



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46459

Kl. ~~451, 501~~
Kl. internat. A 01 n

452 9/30

Dr Jorge Esteban Biro

Buenos Aires, Argentyna

Federico Fernandez Pita

Buenos Aires, Argentyna

Sposób wytwarzania związków do zwalczania szkodników oraz środki zawierające te związki

Patent trwa od dnia 29 stycznia 1960 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania związków do zwalczania szkodników oraz środki zawierające te związki. Związki wytwarzane sposobem według wynalazku odznaczają się działaniem dorównującym silnie trującym związkom zawierającym w cząsteczce fosfor albo co najmniej sześć atomów chloru, które jednakże w przeciwieństwie do tych ostatnich praktycznie biorąc nie odznaczają się toksycznością w stosunku do człowieka i ciepłokrwistych zwierząt, dzięki czemu nadają się do stosowania bez zachowania specjalnych środków ostrożności.

W niemieckim opisie patentowym nr 741661 dr Paul Müller ujawnił doskonale owadobójcze działanie 1,1-Bis-(p-chlorofenylo)-2,2,2-tróchloroetanu, który pod nazwą DDT znalazł szerokie zastosowanie.

Środek ten nie działał niestety na liczne szkodniki występujące w rolnictwie i hodowli bydła, a ponadto szereg szkodników, na które początkowo działał szkodliwie, zdołało się z biegiem czasu stopniowo uodpornić. Na skutek tego podjęto liczne badania, mające na celu zwiększenie skuteczności DDT oraz rozszerzenie zakresu jego działania przez różne zmiany w cząsteczce 1,1-Bis-(p-chlorofenylo)-2,2,2-tróchloroetanu.

W wyżej wymienionym opisie patentowym zwrócono również uwagę na fakt, że w miejsce rodników fenylu, przyłączanych do rodnika tróchloroetylu, można wprowadzać dowolne rodniki alifatyczne, aryloalifatyczne, aromatyczne lub heterocykliczne. W praktyce jednak znalazł zastosowanie tylko związek dwufenylowy.

Również przy zachowaniu rodnika dwufenylo-
wego podjęto według niemieckiego opisu paten-
towego nr 885327 liczne próby w celu ulepsze-
nia DDT przez zmianę cząsteczki. Okazało się
jednak, że nawet nieznaczne zmiany powodują
całkowity zanik właściwości owadobójczych.
Tak na przykład odebranie jednej cząsteczki
chlorowodoru, albo usunięcie chloru z jednego
lub obu rodników fenylowych, albo podstawie-
nie jednego atomu wodoru rodnika etylowego
chlorem, albo też wprowadzenie grupy nitrowej
w jeden albo w obydwa rodniki fenyłu niweczy
praktycznie biorąc działanie owadobójcze związ-
ku, a utrzymanie działania owadobójczego moż-
na było zachować przy przeprowadzeniu atomu
chloru z atomu węgla drugiego na atom węgla
pierwszego. W niemieckim opisie patentowym
nr 874086 opisano dodatkowe nitrowanie DDT,
wskutek czego opóźniono krystalizację tego
związku z wodnej emulsji, nie polepszając in-
nych właściwości DDT.

W szwajcarskim opisie patentowym nr 235961,
w amerykańskich opisach patentowych
nry 2518186 i 2714572, jak również w opisie
patentowym Niemieckiej Republiki Demokra-
tycznej nr 921 oraz francuskim opisie patento-
wym nr 1002358 zaproponowano przyłączenie
obydwu rodników chlorofenylowych do rodnika
butylowego zamiast etylowego. Znałe jest rów-
nież z amerykańskich opisów patentowych
nry 2397802 i 2516186 podstawienie do rodnika
etylowego lub butylowego jednej grupy nitro-
wej lub według amerykańskiego opisu patento-
wego nr 2487859 wprowadzenie do obydwa rod-
ników fenylowych rodników nitrowych, przy
czym nie osiągnięto jednak zwiększenia akty-
wności związków. Obrano przeto inną drogę w ce-
lu otrzymania środków owadobójczych o więk-
szej skuteczności. Związki takie w cząsteczce
zawierają fosfor albo przynajmniej sześć ato-
mów chloru, dzięki czemu stanowią dla czło-
wieka i ciepłokrwistych zwierząt silną truciznę,
tak że mimo daleko posuniętych środków ostro-
żności występuje śmiertelne zatrucie masowe
osób stykających się z tymi środkami. Stosowa-
nie takich produktów w zabudowaniach miesz-
kalnych i gospodarczych jest wzbronione.

Fakt, że od chwili wynalezienia DDT opraco-
wywano coraz to nowe środki owadobójcze do-
wodzi, że żaden z tych związków nie odpowia-
dał wymaganiom, jakie im stawiano. Na związki
te uodporniały się owady stopniowo lub też
środki te działały jedynie na pewne określone
rodzaje owadów lub też ich zdolność emulgowa-

nia albo trwałość emulsji była niedostatecznie
duża.

Według brytyjskiego opisu patentowego
nr 603685 i amerykańskich opisów patentowych
nry 2714572 oraz 2711384 znane jest działanie
synergetyczne mieszaniny różnych, jakkolwiek
blisko pokrewnych związków owadobójczych,
jednakże tym sposobem nie można było prze-
zwyciężyć uodporniania się owadów. Zostało to
osiągnięte dopiero za pomocą dodatków stoso-
wanych według wynalazku.

Stwierdzono, że można z zachowaniem pod-
stawy cząsteczki DDT wytwarzać związek
o działaniu zwalczającym szkodniki, którego
skuteczność dorównuje skuteczności silnie tru-
jących związków, a który nie jest szkodliwy dla
człowieka ani ciepłokrwistych zwierząt. W tym
celu do rodnika butylowego przyłącza się rod-
nik p-chlorowcofenylowy i p-nitrofenylowy,
przy czym w rodniku butylowym zastąpiono
atomami chlorowca co najmniej dwa, korzyst-
nie trzy atomy wodoru.

Związkami odpowiadającymi obydwu tym od-
mianom są 1-p-chlorowcofenylo-1-p-nitrofenylo-
-2-dwuchlorowcobutan i 1-p-chlorowcofenylo-1-
-p-nitrofenylo-2-dwuchlorowco - 3 - monochlo-
rowcobutan.

Jako chlorowiec stosuje się zwłaszcza chlor,
bowiem brom i jod są mniej skuteczne, podczas
gdy fluor zwiększa właściwości trujące w od-
niesieniu do organizmu ludzkiego i zwierząt
ciepłokrwistych.

1-p-chlorowcofenylo - 1 - p - nitrofenylo-2-
-dwuchlorowco-3-monochlorowcobutan wytwa-
rza się korzystnie przez kondensację jednego mo-
la chlorowcobenzenu i jednego mola nitrobenze-
nu z jednym molem butylochlorowcoaldehydu
albo jego wodzianu w obecności środka kon-
densującego, np. stężonego kwasu siarkowego,
przy czym butylochlorowcoaldehyd traci jeden
atom tlenu, a chlorobenzen oraz nitrobenzen
tracą po jednym atomie wodoru z wytworzeniem
jednej cząsteczki wody.

Stosowany do kondensacji kwas siarkowy mu-
si być całkowicie usunięty przez przemycanie
wodą, ewentualnie resztę kwasu usuwa się przez
zobojętnienie.

Przy stosowaniu chemicznie czystych surow-
ców otrzymuje się produkt w postaci bezbarw-
nej cieczy, o ciężarze właściwym 1,215 o tempe-
raturze wrzenia 167° C, nierozpuszczalny w wo-
dzie a łatwo rozpuszczalny w benzenie. Z otrzy-
manego produktu można za pomocą środków
emulgujących wytwarzać trwałe wodne emulsje.

Zamiast chlorowcowanego aldehydu butylowego lub jego wodzianu można stosować również jego pochodne, w których tlen grupy karbonylowej jest podstawiony resztami alkoholowymi, np. C_4H_9O- , które zostają oddzielone przy kondensacji za pomocą kwasu siarkowego.

Działanie owadobójcze powyższych związków można znacznie powiększyć, a prawdopodobieństwo stopniowego uodpornienia się owadów z biegiem czasu obniżyć praktycznie do zera, jeśli do środka doda się niewielką ilość, np. 10% przynajmniej jednej z następujących substancji: benzylu, dioksanu, dwufenylometanu i ksantonu.

Środek ten można stosować w postaci wodnych zawiesin przez rozpylenie albo w postaci proszku do rozsypywania zmieszanego z zmieszonymi minerałami, jak np. kaolin albo talk.

Środek nadaje się do tępienia przeważającej ilości zimnokrwistych szkodników jak owady, muchy, komary, chrząszcze, wszy, szarańcza, świerzb, kleszcze, robaki oraz ich form rozwojowych.

Przykład. 1 mol chlorobenzenu, 1 mol nitrobenzenu i 1 mol butylochloralu albo wodzianu butylochloralu miesza się ze sobą, po czym dodaje się powoli podczas mieszania mniej więcej 2 mole stężonego kwasu siarkowego, przy czym temperaturę mieszaniny utrzymuje się pomiędzy 35—40°. Po dwóch godzinach kondensacja jest zakończona, po czym mieszaninę reakcyjną studzi się do temperatury pokojowej, przemycia wielokrotnie wodą i wreszcie neutralizuje.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania związków do zwalczania szkodników, znamienny tym, że mieszaninę zawierającą w stosunkach molowych chlorowcobenzen, nitrobenzen oraz związek butylowy zawierający co najmniej dwa atomy chlorowca, w którym tlen grupy karbonylowej może być zastąpiony grupą hydroksylową albo resztą alkoholową, poddaje się kondensacji w obecności środka kondensującego, najlepiej kwasu siarkowego, który po ukończonej kondensacji usuwa się znanymi sposobami.
2. Środek do zwalczania szkodników, znamienny tym, że zawiera jako substancję czynną 1-chlorowcofenylo-1-nitrofenylobutan, który w rodniku butylowym posiada co najmniej dwa, a korzystnie trzy atomy wodoru zastąpione atomami chlorowca.
3. Środek według zastrz. 2, znamienny tym, że jako atomy chlorowca zawiera atomy chloru.
4. Środek według zastrz. 2, 3, znamienny tym, że zawiera benzyl lub dioksan lub dwufenylometan albo ksanton lub ich mieszaninę w niewielkiej ilości w stosunku do podstawowego środka czynnego.

Dr Jorge Esteban Biro
Federico Fernandez Pita

Zastępca: dr Andrzej Au
rzecznik patentowy