



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 01.II.1968 (P. 125 024)

Pierwszeństwo. 02.II.1967 Szwajcaria

Opublikowano: 15.IX.1973

Kl. 451,9/24

MKP A01n 9/24

UKD

Właściciel patentu: Agripat S.A. Bazylea (Szwajcaria)

Środek roztoczobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do zwalczania roztoczy, zawierający jako substancję czynną estry kwasu 4,4'-dwubromobenzylowego o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza rodnik metylowy, etylowy, n-propylowy lub rodnik alkenylowy o 3 lub 4 atomach węgla, albo rodnik propargilowy.

Stosowanie estrów kwasu 4,4'-dwuchlorobenzylowego do zwalczania pajęczaków i owadów jest wprawdzie znane, ale estry te są w dość znacznej mierze toksyczne dla zwierząt ciepłokrwistych i różnych roślin uprawnych. Poza tym wiele pajęczaków uodpornia się przy dłuższym stosowaniu znanych estrów kwasu 4,4'-dwuchlorobenzylowego.

Z opisu patentowego nr 60273 znany jest również środek do zwalczania owadów i roztoczy, zawierający jako substancję czynną ester izopropylowy kwasu 4,4'-dwubromobenzylowego. Wadą tego środka jest jego stosunkowo nikłe działanie roztoczobójcze. W szczególności związek ten nie działa prawie wcale na jaja roztoczy.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że nieznane dotychczas estry o ogólnym wzorze 1, w którym R ma wyżej podane znaczenie mają bardzo dobre właściwości roztoczobójcze i nadają się do zwalczania pajęczaków we wszystkich stadiach ich rozwoju, a przy tym są toksyczne dla zwierząt ciepłokrwistych i dla roślin. Estry te nadają się do zwalczania roztoczy o normalnej wrażliwości i roztoczy odpor-
nych, należących do form pasożytniczych, wy-

2

stępujących w 4 postaciach rozwojowych, w odmianach trombidowych i sakroptydowych. Działanie to występuje szczególnie wyraźnie w odniesieniu do osobników występujących w 4 postaciach rozwojowych, zwłaszcza Phylloxera oleivora Ashm i w odniesieniu do postaci trombidowych, takich jak tetranychidy, które zostają zabite nie tylko w stadiach ruchomych (larwy, protolarwy, dentalarwy i osobniki dorosłe), ale także i w stadiach nieruchomych (nymphochrysalis, denticchrysalis, teleiodrysalis) oraz w postaci jaj.

Próby przeprowadzane z przedziorkiem chmielownicem o normalnej wrażliwości oraz z uodpornionym na działanie znanych estrów kwasu dwubenzylowego i estrów kwasu fosforowego wykazały, że przy zastosowaniu 0,005% składnika czynnego o wzorze 1 uzyskuje się w krótkim czasie całkowite zabicie szkodnika w stadiach ruchomych, a w przypadku jaj po upływie kilku dni. Wyników takich nie osiąga się przy użyciu znanych estrów kwasu 4,4'-dwuchlorodwubenzylowego przy tym samym stężeniu. Drzewa owocowe, na przykład brzoskwinie, śliwy i jabłonie, traktowane zawiesinami zawierającymi 0,05% związków o wzorze 1 nie wykazywały żadnych objawów, świadczących o szkodliwości tych związków dla roślin.

Przez mieszanie ze środkami działającymi synergicznie i z substancjami pomocniczymi, takimi jak ester dwubutylowy kwasu bursztynowego, tlenek piperonylobutylowy, olej oliwkowy lub olej arachi-

dowy, lub też przez dodatek estrów lub amidów kwasów takich jak kwas fosforowy, fosfonowy, tio- oraz dwutiofosforowy, albo przez dodatek estrów kwasu karbaminowego, substancji analogicznych do DDT, piretryn i ich substancji synergicznych, można jeszcze bardziej zwiększyć działanie roztoczobójcze i owadobójcze estrów kwasu 4,4'-dwubromobenzylowego oraz dostosować ich działanie do warunków otoczenia. Poza tym można omawiane estry mieszać z innymi substancjami bakteriobójczymi, grzybobójczymi lub roztoczobójczymi, uzyskując w ten sposób rozszerzenie zakresu ich działania. Związkami, które można w podany wyżej sposób stosować wraz ze związkami o wzorze 1 są np.:

ester kwasu 2,2-dwumetylo-3- (2'-metylopropenylo)-cyklopropanokarboksylowego z 2-allilo-4-hydroksy-3-metylo-2-cyklopentenonem-1,

1, 2, 3, 4, 10, 10-sześciocloro-6, 7-epoksy-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-ośmiowodoro-1, 4-endo-ekso-5, 8-dwumetanonaftalen,

6, 7, 8, 9, 10, 10-sześciocloro-1, 5, 5a, 6, 9, 9a-sześciowodoro-6, 9-metano-2, 4, 3-benzodwuoksatiepino-3-tlenek,

1, 2, 3, 4, 10, 10-sześciocloro-6, 7-epoksy-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-ośmiowodoro-1, 4-endoendo-5, 8-dwumetanonaftalen,

1, 1, 1-trójkloro-2,2-bis-(p-metoksyfenylo)-etan, chlorowane terpeny i kafeny oraz ich mieszaniny, fosforodwutonian 0,0-dwuetylo-s-[(p-chlorofenylo-tio)-metylu],

fosforotonian 0,0-dwuetylo-0(S)-(2'-etylmerkaptoetylu),

fosforotonian 0,0-dwuetylo-0-(2-izopropyl-6-metylo-4-piryminydu),

amid kwasu 3-dwumetoksyfosforyloksy-N,N-dwumetylo-cis-krotonowego,

fosforodwutonian 0,0-dwumetylo-s-(N-metylokarbamioilometylu), bis-(0,0-dwumetylotionofosforylo)-dwutiolometan,

fosforodwutonian 0,0-dwumetylo-S-(4-keto-1, 2, 3-benzotriazyn-3 (4K)-ylo-metylu,

fosforodwutonian 0,0-dwumetylo-S-(1, 2-dwukarboretoksyetylu),

fosforotonian 0,0-dwuetylo-0-(p-nitrofenylo),

fosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-karbometoksy-1-metylowinylo),

fosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-chloro-2-) N,N-dwuetylokarbamioilo (-1-metylowinylo),

pirofosforan czteroetylowy,

karbaminian 1-naftylo-N-metylowy,

karbaminian 1-izopropyl-3-metylopirazolilo-5-dwumetylowy,

arsenian wapnia i arsenian ołowiu,

eter glikolu 3,4-metylenodwuoksy-6-propylobenzyl-1-butyldwumetylenowego oraz 2-(3,4-metylenodwuoksyfenoksy)-3, 6, 9-trójoksaundekan.

Estry kwasu 4,4'-dwubromobenzylowego o wzorze 1 stosuje się w postaci preparatów stałych lub ciekłych, wytwarzanych jako proszki do opylania lub posypywania, granulki lub dyspersje, otrzymywane z proszków, past albo koncentratów emulsyjnych, a także jako roztwory lub aerozole. Preparaty takie wytwarza się w znany sposób przez zmieszanie i mielenie składników czynnych z nośnikami, ewen-

tualnie z dodatkiem środków dyspergujących lub rozpuszczalników, które nie reagują ze składnikami czynnymi. Stężenie składnika czynnego w tych preparatach wynosi korzystnie 0,01—80% w stosunku wagowym do gotowego preparatu. Preparaty te mogą zawierać także inne składniki biologicznie czynne, nawozy sztuczne, pierwiastki śladowe itp.

Związki o wzorze 1, w którym R ma wyżej podane znaczenie wytwarza się korzystnie w ten sposób, że związek o ogólnym wzorze 2 poddaje się reakcji ze związkiem o ogólnym wzorze RY, w którym R ma wyżej podane znaczenie, a Y oraz X we wzorze 2 oznaczają grupy wodorotlenowe lub jeden z tych symboli oznacza grupę wodorotlenową, a drugi oznacza atom chlorowca, albo jeden z nich oznacza atom chlorowca, a drugi oznacza grupę o wzorze O-Me, w którym Me oznacza atom metalu alkalicznego lub równoważną ilość metalu ziem alkalicznych, albo też X oznacza grupę wodorotlenową, a Y oznacza grupę dwuazową.

Reakcję tę prowadzi się korzystnie w obecności rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika obojętnego w warunkach reakcji, np. węglowodoru, chlorowcowęglowodoru lub amidu, takiego jak amid kwasu dwualkilokarboksylowego, albo w obecności estru lub związku o charakterze eteru, a w przypadku, gdy oba symbole X i Y oznaczają grupy wodorotlenowe można też stosować odpowiednie alkohole. Gdy zaś oba symbole X i Y oznaczają grupy wodorotlenowe lub jeden z nich oznacza grupę wodorotlenową, a drugi oznacza atom chlorowca, wówczas reakcję należy prowadzić w obecności bezwodnego kwasu lub bezwodnej zasady. Jako kwasy stosuje się kwasy chlorowcowodorowe, kwas siarkowy itp., jako zasady stosuje się zasady nieorganiczne, takie jak wodorotlenki metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych, albo tlenki metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych albo zasady organiczne, np. trzeciorzędowe aminy.

Proces prowadzi się korzystnie w ten sposób, że kwas 4,4'-dwubromobenzylowy poddaje się reakcji ze zdolnym do reakcji estrem niższego alkoholu alifatycznego, w obecności zasady i obojętnego rozpuszczalnika. Jako estry nadają się do tego celu przede wszystkim estry kwasu solnego, bromowodorowego lub jodowodorowego z metanolem, etanolem, n-propanolem lub butanolem, z alkenolami, na przykład z alkoholem allilowym lub metallilowym, z alkinolami, na przykład z alkoholem propargilowym i z odpowiednimi alkoholami chlorowcowanymi, albo też stosuje się estry kwasu siarkowego, zwłaszcza siarczan dwumetylu lub siarczan dwuetylu.

Przykłady środków według wynalazku podano poniżej, przy czym podane w tych przykładach części, o ile nie zaznaczono inaczej, oznaczają części wagowe.

Przykład I. W celu wytworzenia a) 50% proszku do opylania oraz b) 10% proszku do opylania stosuje się następujące zestawy składników:

a) 50 części estru metylowego kwasu 4,4'-dwubro-

mobenzilowego

5 części soli sodowej oleilometylotaurydu,

2,5 części soli dwusodowej kwasu dwunaftaleno-

metanodwusulfonowego,

25 części glinokrzemianu wapnia oraz

17,5 części kaolinu.

b) 10 części estru n-butyłowego kwasu 4,4'-dwu-

bromobenzilowego,

3 części sulfonianów sodowych alkoholi nasycy-

nych C_8-C_{18} ,

5 części soli dwusodowej kwasu dwunaftoleno-

metanodwusulfonowego,

82 części kaolinu.

W obu tych preparatach składnik czynny mie-
sza się dokładnie z dodatkami i miele. Otrzymuje
się proszek, który można dowolnie mieszać z wodą,
uzyskując zawiesiny o żądanym stężeniu. Zawie-
sinny te nadają się głównie do zwalczania prze-
dziorka na drzewach pestkowych, ziarnkowych i cy-
trusowych oraz roślin ozdobnych wszelkiego rodza-
ju, roślinach warzywnych, krzewach ozdobnych i
krzewach jagodowych.

Przykład II. W celu wytworzenia 25% kon-
centratu emulsyjnego miesza się następujące skład-
niki:

25 części estru etylowego kwasu 4,4'-dwubromoben-
zilowego,

10 części alkoholu dwuacetonowego,

2 części izooktylofenoksypolioksyetylenoetanolu,

3 części emulgatora, składającego się z mieszaniny
soli wapniowej kwasu dodecylobenzenosulfono-
wego i nonylofenolopolioksyetylenu,

60 części ksylenu.

Koncentrat ten można rozcieńczać dowolnie wo-
dą, otrzymując emulsje, nadające się na przykład
do zwalczania *Tetranychus urticae*, *Metatetrany-*
chus ulmi i *Bryobia pretiosa* na śliwach.

Przykład III. W celu wytworzenia 45% pasty
stosuje się następujące składniki:

45 części estru izobutyłowego kwasu 4,4'-dwubro-
mobenzilowego,

5 części glinokrzemianu sodowego,

14 części eteru etylopiliglikolowego, będącego pro-
duktem kondensacji alkoholi tłuszczowych
 C_8-C_{18} z 8 molami tlenu etylenu,

1 część eteru oleilopoliglikolowego będącego pro-
duktem kondensacji alkoholu olejowego z 5
molami tlenu etylenu,

2 części oleju wrzecionowego,

10 części eteru polietylenoglikolowego,

23 części wody.

Składnik czynny miesza się i miele ze składni-
kami dodatkowymi. Otrzymuje się pastę, z której
przez rozcieńczanie wodą uzyskuje się zawiesiny
wodne o dowolnym stężeniu. Nadają się one szcze-
gólnie do zwalczania przedziorka na roślinach użyt-
kowych i ozdobnych oraz na drzewach owocowych.

Przykład IV. W celu otrzymania 10% proszku
do opylania miesza się dokładnie następujące skład-
niki:

10 części estru etylowego kwasu 4,4'-dwubromo-
benzilowego,

5 części silnie zdyspergowanej krzemionki,

85 części talku.

Otrzymany preparat nadaje się do zwalczania
na przykład przedziorka na roślinach warzywnych
i ozdobnych oraz krzewach ozdobnych i jagodo-
wych.

Przykład V. W celu zbadania działania roz-
toczobójczego środków według wynalazku, liście
fasoli traktuje się 0,025% emulsją badanego środka.
Po upływie 14 dni zaraża się te liście 20 egzem-
plarzami przedziorka chmielowca i po dalszych
14 dniach określa liczbę żywych stadiów. Badano
ester metylowy kwasu 4,4'-dwubromobenzilowego
(związek I) w porównaniu ze znanym estrem izo-
propylowym kwasu 4,4'-dwuchlorobenzilowego
(związek II). Wyniki prób podano w tablicy 1.

Tablica 1

Stadium szkodnika	Badany związek		Próba kontrolna bez środka roz- toczobójczego
	I	II	
larwy	17	95	210
stadia spoczynkowe	18	75	140
jaja	0	180	240

Przykład VI. Roztoczobójcze działanie zwią-
zków stanowiących substancję czynną środka we-
dług wynalazku badano w odniesieniu do powo-
dującej kędzierzawkę *Phylloxera oleivora*. W
tym celu, drzewa grapefruitu, zarażone tym szkod-
nikiem, opryskiwano 0,015% emulsją badanych sub-
stancji tak długo, aż liście drzewa były całkowicie
zamoczone. W odstępach tygodniowych badano te
drzewa i określano liczbę liści nadal zarażonych w
procentowym stosunku do liczby liści zarażonych
początkowo. Próbę przeprowadzono stosując ester
etylowy kwasu 4,4'-dwubromobenzilowego (zwią-
zek I) i dla porównania ester etylowy kwasu 4,4'-
dwuchlorobenzilowego (związek II). Wyniki podano
w tablicy 2.

Tablica 2

Substancja badana	Procent opadniętych liści po upływie tygodni:				
	1	2	3	4	5
Związek I	0	0	0	2	2
Związek II	4	11	13	14	11

Wyniki podane w tablicy 2 świadczą o tym, że
związek I działa skuteczniej i dłużej niż znany
związek II.

Przykład VII. W celu oznaczenia działania
środków według wynalazku na przedziorkowce, ro-

Tablica 3

Badany związek	Procent osobników martwych		
	osobniki dojrzałe i larwy	stadia spoczynkowe	jaja
ester metylowy kwasu 4,4'-dwubromobenzylowego	100	100	100
ester etylowy kwasu 4,4'-dwubromobenzylowego	100	100	100
ester n-propylowy kwasu 4,4'-dwubromobenzylowego	70	40	70
ester allilowy kwasu 4,4'-dwubromobenzylowego	100	100	100
ester propargilowy kwasu 4,4'-dwubromobenzylowego	100	100	88
ester etylowy kwasu 4,4'-dwuchlorobenzylowego (znany)	—	0	0

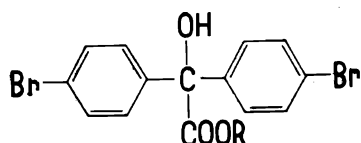
śliny fosoli karłowej w stadium z liści zarażono wyhodowanym przedziorkowcem i po upływie 12 godzin, gdy na roślinach występowały wszystkie fazy rozwoju przedziorkowca, rośliny opryskano emulsją zawierającą 0,05% wagowych badanego związku tak, że na liściach powstała równomierna warstwa emulsji. Po upływie 6 dni za pomocą stereomikroskopu obliczono procentową ilość martwych szkodników w poszczególnych fazach rozwoju.

Wyniki podano w tablicy 3.

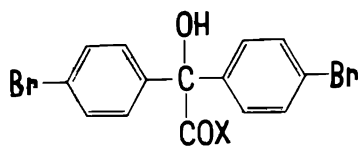
Wyniki te świadczą o tym, że związki stanowiące substancję czynną środków według wynalazku działają na stadia spoczynkowe i jaj przedziorkowca znacznie skuteczniej niż znany ester etylowy kwasu 4,4'-dwuchlorobenzylowego.

Zastrzeżenie patentowe

Środek roztoczobójczy oparty na estrach kwasu 4,4'-dwuchlorowobenzylowego, **znamienny tym, że** jako substancję czynną zawiera ester kwasu 4,4'-dwubromobenzylowego o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza rodnik metylowy, etylowy, n-propylowy, rodnik alkenylowy o 3 lub 4 atomach węgla albo rodnik propargilowy oraz znany nośnik i/lub rozcieńczalnik.



Wzór 1



Wzór 2