoszczędniej jest łączyć je z odpowiednimi nośnikami i rozcieńczalnikami.

Poniżej wymienione są pewne substancje nadające się do sporządzenia np. środków do opylania, proszków do opryskiwania, zawiesin, roztworów, aerozoli, emulsji i preparatów półstałych (maści i past).

Jako nośniki stałe, w postaci proszku wchodzi w grę na przykład węgiel wapniowy pod postacią kredy szlamowanej lub zmielonego kamienia wapiennego, kaolin, bolus, bentonit, talk, prażony węgiel magnezowy, ziemia okrzemkowa, kwas borny, fosforan trójwapniowy, a także mączka drzewna, mączka korkowa i inne materiały pochodzenia roślinnego. Przez dodatek środka zwilżającego i koloidów ochronnych można otrzymać preparaty w postaci proszku, tworzące w wodzie zawiesinę i nadające się jako środki do opryskiwania. Połączenie substancji czynnych z nośnikami może nastąpić na przykład przez napawanie nośników roztworami substancji czynnych, przez zmieszanie ciekłej lub stopionej substancji czynnej z nośnikiem lub przez wspólne zmielenie składników.

Roztwory, w których rozpuszczalnik spełnia rolę nośnika, i posiada wyższą temperaturę wrzenia, jak np. kerozyna i podobne frakcje ropy naftowej, metylo-naftalen, ksylen itd. nadają się najlepiej do bezpośredniego opryskiwania obiektów, a także i do impregnowania drewna; roztwory substancji czynnej, w których rozpuszczal-

nik posiada niższą temperaturę wrzenia, jak np. tróchloroetylen, czterochloroetan, chlorek etylenu, nadają się do stosowania substancji czynnej pod postacią mgły. Roztwory substancji czynnej w wymienionych rozpuszczalnikach, jak również na przykład w benzynie, ksylenie i chlorobenzenie nadają się także do impregnowania materiału pakunkowego.

Jako rozpuszczalnik i nośnik dla aerozoli można przytoczyć fluorotróchlorometan i dwufluorodwuchlorometan. Aby uniknąć korozji naczyń, dodaje się stabilizatorów jak na przykład związków epoksydowych lub podobnych substancji.

Jako środki emulgujące wchodzi w grę zarówno środki kationo czynne, na przykład czwartorzędowe związki amoniowe, środki aniono czynne, jak mydło, szare mydło, alifatyczny monoester kwasu siarkowego, alifatyczno-aromatyczne kwasy sulfonowe, jak i emulgatory o budowie niejonowej, na przykład wysokocząsteczkowe produkty kondensacji tlenu etylenu. W celu uzyskania koncentratu dającego się emulgować, środki te miesza się z substancją czynną z dodatkiem lub bez dodatku odpowiedniego rozpuszczalnika jak na przykład acetonu, alkoholu, cykloheksanonu, benzenu, toluenu, ksylenu, czterohydronaftalenu, alkilowanych naftalenów, estrów kwasu ftalowego, olejów mineralnych i roślinnych i ewentualnie wody.

Jako półstały rozcieńczalnik stosuje się wazelinę i inne substancje stanowiące podstawę maści, do których można dodać substancji czynnej.

Na skutek nadzwyczaj silnego działania w stanie gazowym wymienionych substancji czynnych o reszcie alkilowej R' zawierającej niską liczbę atomów węgla, można zabezpieczyć przed szkodnikami stajnie, spiżarnie, szklarnie itd., przez traktowanie środkiem według wynalazku tylko niewielkiej powierzchni ścian. Zwłaszcza korzystne jest, w porównaniu z bezpośrednim traktowaniem ścian lub składowanego towaru, umieszczanie w miejscach, które mają być zabezpieczone od owadów, pasków papieru lub tkaniny nasączonych substancją czynną, a także delikatnych płóteń drucianych.

Substancje czynne można stosować również z przynętą taką jak cukier, na przykład pod postacią środków do opylania, z cukrem jako głównym nośnikiem, środków do opryskiwania lub papierów na muchy.

Różne postacie tych środków można dostosować do przeznaczonego celu w zwykły sposób

przez dodanie do nich substancji polepszających rozprzeczanie, przyczepność i odporność na działania deszczu. Do tych substancji należą na przykład kwasy tłuszczowe, żywice, środki zwilżające, klej, kazeina lub alginiany. Następnie można dodać do czynnych związków lub otrzymanych z nich preparatów stabilizatorów, zabezpieczających je całkowicie lub częściowo przed rozkładem na skutek działania światła, ciepła lub tlenu powietrza. Ich biologiczne działanie można wzmocnić przez dodanie substancji o właściwościach bakteriobójczych, grzybobójczych albo również owadobójczych.

Jako substancje bakteriobójcze wchodzi w grę na przykład chlorowane fenole i czwartorzędowe związki amoniowe, jako związki grzybobójcze na przykład siarka pod najrozmaitszymi postaciami, związki miedzi jak tlenochlorek miedzi i fluorki. Dalszymi związkami owadobójczymi są 1, 1 - bis - (p - chlorofenyl) - 2,2, 2 - tróchloroetan, γ - sześciochlorocykloheksan, czterofosforan sześciocytylowy, pirofosforan czteroetylowy, chlorowany kamfen i 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 8 - ośmiochloro - 4, 7 - metano - 3a, 4, 4, 7a - czterohydro-indan.

W przytoczonych przykładach podane części oznaczają części wagowe.

Przykład III. Środek do opryskiwania.

0,1 części estru metylowego kwasu dwumetoksyfosforylodwuchlorooctowego lub dwumetoksyfosforylodwuchlorooctowego rozpuszcza się w 99,9 częściach kerozyny. Otrzymany roztwór stosuje się jako środek do rozpylania przeciwko takim owadom jak muchy, pchły, pluskwy, komary itd. Preparat wykazuje szybkie działanie zabójcze, przewyższające działanie pyretryny o takim samym stężeniu.

Przykład IV. Aerozole.

0,1 części estru etylowego kwasu dwumetoksyfosforylodwuchlorooctowego lub dwumetoksyfosforylodwuchlorooctowego rozpuszcza się w naczyniu wysokopiętnym w 14,9 częściach kerozyny i dodaje 85 części mieszaniny dwufluorodwuchlorometanu i fluorotróchlorometanu (stosunek 1:1). Otrzymuje się aerozol, który rozpylony w powietrzu prawie natychmiast działa na muchy, pchły, wszy, pluskwy, komary itd. i czyni owady niezdolnymi do lotu.

Przykład V. Środek do opryskiwania.

100 części mieszaniny zawierającej 0,1 części estru n - heksylowego kwasu dwumetoksyfosforylodwuchlorooctowego i 5 części p, p' - dwuchlorodwufenylootróchloroetanu rozpuszczonych w rozpuszczalniku pomocniczym (na przykład w ksylenie, acetonie, alkilowanych naftalenach itd.) i kerozynie stosuje się jako środek do opryskiwania przeciwko szkodliwym owadom.

Zamiast dwuchlorodwufenylotrójchloroetanu można stosować inny dowolny środek owadobójczy jak na przykład γ - sześciochlorocykloheksan lub odpowiedni ester fosforanowy.

Przykład VI. Środek do opylania.

0,1—0,5 części estru n - heksylowego kwasu dwumetoksyfosforylodwuchlorooctowego rozciera się i miele z 99,9—99,5 częściami talku, dopóki substancja czynna nie zmiesza się równomiernie z nośnikiem. Można również substancję czynną rozpuszczoną w rozpuszczalniku na przykład w 50 częściach acetonu zmieszać z talkiem, a następnie usunąć rozpuszczalnik przez odparowanie. Otrzymany tym sposobem środek do opylania działa bardzo szybko na muchy, gąsienice, chrabąszcze, larwy itp.

Przykład VII. Środek do opylania.

10 części estru metoksyetylowego kwasu dwumetoksyfosforylodwuchlorooctowego lub dwumetoksyfosforylodwuchlorooctowego miele się aż do otrzymania produktu jednorodnego z 80 częściami nośnika i 10 częściami materiału pomocniczego. Jako nośnik wchodzi w grę kaolin, bentonit, kreda itd. Jako materiały pomocnicze można stosować na przykład ługi posulfitowe, dwubutylnaftalenosulfonian sodowy, jak i inne środki zwilżające i przyczepne.

Taki środek do opylania w postaci zawiesiny stosuje się w stężeniu 0,1—1%-owym. Wykazuje on dobre działanie przeciw chrabąszczom, gąsienicom, muchom, komarom itd., jak również przeciw poczwarkom, larwom i roztoczom (na przykład czerwonym pająkom).

Przykład VIII. Emulsje.

20 części estru n - oktylowego kwasu dwumetoksyfosforylodwuchlorooctowego rozpuszcza się w 25 częściach acetonu, 20 częściach ksylenu i 35 częściach wysokocząsteczkowego produktu kondensacji otrzymanego z alkoholi tłuszczowych i tlenku etylenu. Przez wymieszanie z wodą otrzymuje się emulsję o silnym działaniu owadobójczym i roztoczobójczym.

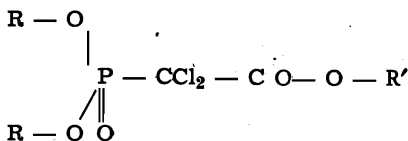
Przykład IX. Taśmy z papieru nieklejonego lub słabo klejonego powleka się 1—5%-owym roztworem estru metylowego kwasu dwumetoksyfosforylodwuchlorooctowego lub kwasu dwumetoksyfosforylodwuchlorooctowego w acetonie lub w innym niskowrzącym rozpuszczalniku, a następnie suszy. Następnie taśmy zwija się w rolki i przechowuje bez dostępu powietrza do chwili użycia. Zamiast taśm papierowych można stosować również wstęgi z tkaniny. Materiał napawany może być także przygotowany w postaci na

przykład małych lub złożonych większych arkuszy. Taśmy można zawieszać u sufitu w stajniach, spiżarniach lub w szklarniach. W określonym czasie wywierają one silne działanie w stanie gazowym na owady i roztocza, przy czym unika się strat substancji czynnej i związanego z tym obniżenia działania, które miałyby miejsce przy powlekanu ścian.

Przykład X. 1 część estru metoksyetylowego kwasu dwumetoksyfosforylodwuchlorooctowego lub dwumetoksyfosforylodwuchlorooctowego rozpuszczona w 99 częściach wody, lub w obojętnym tłuszczu na przykład w 99 częściach lanoliny wykazuje przy powlekanu pnia drzewa, lub w wodnym roztworze po opryskaniu lub polewaniu roślin doskonałe działanie, nie uszkadzając przy tym roślin.

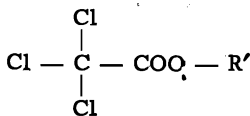
Zastrzeżenia patentowe

1. Środek do tępienia szkodników, znamienny tym, że zawiera estry kwasu dwualkoksyo-forylodwuchlorooctowego o ogólnym wzorze:



w którym R oznacza niższą resztę alkilową a R' resztę alkilową lub alkenylową, której łańcuch ewentualnie może być przerwany przez O — lub przez grupy — O — CO — lub — CO — O —, lub zamknięty w pierścieniu za pomocą O, w połączeniu z odpowiednimi nośnikami i rozcieńczalnikami.

2. Środek według zastrz. 1, znamienny tym, że zawiera estry kwasu dwumetoksyfosforylodwuchlorooctowego otrzymane przez zadanie fosforynu trójmetylowego estrem kwasu trójchlorooctowego o ogólnym wzorze:



w którym R' oznacza resztę alkilową lub alkenylową, której łańcuch ewentualnie może być przerwany przez O lub przez grupy — O — CO — lub — CO — O — albo zamknięty w pierścieniu za pomocą O.

J. R. Geigy A. G.

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych