



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz
anerkannt nach dem Abkommen über die
gegenseitige Anerkennung von Urheber-
scheinen und anderen Schutzdokumenten
für Erfindungen vom 18. 12. 1976

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **279 370 A7**

4(51) **A 01 N 23/00**
C 07 D 311/06
C 07 C 13/46

PATENTAMT der DDR

(21) AP A 01 N / 223 065 0
(31) RF-654

(22) 01.08.80
(32) 01.08.79

(45) 06.06.90
(33) HU

(71) siehe (73)

(72) Török, Sándor, Dipl.-Ing.; Vörösházy, Lajos; Ormányi, Zoltán, Dipl.-Ing.; Balogh, Sándor, Dipl.-Ing.; Cserey, Gábor, Dipl.-Ing.; Daróczi, Iván, Dipl.-Ing., HU

(73) Reanal Finomvegyszergyár, H1147 Budapest, Telepes 53, HU

(74) Patentanwaltsbüro Berlin, Frankfurter Allee 286, Berlin, 1130, DD

(89) 177497, HU

(54) Rodentizide Verbindungen, diese enthaltende Konzentrate daraus hergestellte Mittel

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von rodentiziden Verbindungen, beispielsweise des bis-(Tridecyl)-amin-Salzes des Kumatetralyls oder des Dimethyl-hexadecylamin-Salzes des Chlorfacinons.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I (worin
 A eine Valenzbindung oder ein Sauerstoffatom ist;
 R¹ eine Gruppe der allgemeinen Formel IV – worin Y tert. Butyl, Isobutyl, Diphenylmethyl, 4-Methyl-diphenylmethyl, 4-Chlor-diphenylmethyl, oder 4-Brom-diphenylmethyl bedeutet – oder eine Gruppe der allgemeinen Formel V – worin Q Phenyl oder 4-Chlor-phenyl bedeutet – oder 1-Tetralyl darstellt; mit der Bedingung, daß falls A eine Valenzbindung ist, R¹ nur für eine Gruppe der allgemeinen Formel IV stehen kann und falls A ein Sauerstoffatom ist, R¹ nur für Tetralyl oder eine Gruppe der allgemeinen Formel V stehen kann;
 R² Wasserstoff, C₁₋₂₂ geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder C₁₂₋₂₀ Alkenyl bedeutet;
 R³ und R⁴ unabhängig voneinander C₁₋₂₂ geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder C₁₂₋₂₀ Alkenyl bedeuten;
 wobei R², R³ und R⁴ zusammen mindestens 12 Kohlenstoffatome enthalten), **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Verbindung der allgemeinen Formel II (worin R¹ und A die obige Bedeutung haben) mit einem Amin der allgemeinen Formel III umsetzt (worin R², R³ und R⁴ die obige Bedeutung haben).
 (Priorität: 1. August 1979).
2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I (worin
 A eine Valenzbindung ist;
 R¹ eine Gruppe der allgemeinen Formel IV bedeutet/worin Y tert. Butyl, Isobutyl, Diphenylmethyl, 4-Methyl-diphenyl-methyl, 4-Chlor-diphenyl-methyl oder 4-Brom-diphenyl-methyl bedeutet/;
 R² Wasserstoff, C₁₋₂₂ geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder C₁₂₋₂₀ Alkenyl ist;
 R³ und R⁴ unabhängig voneinander für C₁₋₂₂ geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder C₁₂₋₂₀ Alkenyl stehen;
 wobei R², R³ und R⁴ zusammen mindestens 12 Kohlenstoffatome enthalten), **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Verbindung der allgemeinen Formel II (worin R¹ und A die obige Bedeutung haben) mit einem Amin der allgemeinen Formel III umsetzt (worin R², R³ und R⁴ die obige Bedeutung haben).
 (Priorität: 21. Januar 1977)
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man bei der Reaktion mehr als eine Verbindung der allgemeinen Formel II und/oder mehr als eine Verbindung der allgemeinen Formel III verwendet.
 (Priorität: 1. August 1979).
4. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man bei der Reaktion mehr als eine Verbindung der allgemeinen Formel II und/oder mehr als eine Verbindung der allgemeinen Formel III verwendet.
 (Priorität: 21. Januar 1977).
5. Rodentizides Mittel, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Wirkstoff in einer Menge von 0,001 bis 95 Gew.-% eine oder mehrere Verbindung(en) der allgemeinen Formel I (worin R¹, R², R³, R⁴ und A die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben) und Verdünnungsmittel – zweckmäßig ein Öl (vorteilhaft eine Erdölfraktion, ein pflanzliches Öl, tierisches Öl und/oder synthetisches Öl) oder ein Überschuß desamins der allgemeinen Formel III und/oder inerte nicht-phytotoxische organische Lösungsmittel (vorteilhaft ein Alkohol, Keton, Kohlenwasserstoff und/oder Ester) und gegebenenfalls feste Träger (vorteilhaft körniges Futtermittel) und/oder andere an sich bekannte Zusatzstoffe, und zwar Farbstoffe, den Geschmack verbessernde Stoffe, Geruchsstoffe und/oder blutungssteigernde Stoffe) enthält.
 (Priorität: 1. August 1979).
6. Wirkstoffkonzentrat nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 1–30 Gew.-% eines Wirkstoffes der allgemeinen Formel I enthält.
 (Priorität: 1. August 1979).

7. Wirkstoffkonzentrat nach Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Wirkstoff eine oder mehrere Verbindung(en) der allgemeinen Formel I enthält (worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und A die im Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben).
(Priorität: 21. Januar 1977).

Hierzu 2 Seiten Formeln

Rodentizides Mittel und Verfahren zur Herstellung des Wirkstoffes

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von neuen Verbindungen rodentizider Wirksamkeit. Die Erfindung betrifft weiterhin die obigen neuen Verbindungen enthaltende rodentizide Wirkstoffkonzentrate und rodentizide Mittel. Bekanntlich ist gegenwärtig die wirksamste Methode zur Bekämpfung der schädlichen Nagetiere die Verwendung von antikoagulant wirkende Stoffe enthaltenden Mitteln, da diese nicht prompt wirken (ihre Wirkung binnen 4–10 Tagen ausüben) und den Verdacht der Tiere nicht erwecken. Die meist verbreiteten Vertreter dieser Gruppe von antikoagulanten Wirkstoffen sind die Derivate von 4-Hydroxykumarin und 1,3-Indandion.

Die enolischen tautomeren Formen der 4-Hydroxy-kumarine und 1,3-Indandione sind schwach sauren Charakters und bilden Salze mit starken anorganischen oder organischen Basen. Diese Salze sind im Wasser besser löslich als die 4-Hydroxy-kumarine oder 1,3-Indandione selbst und werden deshalb in erster Reihe zur Herstellung von wäßrigen Mitteln eingesetzt, wobei die nicht-wäßrigen (z. B. öligen oder mit organischen Lösungsmittel gebildeten) Mittel im allgemeinen aus den sauren Wirkstoffen hergestellt werden (US Patentschriften Nr. 2687365 und 2900302).

In der Literatur wurden mehrere, als Wirkstoff 4-Hydroxy-kumarin- oder 1,3-Indandion-Derivate enthaltenden rodentiziden Konzentrate beschrieben. In der DOS Nr. 2227843 wurden mit Polyäthylenglykol gebildete konzentrierte Lösungen von Difacinon[2-(2,2-Diphenyl-acetyl)-1,3-indandion] und Chlorfacinon[2-(2-(4-Chlor-phenyl)-2-phenylacetyl)-1,3-indandion] mit einem Wirkstoffgehalt von 0,01 bis 15 g/kg offenbart. Mit Benzolhomologen gebildete konzentrierte Lösungen von Chlorfacinon mit einem Wirkstoffgehalt von 50 bis 100 g/l wurden ebenfalls beschrieben (s. DOS Nr. 2341835). Diese Konzentrate werden vor der Verwendung mit Wasser verdünnt und die verdünnten Lösungen für die Vertilgung der Nagetiere in Form von Sprühmitteln, oder Trinkflüssigkeiten oder zum Imprägnieren der Getreidekörner eingesetzt.

Im französischen Zusatzpatent Nr. 95858 wird ein Mittel gegen Bismarratten empfohlen, welches aus mit einer öligen Lösung von Chlorfacinon imprägnierten dehydratierten Gemüseteilen besteht. Der Wirkstoffgehalt der öligen Lösung beträgt 0,25–0,75 g/l, wobei der fertige Köder 0,002–0,0065% Wirkstoff enthält.

Es werden in der französischen Patentschrift Nr. 1601076 0,25–0,75 g/l Warfarin[2-Oxo-3-(1-phenyl-3-oxo-butyl)-4-hydroxy-kumarin] enthaltende ölige Lösungen beschrieben, welche zur Herstellung von rodentiziden Ködern verwendet werden können.

Es wurden auch Difacinon enthaltende ölige Konzentrate beschrieben (DOS Nr. 2218893). Die weniger toxischen Konzentrate enthalten 0,1–2,5 g/l des Wirkstoffes, wobei der Wirkstoffgehalt der mehr toxischen Konzentrate 2,5–5,0 g/l beträgt. Diese relativ große Wirkstoffmenge kann jedoch in Lösung gehalten werden nur bis das Gemisch warm ist und deshalb muß die Lösung sofort zur Herstellung der Köder eingesetzt werden.

Von den Wirkstoffkonzentraten haben die organische Lösungsmittel (z. B. Benzolhomologe, Polyglykole usw.) enthaltenden bekannten Konzentrate den Nachteil, daß sie nach Verdünnung mit Wasser keine stabile Emulsionen bilden. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß wenn die wäßrigen Emulsionen zum Imprägnieren von Getreidekörnern oder sonstigen Nährstoffen (z. B. getrocknete Äpfel oder Rüben) verwendet werden, der Wassergehalt des Produktes so stark erhöht wird, daß ein nachträgliches Trocknen des Produktes erforderlich wird um die Schimmelbildung und das Faulen des imprägnierten Köders zu vermeiden. Der dazu erforderliche Energie- und Arbeitsaufwand schließt die Anwendung dieser komplexen Methode zum betrieblichen Herstellung von Ködern weitgehend aus.

Die öligen Konzentrate besitzen gegenüber den mit organischen Lösungsmitteln gebildeten Konzentraten mehrere Vorteile. Von den wichtigsten Vorteilen können die folgenden erwähnt werden: die mit öligen Konzentraten imprägnierten Nährmittel müssen nachträglich nicht getrocknet werden; die unter Anwendung von öligen Konzentraten hergestellten Köder sind viel mehr wasserfest als die mit organischen Lösungsmitteln erhaltenen Produkte; die in solchen Konzentraten als Trägerstoff verwendeten Erdölfraktionen locken die Nagetiere an. Ein Nachteil besteht jedoch darin, daß die Indandion- und Hydroxykumarin-Derivate in Ölen viel weniger lösbar sind als in Benzolhomologen oder Polyglykolen. Der höchste Wirkstoffgehalt der meisten bekannten öligen Konzentrate beträgt 2–2,5 g/l und sogar diese geringe Wirkstoffmenge ist zur Lagerung nur beschränkt geeignet.

Der geringe Wirkstoffgehalt (0,20–0,25%) der öligen Konzentrate bringt den weiteren Nachteil mit sich, daß das Konzentrat in so großen Mengen auf den Trägerstoff aufgebracht werden muß, daß die meisten hydrophilen Trägerstoffe solche große Mengen der öligen Lösung nur schwer und sehr langsam absorbieren können. Die Mehrheit der bei der Herstellung der Köder als Träger verwendeten Produkte (z. B. von den Nagetieren beliebte Getreidekörner, getrocknete Gemüsen, Früchte usw.) sind eines hydrophilen Charakters und besitzen eine ziemlich begrenzte Ölabsorptionsfähigkeit. Zur Herstellung von Ködern mit einem geeigneten Wirkstoffgehalt muß als vom Wirkstoffkonzentrat mit einem geringen Wirkstoffgehalt (d. h. vom noch stabilen Präparat) eine verhältnismäßig große Menge (welche durch den Träger nicht absorbiert werden kann) oder vom Konzentrat mit einem großen Wirkstoffgehalt (d. h. vom instabilen Präparat) eine kleinere Menge (welche noch leicht absorbiert werden kann) auf den Träger aufgebracht werden. Beide obigen Lösungen stoßen gegen Schwierigkeiten und diese Tatsache wesentlich hindert die Anwendung der öligen Wirkstoffkonzentrate bei der Herstellung der rodentiziden Mittel in betrieblichen Maßstäben.

Ein weiterer Nachteil des geringen Wirkstoffgehaltes tritt bei der auf großen landwirtschaftlichen Gebieten durchgeführten (d. h. auf einmal eine große Menge rodentizides Mittel verwendenden) Nagetiervertilgung auf. Es ist nämlich insbesondere bei der betrieblichen Vertilgung von Feldnagetieren unentbehrlich, daß jährlich mehrmals auf einmal eine große Menge des binnen kurzer Zeit verwendbaren Mittels zur Verfügung stehen soll. Es soll hier berücksichtigt werden, daß das jährliche Erscheinen der Feldnagetiere nicht konstant ist sondern von mehreren Faktoren (in erster Reihe von den Wetterverhältnissen) abhängt. Die

genaue Menge des zur Verteilung erforderlichen rodentiziden Mittels läßt sich dementsprechend nicht mit Sicherheit voraussagen. Es soll für Sicherheitsvorräte Sorge getragen werden und eine dauernde Lagerung ist oft notwendig. Zur Herstellung von 1000 Tonnen eines Feldmausvertilgungsmittels mit einem üblichen Wirkstoffgehalt von 75 ppm muß z. B. 30000 Liter des öligen Präparates mit einem Wirkstoffgehalt von 0,25 % gelagert oder binnen kurzer Zeit hergestellt werden. Die Herstellung und Lagerung dieses sehr großen Lösungsvolumens verursacht große Schwierigkeiten, insbesondere wenn die Lagerungsstabilität des Konzentrats unzureichend ist.

Das Ziel der Erfindung ist die Beseitigung der mit dem geringen Wirkstoffgehalt und Lagerungsinstabilität der öligen rodentiziden Wirkstoffkonzentrate zusammenhängenden Schwierigkeiten.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß die als Wirkstoff der rodentiziden Mittel verwendeten 4-Hydroxy-kumarin- und 1,3-Indandion-Derivate nicht nur mit den in der Literatur beschriebenen anorganischen Basen und niederen Alkylaminen oder Alkanolaminen Salze bilden, sondern auch mit weniger basischen, sterisch gehinderten langkettigen sekundären und tertiären aliphatischen Aminen in eine Säure-Base-Wechselwirkung eintreten und die Öllöslichkeit der gebildeten neuen Additionsverbindungen (weiterhin: Additionsverbindungen) höher als dieselbe der sauren Stammverbindung ist.

Es wurde weiterhin gefunden, daß während die oben erwähnten bekannten Wirkstoffe kristalline Verbindungen mit hohem Schmelzpunkt sind, die neuen Additionsverbindungen bei Raumtemperatur überwiegend eine ölige, harzige oder wachsartige Konsistenz zeigen d. h. nicht kristallin sind und sich zur Herstellung von rodentiziden Wirkstoffkonzentraten, welche hochkonzentriert, in flüssigem Zustand dauerhaft lagerfähig und leicht verwendbar sind, besonders eignen.

Gegenstand der Erfindung ist einerseits ein Verfahren zur Herstellung von neuen Additionsverbindungen mit rodentiziden antikoagulant Eigenschaften der allgemeinen Formel (I), worin

A eine Valenzbindung oder ein Sauerstoffatom ist;

R¹ eine Gruppe der allgemeinen Formel IV – worin Y tert. Butyl, Isobutyl, Diphenylmethyl, 4-Methyl-diphenylmethyl, 4-Chlor-diphenylmethyl, oder 4-Brom-diphenylmethyl bedeutet – oder eine Gruppe der allgemeinen Formel V – worin Q Phenyl oder 4-Chlor-phenyl bedeutet – oder 1-Tetralyl darstellt; mit der Bedingung, daß falls A eine Valenzbindung ist, R¹ nur für eine Gruppe der allgemeinen Formel IV stehen kann und falls A ein Sauerstoffatom ist, R¹ nur für Tetralyl oder eine Gruppe der allgemeinen Formel V stehen kann;

R² Wasserstoff, C₁₋₂₂ geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder C₁₂₋₂₀ Alkenyl bedeutet;

R³ und R⁴ unabhängig voneinander C₁₋₂₂ geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder C₁₂₋₂₀ Alkenyl bedeuten; wobei R², R³ und R⁴ zusammen mindestens 12 Kohlenstoffatome enthalten.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine Verbindung der allgemeinen Formel II (worin R¹ und A die obige Bedeutung haben) mit einem Amin der allgemeinen Formel III umgesetzt (worin R², R³ und R⁴ die obige Bedeutung haben).

Die Erfindung betrifft weiterhin rodentizide Mittel. Die erfindungsgemäßen rodentiziden Mittel können teilweise Konzentrate darstellen, welche in einer Menge von 0,3 bis 95 Gew.-% eine oder mehrere Verbindung(en) der allgemeinen Formel I zusammen mit Verdünnungsmitteln und/oder anderen Zusatzstoffen, und zwar Farbstoffen, den Geschmack verbessernden Stoffen, Geruchsstoffen und/oder blutungssteigernden Mitteln enthalten.

Den anderen Teil der erfindungsgemäßen rodentiziden Mittel bilden jene Präparate, welche als Wirkstoff in einer Menge von 0,001 bis 0,3 Gew.-% eine oder mehrere Verbindung(en) der allgemeinen Formel I (worin R¹, R², R³, R⁴ und A die obige Bedeutung haben) zusammen mit festen, flüssigen und/oder gasförmigen Trägern und gegebenenfalls anderen Hilfsstoffen und zwar Farbstoffen, den Geschmack verbessernden Stoffen, Geruchsstoffen, aktivitätsergänzenden und/oder aktivitätserweiternden Stoffen enthalten.

Die obigen beiden Präparattypen unterscheiden sich voneinander grundsätzlich in ihrem Wirkstoffgehalt. Die erfindungsgemäßen konzentrierten Mittel (in einigen Fällen sogar 95 Gew.-%) können zur Nagetierbekämpfung wegen Umweltsicherheitsgründen unmittelbar nicht eingesetzt werden, sondern müssen vor Gebrauch durch Verdünnung mit festen, flüssigen und/oder gasförmigen Trägern zuerst in Kompositionen mit einem niedrigen Wirkstoffgehalt (0,001–0,3 Gew.-%) überführt werden. Der wichtigste Vorteil der erfindungsgemäßen konzentrierten Mittel besteht darin, daß diese auf den, in den rodentiziden Mitteln üblichen festen Trägern (z. B. Getreidekörner) sehr leicht aufgebracht bzw. mit den, bei der Herstellung der flüssigen Kompositionen (z. B. Emulsionen) üblichen flüssigen Trägern vermischt werden können.

Es ist dem Fachmann offensichtlich, daß die Verbindungen der allgemeinen Formel (II) und infolgedessen auch die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in Form von Enol- und Oxo-Tautomeren vorliegen können. Der Einfachheit halber werden in der Beschreibung sowohl die Ausgangsstoffe als auch die Endprodukte als Enol-Tautomere bezeichnet. Die Erfindung umfaßt jedoch auch das, die Oxo-Tautomere als Ausgangsstoffe verwendende Verfahren und die Herstellung der entsprechenden Oxo-Tautomere. Die in der Beschreibung verwendeten Ausdrücke „eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)“ und „eine Verbindung der allgemeinen Formel (II)“ sind in einer solchen Weise zu interpretieren, daß sie sowohl die Enol- und Oxo-Tautomere als auch die Isomerenmischungen umfassen.

Einige, bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als Ausgangsstoffe verwendbaren Verbindungen der allgemeinen Formel (II) sind in der nachstehenden Tabelle 1 aufgezählt:

Tabelle 1

A	R ¹	Internationaler Name
Sauerstoffatom	1-Phenyl-3-oxo-butyl-	Warfarin
Sauerstoffatom	1-(4-Chlor-phenyl)-3-oxo-butyl	Cumachlor
Sauerstoffatom	1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthyl	Cumatetralyl
Valenzbindung	2,2-Dimethyl-propionyl	Pindon
Valenzbindung	2,2-Diphenyl-acetyl	Difacinon
Valenzbindung	2-(4-Chlor-phenyl)-2-phenylacetyl	Chlorfacinon
Valenzbindung	2-(4-Brom-phenyl)-2-phenylacetyl	Bromfacinon
Valenzbindung	2-(4-Methyl-phenyl)-2-phenylacetyl	Fentolactin
Valenzbindung	2-Methyl-butyryl	Valone

Sämtliche, in der Tabelle 1 angegebenen Verbindungen sind bekannt und können als rodentizide Mittel verwendet werden (s. R. Wegler: Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel; Springer Verlag, 1970, Band I., Seiten 614 und 627).

Als Amine der allgemeinen Formel (III) können im erfindungsgemäßen Verfahren vorteilhaft die folgenden Verbindungen eingesetzt werden: N,N-Dimethyl-dodecylamin, N,N-Dimethyl-tridecylamin, N,N-Dimethyl-hexadecylamin, Trioctylamin, bis(Dodecyl)-amin, tris-(Dodecyl)-amin, bis-(Tridecyl)-amin, tris-(Tridecyl)-amin, bis-(Hexadecyl)-amin und bis-(Okta-decyl)-amin.

Die Additionsverbindungen der allgemeinen Formel I können erfindungsgemäß ganz einfach hergestellt werden, indem man eine äquivalente Menge eines Amins der allgemeinen Formel (III) einer Verbindung der allgemeinen Formel (II) zugibt und das Gemisch – vorteilhaft unter Rühren und Erwärmen – in eine homogene Schmelze überführt. Die Umsetzung kann jedoch auch in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt werden; nach Beendigung der Reaktion kann das Lösungsmittel z. B. durch Eindampfen des Reaktionsgemisches entfernt werden. Bei dem Vermischen der Reaktanten findet eine milde Steigerung der Reaktionstemperatur statt, welche im allgemeinen eine geeignete Reaktionsgeschwindigkeit sichert. In einigen Fällen kann jedoch die Reaktion durch Erwärmen beschleunigt oder vollständig gemacht werden. Das Reaktionsgemisch wird insbesondere in solchen Fällen erwärmt, wenn einer der beiden Ausgangsstoffe nicht genügend lösbar ist.

Sollte man Ausgangsstoffe eines niedrigeren Reinheitsgrads (z. B. technische Produkte) verwenden, wird die Umsetzung vorteilhaft so durchgeführt, daß man einen der beiden Ausgangsstoffe im Überschuß einsetzt und als Reaktionsmedium eine Flüssigkeit verwendet, in welcher entweder das Amin der allgemeinen Formel (III) oder der Verbindung der allgemeinen Formel (II) nur schwach löslich ist. In diesem Falle können sowohl die im Überschuß verwendete und nicht-umgesetzte Komponente als auch die Verunreinigungen vom gelösten Endprodukt sehr leicht getrennt werden. Manchmal kann man vorteilhaft so verfahren, daß man die Umsetzung in Gegenwart einer solchen inerten Flüssigkeit durchführt, in welcher das Endprodukt nur sehr schwach oder überhaupt nicht löslich ist. In solchen Fällen scheidet die Additionsverbindung der allgemeinen Formel I aus der Lösung in Form eines harzartigen Produktes oder einer unvermischbaren öligen Phase aus und kann – z. B. durch Dekantieren der Lösung – ganz einfach isoliert werden.

Die Reihenfolge der Zufügung der Reaktionskomponenten und des Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches wird in jedem Falle unter Berücksichtigung der Reaktionsbedingungen und der Eigenschaften der Ausgangsstoffe gewählt. Falls die Herstellung von reinen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) beabsichtigt wird, muß den Löslichkeitsverhältnissen große Aufmerksamkeit gewidmet werden, da die in das ölige oder harzartige Endprodukt einmal bereits gelangten Verunreinigungen nur unter sehr großen Schwierigkeiten entfernt werden können.

Es liegt dem Fachmann an der Hand, daß die als Wirkstoff von Nagetiervertilgungsmitteln zu verwendbaren Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nicht in ganz reinem Zustand vorliegen müssen. In den erfindungsgemäßen rodentiziden Konzentraten oder verdünnten Mitteln können als Wirkstoff durch Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formeln II und III technischem Reinheitsgrad hergestellte verunreinigte Verbindungen der allgemeinen Formel (I) ebenfalls eingesetzt werden. Die Amine der allgemeinen Formel (III) enthalten als Verunreinigungen im allgemeinen isomere Amine oder Aminhomologe. Bei der Anwendung von solchen Aminen bei der Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I), wird als Endprodukt ein Gemisch der entsprechenden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) erhalten. Solche Gemische lassen sich bei der Herstellung der erfindungsgemäßen rodentiziden Konzentrate oder Mittel vorteilhaft verwenden. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können als Amin-Reaktanten vorzugsweise die unter dem Namen „Genamin“ in den Handel gebrachten sekundären bzw. tertiären Amingemische der Firma Hoechst A. G. eingesetzt werden. Die Kohlenstoffatomzahl der Amine liegt zwischen 20 und 41.

Wie bereits erwähnt, enthalten die erfindungsgemäßen konzentrierten rodentiziden Mittel als Hauptkomponente eine oder mehrere Verbindung(en) der allgemeinen Formel I, insgesamt in einer Menge von 0,3 bis 95 Gew.-%. Falls die Konzentrate als Hauptkomponente eine Gemisch von mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel I enthalten, können diese Gemische aus Additionsverbindungen eines bestimmten Amins der allgemeinen Formel III mit verschiedenen Ausgangsstoffen der allgemeinen Formel II oder Additionsverbindungen einer bestimmten Verbindung der allgemeinen Formel II mit verschiedenen Aminen der allgemeinen Formel III bestehen. Diese Gemische können in einem einzigen Reaktionsschritt hergestellt werden. Man kann selbstverständlich auch so verfahren, daß man die einzelnen Verbindungen der allgemeinen Formel I in separaten Verfahrensstufen herstellt und die so erhaltenen Endprodukte miteinander vermischt.

Die erfindungsgemäßen rodentiziden Konzentrate enthalten außer dem Wirkstoff oder den Wirkstoffen der allgemeinen Formel (I) ein oder mehrere flüssige Verdünnungsmittel. Man kann vorzugsweise hochsiedende Kohlenwasserstoffe, z. B. Erdölfraktionen (z. B. Paraffinöl, Vaselineöl, Spindelöl usw.), pflanzliche Öle (z. B. Sonnenblumenöl, Rapsöl, Leinöl usw.), tierischen Ursprungs (z. B. verschiedene Fischöle), synthetische Öle (z. B. Silikonöle, Glyceride von Fettsäuren, Fettalkohole, höhere Fettsäuren/vorzugsweise ungesättigte Verbindungen/) oder Gemische davon verwenden. Die Konzentrate, insbesondere jene mit einem höheren Wirkstoffgehalt, können als Verdünnungsmittel Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel II und/oder Amine der allgemeinen Formel (III) enthalten. Die öligen Konzentrate mit einem geringen Wirkstoffgehalt können als Verdünnungsmittel vorteilhaft Erdölfraktionen (vorzugsweise Vaselineöl) enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel können gegebenenfalls auch übliche Zusatzstoffe (z. B. den Geschmack verbessernde Mittel, wie Versüßungsmittel; Geruchstoffe, Farbstoffe, Konservierungsmittel, oberflächenaktive Mittel und auch blutungssteigernde Mittel, wie z. B. Kalciferol, Sulfonamiden, Acetylsalicylsäure, Phenylbutazon usw.) enthalten.

Der Wirkstoffgehalt der erfindungsgemäßen Konzentrate kann – als äquivalente Menge der Verbindungen der allgemeinen Formel II ausgedrückt – etwa 0,2–60 Gew.-% betragen.

Aus den erfindungsgemäßen neuen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können außer den obenerwähnten rodentiziden Konzentraten auch andere rodentizide Mittel hergestellt werden. Diese Mittel können nach an sich bekannten Methoden entweder aus den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder den davon hergestellten öligen Konzentraten als Ausgangsstoff hergestellt werden. Rodentizide Köder können: z. B. so hergestellt werden, daß man ölige Konzentrate – gegebenenfalls nach Verdünnung – auf Getreidekörner, getrocknete Gemüse, getrocknete Obst und/oder andere Nahrungsmittel aufbringt. Aerosole Mittel können durch Vermischen der Konzentrate mit Treibstoffen (z. B. Difluordichlormethan) hergestellt werden. Die zur Beschützung von lebendigen Pflanzenkulturen verwendbaren Sprühmittel können durch Vermischen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder solche enthaltenden Konzentrate mit nicht-phytotoxischen inerten Lösungsmitteln (z. B. Alkohole, Ester, Ketone, Kohlenwasserstoffe oder Gemische davon) hergestellt werden. Zur Beschützung durch Sprühen dienen auch die

emulgierbaren Konzentrate; diese Mittel können außer dem Wirkstoff und Lösungsmittel (oder den Wirkstoffen und Lösungsmitteln, z. B. Öle, Ester, Ketone) auch ein oder mehrere oberflächenaktive(n) Mittel enthalten. Die emulgierbaren Konzentrate werden vor Gebrauch mit Wasser auf die gewünschte Konzentration verdünnt und auf das zu behandelnde Gebiet gesprüht. Durch Auflösen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in nicht-ölgigen organischen Lösungsmitteln (z. B. Alkohole, Ketone oder niedere Kohlenwasserstoffe) können Konzentrate hergestellt werden, welche z. B. zur Herstellung der oben erwähnten Köder dienen können.

Die erfindungsgemäßen rodentiziden Mittel können außer dem Wirkstoff und den flüssigen, festen und/oder gasförmigen Trägern auch übliche Zusatz- oder Hilfsstoffe (wie oberflächenaktive Mittel, den Geschmack verbessernde Mittel, Geruchstoffe, Farbstoffe, Konservierungsmittel usw.) enthalten. Der Wirkstoffgehalt dieser Mittel beträgt 0,001–0,3 Gew.-%. Die wichtigsten Vorteile der vorliegenden Erfindung gegenüber dem Stande der Technik können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

- a) Aus den Wirkstoffen der allgemeinen Formel (I) können Konzentrate mit einem Wirkstoffgehalt um mehrere Größenordnungen höher als die bekannten Konzentrate hergestellt werden. Im Gegensatz zu den bekannten Produkten sind diese Konzentrate auch in der Kälte stabil und können für eine lange Zeitdauer ohne bemerkbaren Änderungen gelagert werden. Durch die vorliegende Erfindung können die mit dem Raumanspruch und der Instabilität der Lagerung zusammenhängenden Schwierigkeiten vollständig behoben werden.
 - b) Unter Anwendung der erfindungsgemäßen öligen Konzentrate mit einem um mehrere Größenordnungen größeren Wirkstoffgehalt können rodentizide Köder sehr einfach und wirtschaftlich, sogar im betrieblichen Maßstabe hergestellt werden. Der Kreis von Köderträgerstoffen kann durch Anwendung der erfindungsgemäßen Konzentrate wesentlich erweitert werden; die erfindungsgemäßen Konzentrate können nämlich ganz einfach auch auf solche Nährstoffe aufgebracht werden, welche wegen ihrer niedrigen Ölabsorptionsfähigkeit zur Herstellung von Ködern bisher nicht verwendet werden könnten, obwohl ihre anderen Eigenschaften (z. B. Charakter der Pflanzenkultur, Verbrauchsgewohnheit der Nagetiere usw.) dazu geeignet waren. Bei der Anwendung der nicht-ölgigen (mit Lösungsmitteln gebildeten) Wirkstoffkonzentrate kann erfindungsgemäß gegenüber den bekannten Mitteln ebenfalls eine wesentliche Konzentrationserhöhung erreicht werden und dies ist z. B. bei der Anwendung der ULV-Sprühungstechnik wichtig.
 - c) Die erfindungsgemäßen öligen Konzentrate können mit Verdünnungsmitteln sehr einfach vermischt werden und deshalb erübrigt sich bei der Herstellung der ganzschäftigen Kompositionen mit einem niedrigen Wirkstoffgehalt (z. B. Spritzbrühen) das umständliche Rühren und Erwärmen.
- Weitere Einzelheiten der vorliegenden Erfindung sind den nachstehenden Beispielen zu entnehmen, ohne den Schutzzumfang auf diese Beispiele einzuschränken.

Beispiel 1

Ein Gemisch von 1 g (3,42 Millimole) Kumatetralyl und 1,3 g (3,42 Millimole) bis-(Tridecyl)-amin werden 120–130°C so lange gerührt, bis eine homogene Schmelze gebildet wird. Die erhaltene Schmelze wird auf Raumtemperatur gekühlt. Das bis-(Tridecyl)-amin Salz des Kumatetralyls wird in Form einer beinahe farblosen, teerartigen harzigen Substanz erhalten. Das Produkt befestigt sich bei -12°C und bildet eine glasartige Substanz. Erstarrungspunkt: +20°C; $n_D^{20} = 1,5395$. Das Produkt ist bei Raumtemperatur in 5 Volumenteilen von Vaselineöl, Sonnenblumenöl oder Glycerintrioleat sehr gut lösbar. Dagegen kann das Kumatetralyl bei Raumtemperatur nur in 2500 Volumenteilen Vaselineöl, 920 Volumenteilen Sonnenblumenöl oder 150 Volumenteilen Glycerintrioleat aufgelöst werden.

Beispiel 2

Ein Gemisch von 4,18 g (15,5 Millimole) Dimethyl-hexadecylamin, 5,82 g (15,5 Millimole) Chlorfacinon und 20 ml n-Hexan wird eine Stunde lang unter Rückfluß erhitzt. Während dieser Zeitdauer geht das feste Chlorfacinon vollständig in Lösung und eine klare orangefarbige Lösung bildet sich. Das Lösungsmittel wird abdestilliert. Das Dimethyl-hexadecylamin Salz des Chlorfacinons wird in Form eines gelblich-braunen dicken Rückstandes erhalten, $n_D^{20} = 1,5731$. Beim Abkühlen kristallisiert das Produkt nicht, sondern bildet einen glasartigen Feststoff bei +11°C.

Analyse (auf die Formel $C_{41}H_{84}ClNO_3$):

berechnet: C: 76,43%, H: 8,45%, Cl: 5,50%;

gefunden: C: 76,53%, H: 8,52%, Cl: 5,46%.

Beispiel 3

Ein Gemisch von 2 g (3,82 Millimole) tris-(Dodecyl)-amin und 40 ml Hexan wird unter Rückfluß erhitzt. Dem Gemisch wird Difacinon in kleinen Portionen (etwa 0,1 g) so lange zugefügt, bis die letzte Portion bei Siedetemperatur nicht mehr in Lösung geht. Es werden insgesamt 1,43 g Difacinon zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt und zwei Tage lang stehengelassen um das überschüssige kristalline Difacinon zu entfernen. Die Kristalle werden abfiltriert, mit ein wenig Hexan gewaschen. Das Filtrat wird mit der Waschflüssigkeit vereinigt und das Lösungsmittel abdestilliert.

Es werden 0,11 g von nicht-umgesetzten Difacinon entfernt. In der Umsetzung hat 1,32 g (3,87 Millimole) Difacinon teilgenommen, und diese Menge ist mit dem eingesetzten Amin praktisch äquivalent.

Das tris-(Dodecyl)-amin Salz des Difacinons wird in Form eines gelblichbraunen Öls erhalten, $n_D^{20} = 1,5348$. Beim Abkühlen kristallisiert das Produkt nicht, sondern bildet bei +9°C eine glasartige feste Substanz.

Beispiel 4

Ein Gemisch von 1 g (2,67 Millimole) Chlorfacinon, 1,14 g (3,2 Millimole) tris-(Oktyl)-amin und 50 ml Acetonitril wird so lange unter Rückfluß erhitzt, bis die Menge des als separate Phase anwesenden tris-(Oktyl)-amins nicht mehr abnimmt und sich eine beinahe klare homogene Lösung bildet. Das Gemisch wird zu Raumtemperatur gekühlt, das überschüssige tris-(Oktyl)-amin mit Hilfe eines phasenabtrennenden Filterpapiers abgetrennt und die Acetonitril-Lösung auf -18°C gekühlt. Das tris-(Oktyl)-amin Salz des Chlorfacinons scheidet an die Wand des Kolbens in Form eines gelblichbraunen Harzes aus. Das Lösungsmittel wird durch Dekantieren entfernt, das harzige Produkt zweimal mit je 15 ml Acetonitril gewaschen (Auflösen und Abkühlen), und die Lösungsmittelsuren werden aus dem Produkt unter vermindertem Druck entfernt.

Es werden 0,51 g einer harzartigen Substanz erhalten, $n_D^{20} = 1,5582$. Beim Abkühlen kristallisiert das Produkt nicht, sondern bildet bei $+10^\circ\text{C}$ einen glasartigen Feststoff.

Analyse (auf die Formel $\text{C}_{47}\text{H}_{66}\text{ClNO}_3$):

berechnet: C: 77,81%, H: 8,76%, Cl: 4,89%;

gefunden: C: 77,87%, H: 8,81%, Cl: 4,78%.

Das Produkt ist in Alkoholen, Aceton, Hexan und Dichlormethan sogar bei Raumtemperatur gut lösbar. 1 g des als Ausgangsstoff verwendeten Chlorfacinons kann bei Raumtemperatur nur in 1000 ml n-Hexan aufgelöst werden.

Beispiel 5

Ein Gemisch von 1 g (2,67 Millimole) Chlorfacinon, 0,7 g (3,28 Millimole) Dimethyl-dodecyl-amin und 100 ml n-Hexan wird unter Rückfluß erhitzt. Das feste Chlorfacinon geht binnen etwa 20 Minuten vollständig in die Lösung und gleichzeitig scheidet das Endprodukt in Form einer gelblichbraunen öligen Phase aus. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt und die, das überschüssige Amin enthaltende Hexan-Phase dekantiert. Das ölige Produkt wird mit 20 ml Hexan vermischt, das Gemisch zum Sieden erhitzt, danach Kühlen gelassen und die Hexanphase wird durch Dekantierung entfernt. Diese Reinigungsmaßnahmen werden zweimal wiederholt und das ölige Produkt wird schließlich zwecks Entfernung des Lösungsmittels einer Behandlung unter vermindertem Druck unterworfen.

Es werden 0,81 g des Dimethyl-dodecylamin Salzes des Chlorfacinons in Form eines gelblichbraunen dicken Öls erhalten, $n_D^{20} = 1,5858$. Beim Abkühlen kristallisiert das Produkt nicht, sondern bildet bei -22°C einen glasartigen Feststoff.

Analyse (auf die Formel $\text{C}_{37}\text{H}_{46}\text{ClNO}_3$):

berechnet: C: 75,55%, H: 7,88%, Cl: 6,03%;

gefunden: C: 75,70%, H: 8,12%, Cl: 5,90%.

Das Produkt ist bei Raumtemperatur in 1 Volumenteil Methanol, Aceton oder Benzol sehr leicht lösbar. Dagegen kann 1 g des als Ausgangsstoff verwendeten Chlorfacinons bei Raumtemperatur nur in 1370 ml Methanol, 41 ml Aceton oder 8 ml Benzol aufgelöst werden.

Nach den, in den Beispielen 1–5 beschriebenen Verfahren werden die, in der Tabelle 2 aufgezählten neuen Verbindungen der allgemeinen Formel I hergestellt.

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Ausgangsstoffe		Methode (Beispiel)	Charakteristische Angaben der Endprodukte der allgemeinen Formel I			
	(II)	(III)		Farbe	Erscheinung	n_D^{20}	Erstarrungspunkt bzw. Schmelz- punkt $^\circ\text{C}$
6.	Chlorfacinon	bis(Tridecyl)-amin	5.	gelblichbraun	Harz	1,5445	+20
7.	Chlorfacinon	tris(Dodecyl)-amin	2.	orangengelb	Öl	1,5420	0
8.	Chlorfacinon	tris(Octyl)-amin	1.	gelblichbraun	Öl	1,5600	+10
9.	Difacinon	Dimethyl-dodecyl-amin	2.	braun	Öl	1,5800	+10
10.	Difacinon	Dimethyl-hexadecyl-amin	2.	dunkelbraun	Öl	1,5648	+17
11.	Kumatetralyl	tris(Dodecyl)-amin	4.	orangengelb	Öl	1,5215	+4
12.	Kumatetralyl	Dimethyl-dodecyl-amin	4.	butterfarbig	kristallin		52,5–53
13.	Kumatetralyl	Dimethyl-hexadecyl-amin	4.	butterfarbig	kristallin		70–71
14.	Warfarin	tris(Octyl)-amin	4.	gelblichbraun	Öl	1,5322	-12
15.	Warfarin	Dimethyl-dodecyl-amin	1.	goldgelb	Öl	1,5527	0
16.	Warfarin	tris(Dodecyl)-amin	4.	orangengelb	Öl	1,5188	+2
17.	Kumachlor	Dimethyl-dodecyl-amin	1.	gelblichbraun	Öl	1,5439	
18.	Valone	Dimethyl-dodecyl-amin	5.	zitronengelb	kristallin		57–59
19.	Valone	tris(Octyl)-amin	1.	bräunlichrot	Öl	1,5192	15
20.	Valone	tris(Dodecyl)-amin	1.	bräunlichrot	Öl	1,4955	-15

Beispiel 21

Ein Konzentrat mit einem Wirkstoffgehalt an einer Verbindung der allgemeinen Formel I, welcher 50% Chlorfacinon entspricht, wird durch Vermischen der nachstehenden Komponenten hergestellt:

91,8 Gew.-% Chlorfacinon-gemischtes Amin (Genamin SO 302 D) Salz

8,2 Gew.-% Genamin SO 302 D.

Das als Salzbildner und Verdünnungsmittel dienende tertiäres Amin ist ein Gemisch von Dimethyl-[langkettige alk(en)yl]-aminen, worin die Alk(en)ylgruppen 14, 16 und 18 Kohlenstoffatome enthalten (Herstellerfirma: Hoechst AG.).

Das Salz wird so hergestellt, daß man 1 Gew. Chlorfacinon mit 1 Volumenteil (0,78 Gewichtsteile) Genamin SO 302 D unter Erwärmen in eine homogene Schmelze überführt. Man kann jedoch auch so vorgehen, daß man 50 Gewichtsteile Chlorfacinon in 50 Gewichtsteile Genamin SO 302 D löst und dadurch die im überschüssigen Amin gebildete Lösung des Salzes in einem Schritt erhält.

Das Konzentrat ist eine homogene, durchsichtige, orangengelbe, zähflüssige, bei Raumtemperatur dauerhaft flüssige Substanz. Spezifisches Gewicht 0,939 g/ml; Brechungsindex $n_D^{20} = 1,5711$; die bei 50°C bestimmte Viskosität beträgt 790 cSt. 1 g des Mittels ist bei Raumtemperatur bereits in 1 ml Methanol, Aceton, Benzol oder Methyl-äthyl-äther leicht und klar lösbar.

Beispiel 22

Durch Vermischen der nachstehenden Komponenten wird ein zwei Wirkstoffe enthaltendes Konzentrat mit einem Gehalt von 25 Gew.-% an der Verbindung der allgemeinen Formel II hergestellt:

1 g Kumatetralyl }
1 g Chlorfacinon } in Form vom des mit 3,3 g tris(Dodecyl)-amin gebildeten Salzes

1,2 g Glycerintrioleat

1,4 g Sudan Rot 7 B flüssig (50%ige ölige Lösung des Farbstoffes, Herstellerfirma BASF AG.)

0,1 g Anisaroma

Das erhaltene Konzentrat enthält das Kumatetralyl und das Chlorfacinon in Form des mit tris(Dodecyl)-amin gebildeten Salzes. Das Konzentrat ist ein dunkelrotes zähflüssiges Öl, welches ohne Ausscheidung der Wirkstoffe für eine lange Zeitdauer gelagert werden kann. Nach Verdünnung zur entsprechenden Konzentration (z. B. mit einer weiteren Menge von Glycerintrioleat oder Sonnenblumenöl, Olivenöl und/oder Paraffinöl oder Vaselineöl) kann die Komposition auf Getreidekörnern leicht aufgebracht werden. Aus dem Konzentrat kann dementsprechend ein rodentizides Mittel (Köder) hergestellt werden.

Beispiel 23

Ein Konzentrat mit einem 0,5 Gew./Vol.-% Phentolacin entsprechenden Wirkstoffgehalt an einer Verbindung der allgemeinen Formel I kann durch Vermischen der nachstehenden Komponenten hergestellt werden:

1,25 g eines Phentolacin-tris(Dodecyl)amin-Salzes

0,1 g Oil Red O roter Farbstoff

90 ml Paraffinöl

10 ml Leinöl

1 g Vitamin D₃

Das Salz wird auf die im Beispiel 3 beschriebene Weise durch Umsetzung von 0,5 g (1,4 Millimol) Phentolacin und 0,75 g (1,4 Millimol) tris(Dodecyl)-amin hergestellt. Das Vitamin D₃ dient im öligen Konzentrat als wirkungssteigernde Komponente.

Das ölige Konzentrat obiger Zusammensetzung wird in einer Menge von 20 ml/kg auf die Oberfläche vom aufgetriebenen Reis aufgebracht. Das so erhaltene rodentizide Mittel, welches eine 100 ppm entsprechende Menge der Verbindung der allgemeinen Formel I enthält, kann zur Bekämpfung und Vertilgung von Ratten sehr vorteilhaft eingesetzt werden, weil der als Träger verwendete aufgetriebene Reis auf dem Wasser schwimmt und eine Fäulnis des Trägers wegen des öligen Überzuges nicht auftritt.

Beispiel 24

Ein Konzentrat, welches eine 5 g/l Difacinon entsprechende Menge an einem Wirkstoff der allgemeinen Formel I enthält, wird durch Vermischen der nachstehenden Komponenten hergestellt:

10,4 g eines Difacinon – Trioctylamin-Salzes

2 g Sudan Rot 7 B Farbstoff (Herstellerfirma BASF AG.)

990 ml Vaselineöl

Das Konzentrat ist dunkelrot, in einer dünnen Schicht vollständig klar und niederschlagfrei. Der Wirkstoffgehalt beträgt 5 g/l (= 0,58 Gew.-%; in Difacinon ausgedrückt).

Spezifisches Gewicht 0,854 g/ml; Viskosität bei 50°C 10,1 cSt. Das Konzentrat kann zur Herstellung von rodentiziden Ködern ohne weitere Verdünnung verwendet werden.

Beispiel 25

Ein Konzentrat, welches eine 25% Chlorfacinon entsprechende Menge eines Wirkstoffes der allgemeinen Formel I enthält, wird durch Vermischen der nachstehenden Komponenten hergestellt:

62,5 Gew. Teile eines Chlorfacinon – tris(Dodecyl)-amin Salzes

37,5 Gew. Teile einer 50%igen öligen Lösung des Sudan Rot 7 B flüssig Farbstoffes (Herstellerfirma BASF AG.)

Das Konzentrat ist ein dunkelrotes, beinahe schwarzes, dauerhaft niederschlagfreies, zähflüssiges Öl. Spezifisches

Gewicht 1,07 g/ml; Viskosität bei 50°C 178 cSt. Nach Verdünnung zur entsprechenden Konzentration kann diese Komposition zur Herstellung von Ködern verwendet werden.

Falls man 1 kg des obigen Konzentrats mit Paraffinöl oder Vaselineöl auf ein Endvolumen von 100 Liter verdünnt, wird ein Konzentrat mit einem Wirkstoffgehalt von 0,25 % üblicher Konzentration erhalten, welches zur Imprägnierung von Getreidekörnern, zwecks Herstellung von rodentiziden Ködern, auf bekannte Weise verwendet werden kann.

Beispiel 26

Ein emulgierbares Konzentrat, welches eine 10 Gew.-% Chlorfacinon entsprechende Menge eines Wirkstoffes der allgemeinen Formel I enthält, wird durch Vermischen der nachstehenden Komponenten hergestellt:

20 g des Konzentrats nach Beispiel 21

40 g Isopropylalkohol

40 g Nonit (nicht-ionisches Netzmittel, Herstellerfirma Budapesti Vegyiművek)

Das emulgierbare Konzentrat wird vor Gebrauch mit Wasser auf die, dem angegebenen Zweck entsprechende Endkonzentration verdünnt. Das Maß der Verdünnung wird der Sprühungstechnik entsprechend gewählt. Falls man z. B. 50 g emulgierbares Konzentrat obiger Zusammensetzung unter Rühren in 100 Liter Wasser gießt, wird eine milchartige feine Emulsion erhalten, welche im Falle einer Feldmausinfektion zur Sprühung von grünen Pflanzen (z. B. Luzerne) eingesetzt werden kann. Der Wirkstoffgehalt der gebrauchsfertigen Emulsion beträgt 50 ppm.

Beispiel 27

Ein, die im Beispiel 25 angegebene Zusammensetzung aufweisendes Konzentrat, welches eine 25 Gew.-% Chlorfacinon entsprechende Menge eines Wirkstoffes der allgemeinen Formel I enthält, wird mit einer Mischung von Sonnenblumenöl und Vaselineöl (Volumenverhältnis 1:9) zu einem Wirkstoffgehalt von 10 g/l verdünnt, wonach 0,75 l der so erhaltenen verdünnten

Mischung auf je 100 kg Weizen, Reis bzw. Gerste gleichmäßig verteilt wird. Das ölige Konzentrat saugt sich in die Körner sehr schnell ein, wobei eine Wartezeit von mehreren Stunden oder sogar mehreren Tagen sich erübrigt. Der Wirkstoffgehalt des erhaltenen roten körnigen rodentiziden Mittels beträgt 75 ppm. Diese Komposition kann in landwirtschaftlichen Gebieten zur Vertilgung von Feldmäusen in Abhängigkeit von Masse der Infiziertheit in einer Dosis von 15–20 kg/ha mit einer Wirksamkeit von 95–100% eingesetzt werden.

Die gegen Nagetierschädlinge ausgeübte Wirksamkeit bzw. an Nutztieren gezeigte Selektivität wird durch laboratorische Fütterungsversuche nachgewiesen, deren Ergebnisse der Tabelle 3 zu entnehmen sind.

Es ist der Tabelle 3 ersichtlich, daß die erfindungsgemäße rodentizide Komposition selektiv ist und die Nutztiere nicht schädigt. Die Nagetiere finden am Geschmack der erfindungsgemäßen rodentiziden Komposition Vergnügen. Dies wird dadurch unterstützt, daß im Falle einer Fütterung nach Geschmack (d. h. falls die Nagetiere das Futter von mehreren Futtern auswählen können) die Nager den erfindungsgemäßen Köder in einer, zu einem 60–100%igen Verenden führenden Mengen auffressen.

Tabelle 3

Tierart	Fütterung nur mit dem Köder				Fütterung nach Geschmack			
	1.	2.	3.	4.	1.	2.	3.	4.
Laboratorische weiße Ratte	1 2 3	40 40 20	34 39 20	85 97,5 100	3	20	20	100
Laboratorische weiße Maus	3	40	34	85	3	40	24	60
Hauskaninchen	5	10	0	0	5	10	0	0
Wildhase	5	8	0	0	10	10	0	0
Huhn	15	20	0	0	20	16	0	0
Fasan	15	16	0	0	15	12	0	0

1 = Zeitdauer des Versuches (in Tagen)

2 = Z. hl der Versuchstiere

3 = Zahl der verendeten Tiere

4 = Wirksamkeit (in %)

Beispiel 28

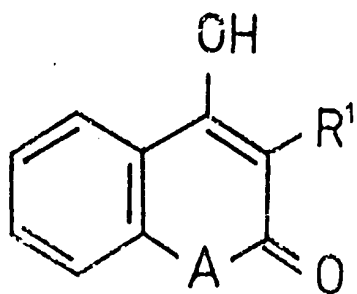
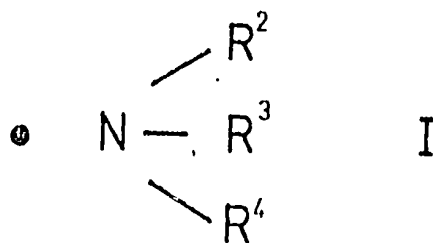
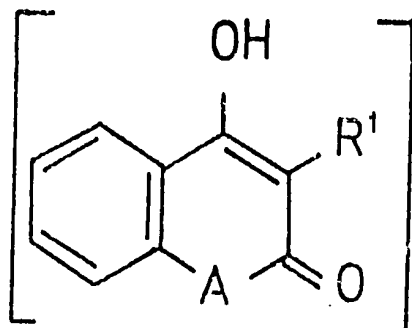
1,5 l eines, nach Beispiel 24 hergestellten öligen Konzentrats werden an 100 kg gerebelten (Teilchengröße 3–5 mm) Mais verteilt. Der Wirkstoffgehalt des so erhaltenen rodentiziden Mittels beträgt 75 ppm (in der Verbindung der allgemeinen Formel II ausgedrückt).

Die rodentizide Komposition wird auf einem landwirtschaftlichen Gebiet von 10000 ha mit verschiedenen Pflanzenkulturen mit Hilfe einer manuellen bzw. mechanischen Technologie ausgetragen. Auf den infizierten Gebieten werden vor dem Aufbringen die Baue und eine Woche nach der Behandlung die ausgegrabenen, d. h. noch bewohnten Gänge gezählt. Es wurde gefunden, daß auf den infizierten Gebieten die Zahl der bewohnten Gänge der Feldmäuse um 96% und dieselbe der Hamster um 56% vermindert wird. Keine Verendung der Nutztiere wurde beobachtet.

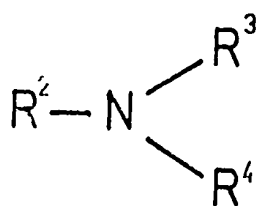
Beispiel 29

Ein öliges Konzentrat mit der Zusammensetzung nach Beispiel 25, welches eine 25 Gew.-% Chlorfacinon entsprechende Menge einer Verbindung der allgemeinen Formel I enthält, wird mit Vaselineöl zu einem Wirkstoffgehalt von 10 g/l verdünnt. Das erhaltene 1%ige ölige Konzentrat wird in einem Verhältnis von 3 Liter/100 kg in einer kontinuierlichen Mischvorrichtung auf gerebelten Mais aufgebracht. Der Wirkstoffgehalt des erhaltenen rodentiziden Mittels beträgt 300 ppm (in Chlorfacinon ausgedrückt).

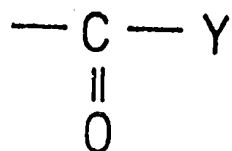
Die so erhaltene rodentizide Komposition wird mit Hilfe einer manuellen bzw. mechanischen Technologie auf 5000 ha eines durch Hamster infizierten und verschiedene Pflanzenkulturen enthaltenden Gebietes ausgetragen. Die rodentizide Wirksamkeit des Mittels wird auf die im Beispiel 28 beschriebene Weise ausgewertet. Auf den infizierten Gebieten wird die Zahl der bewohnten Gänge unter Einwirkung der Behandlung um 87% vermindert; gleichzeitig wird keine Verendung der Nutztiere beobachtet.



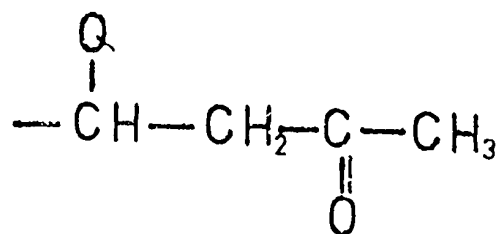
II



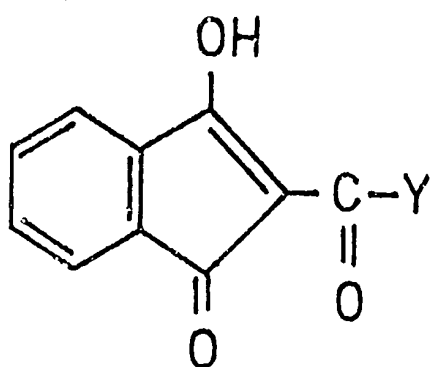
III



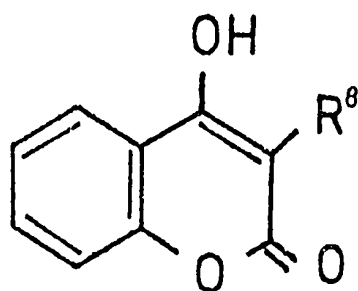
IV



V



VI



VII