

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 164854 B

Patentdirektoratet  
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 1448/91

(51) Int.Cl.5

C 07 C 265/12

(22) Indleveringsdag: 09 aug 1991

(24) Løbedag: 17 okt 1985

(41) Alm. tilgængelig: 09 aug 1991

(44) Fremlagt: 31 aug 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(62) Stamansøgning nr.: 2669/90

(30) Prioritet: 18 okt 1984 CH 4993/84 08 nov 1984 CH 5361/84 14 maj 1985 CH 2048/85

14 aug 1985 CH 3502/85

(71) Ansøger: \*Ciba-Geigy AG; Klybeckstrasse 141; CH-4002 Basel, CH

(72) Opfinder: Jozef \*Drabek; CH, Manfred \*Boeger; DE

(74) Fuldmægtig: Dansk Patent Kontor A/S

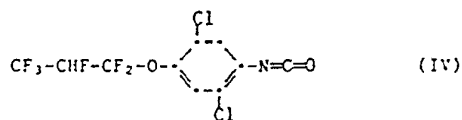
(54) 2,5-Dichlor-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluorpropyloxy)-phenylisocyanat

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

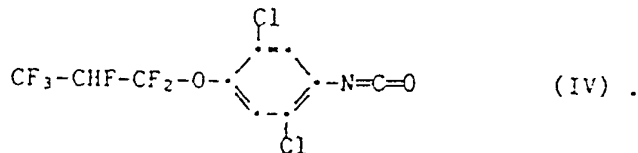
1448-91

Det hidtil ukendte 2,5-dichlor-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluorpropyloxy)-phenylisocyanat med formlen

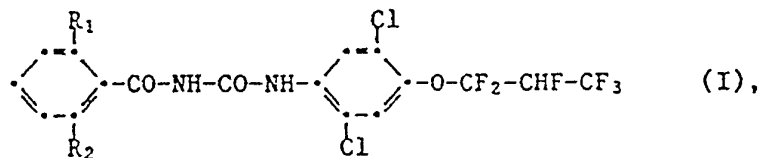


kan anvendes til fremstilling af N-benzoyl-N'-2,5-dichlor-4-hexafluorpropyloxy-phenylurinstoffer.

Den foreliggende opfindelsen angår det hidtil ukendte 2,5-dichlor-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluorpropyloxy)-phenylisocyanat med formlen



Forbindelsen ifølge opfindelsen kan anvendes til fremstilling af N-benzoyl-N'-2,5-dichlor-4-hexafluorpropyloxyphenylurinstoffer med den almene formel



- 10 hvori  $R_1$  betyder hydrogen, fluor, chlor eller methoxy, og  $R_2$  betyder fluor, chlor eller methoxy, samt saltene deraf.

Foretrukne forbindelser med formlen I er sådanne, hvori  $R_1$  betyder hydrogen, fluor eller chlor, og  $R_2$  betyder fluor, chlor eller methoxy.

- 15 Fremtrædende forbindelser med formlen I er endvidere sådanne, hvori  $R_1$  og  $R_2$  samtidigt betyder fluor, chlor eller methoxy.

- Foretrukne forbindelser med formlen I er endvidere sådanne, der er kendetegnet ved, at  $R_1$  betyder hydrogen, fluor eller chlor, og  $R_2$  betyder fluor eller chlor, samt ved, at  $R_1$  betyder hydrogen eller fluor, og  $R_2$  betyder fluor eller chlor.

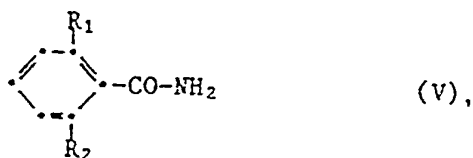
- Fra beskrivelsen til DE-offentliggørelsesskrift nr. 2.726.684 kendes substituerede N-benzoyl-N'-4-hexafluorpropyloxyphenylurinstoffer. Forbindelserne med formlen I

og de i ovennævnte DE-offentliggørelsesskrift omhandlede forbindelser adskiller sig indbyrdes i alt væsentligt ved, at forbindelserne kendt fra ovennævnte DE-offentliggørelsesskrift ved anilinophenylringen højst må bære to substituenter ( $R_3$  og  $R_4$ ), hvorimod forbindelserne med formlen I på det tilsvarende sted skal indeholde tre substituenter.

Det har nu overraskende vist sig, at forbindelserne med formlen I har en bedre insekticid virkning i forhold til de nært beslægtede kendte forbindelser.

Forbindelserne med formlen I kan fremstilles analogt med i og for sig kendte fremgangsmåder, jf. bl.a. DE-offentliggørelsesskrift nr. 2.123.236, nr. 2.601.780 og nr. 3.240.975.

En forbindelse med formlen I kan således eksempelvis fremstilles ved, at man omsætter forbindelsen med formlen IV med en forbindelse med formlen



hvor  $R_1$  og  $R_2$  har de ovenfor under formlen I anførte betydninger.

Omsætningen af forbindelsen med formlen IV med en forbindelse med formlen V kan fortrinsvis gennemføres under normalt tryk og i nærværelse af et organisk opløsningsmiddel eller fortyndingsmiddel. Som opløsningsmidler eller fortyndingsmidler kan eksempelvis anvendes ethere og etheragtige forbindelser, såsom diethylether, dipropylether, dibutylether, dioxan, dimethoxyethan og tetrahydrofuran,  $N,N$ -dialkylerede carboxylsyreamider, aliphatiske,

aromatiske samt halogenerede carbonhydrider, især benzen, toluen, xylen, chloroform, methylenchlorid, carbontetrachlorid og chlorbenzen, nitriler, såsom acetonitril eller  
5 propionitril, dimethylsulfoxid samt ketoner, f.eks. acetone, methylethylketon, methylisopropylketon og methylisobutylketon. Omsætningen gennemføres ved en temperatur fra 0-150°C, fortrinsvis ved kogepunktet for det anvendte opløsningsmiddel, og eventuelt i nærværelse af en organisk  
10 base, såsom pyridin, og/eller under tilsætning af et alkalimetal eller jordalkalimetal, fortrinsvis natrium.

Udgangsforbindelserne med formlen V er kendte forbindelser og kan fremstilles analogt med kendte fremgangsmåder.

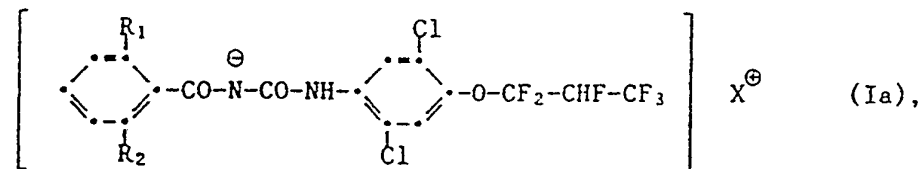
De som udgangsmaterialer anvendte benzamider med formlen V  
15 er kendte, jf. f.eks. Beilstein "Handbuch der organischen Chemie" bind 9, s. 336.

Til de hidtil ukendte forbindelser med formlen I hører også saltene deraf, som ikke blot udmærker sig ved en god insekticid virkning, men også ved at være let opløselige i  
20 opløsnings- og fortyndingsmidler, især i organiske opløsningsmidler, samt ved at kunne bringes på præparatform på forbedret måde.

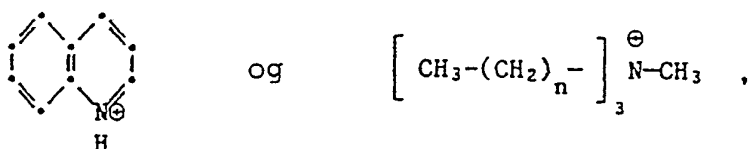
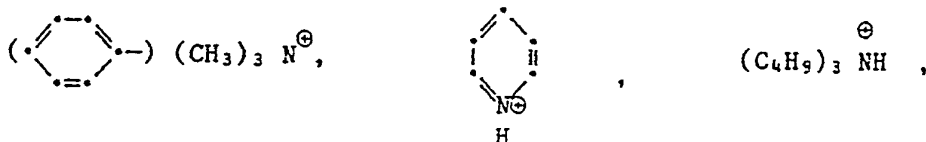
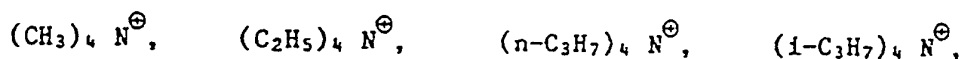
Metalsaltene af forbindelserne med formlen I skal fremhæves, især alkalimetal- og jordalkalimetalsaltene, fortrinsvis natriumsaltene og kaliumsaltene. Disse salte fremstilles på i og for sig kendt måde, f.eks. ved omsætning af en forbindelse med formlen I med et metalalkanolat, såsom natriumethylat eller kaliumethylat. Ved et forud givet salt kan man ved omdannelse til andre salte  
30 danne ønskede salte af andre metaller.

En særlig betydning har saltene med forbindelserne med formlen I med organiske baser, som i det væsentlige er kendetegnet ved, at der foreligger et kvaternært nitro-

genatom. Disse salte har formlen



hvor  $\text{R}_1$  og  $\text{R}_2$  har de ovenfor anførte betydninger, og  $\text{X}^{\oplus}$  betyder kationen af en organisk base. Fortrinsvis betyder  $\text{X}^{\oplus}$  følgende organiske kationer:



hvor  $n$  betyder et tal mellem 8 og 12. Til saltene ifølge formlen Ia regnes også blandinger af disse salte med forskellige kationer. Saltene med formlen Ia kan fremstilles på i og for sig kendt måde ved omsætning af en forbindelse med formlen I med tilsvarende ammoniumhydroxider med formlen  $\text{X}^{\oplus}(\text{OH})^{\ominus}$ , hvor  $\text{X}^{\oplus}$  har den ovenfor anførte betydning.

Det har overraskende vist sig, at forbindelserne med formlen I og saltene deraf ved god forenelighed med planter og lav toksicitet overfor varmblodede dyr har

en gunstig virkning som skadedyrsbekæmpelsesmiddel. De er først og fremmest egnede til bekæmpelse af insekter og organismer af ordenen Akarina på planter og dyr.

Forbindelserne med formlen I er specielt velegnede til bekæmpelse af insekter af følgende ordener: Lepidoptera, Coleoptera, Homoptera, Heteroptera, Diptera, Thysanoptera, Orthoptera, Anoplura, Siphonaptera, Mallophaga, Thysanura, Isoptera, Psocoptera og Hymenoptera, samt insekter af ordenen Akarina af familierne: Ixodidae, Argasidae, Tetranychidae og Dermanyssidae.

Forbindelserne med formlen I kan anvendes mod fluer, som f.eks. *Musca domestica*, og myggelarver og tillige til bekæmpelse af planteskadelige ædende insekter i pryd- og nytteplantekulturer, især i bomulds kulturer, f.eks. *Spodoptera littoralis* og *Heliothis virescens*, samt i frugt- og grøntsagskulturer, f.eks. *Laspeyresia pomonella*, *Leptinotarsa decemlineata* og *Epilachna varivestis*. Forbindelserne med formlen I udmærker sig ved en udtalt ovicid og først og fremmest larvicid virkning mod insekter, især larver af ædende skadelige insekter. Når forbindelserne med formlen I optages af voksne insektstadier med foderet, konstateres i mange tilfælde, især hos coleopterer, som f.eks. *Anthonomus grandis*, en formindsket æglægning og/eller reduceret udklækningsrate.

Forbindelserne med formlen I kan endvidere anvendes til bekæmpelse af ektoparasitter, såsom *Lucilia sericata*, hos hus- og nytte dyr, f.eks. ved behandling af dyr, stalde og græsningsarealer.

Forbindelserne med formlen I egner sig endvidere til bekæmpelse af følgende midearter, som angriber frugt- og grøntsagskulturer: *Tetranychus urticae*, *Tetranychus cinnabarinus*, *Panonychus ulmi*, *Broybia rubrioculus*, *Panonychus citri*, *Eriophyes piri*, *Eriophyes ribis*, *Eriophyes vitis*,

Tarsonemus pallidus, Phyllocoptes vitis og Phyllocoptruta oleivora.

Forbindelserne med formlen I har god pesticid virkning, som svarer til en udryddelsesrate (mortalitet) på mindst 5 . 50-60% af de nævnte skadedyr.

Virkningen af forbindelserne med formlen I eller midlerne indeholdende disse forbindelser kan gøres væsentligt bredere og tilpasses til givne omstændigheder ved tilsætning af andre insekticider og/eller akaricider. Der kan eksempelvis tilsættes forbindelser fra følgende typer aktive stoffer: 10 organiske phosphorforbindelser, nitrophenoler og derivater deraf, formamidiner, urinstoffer, carbamater, pyrethroider, chlorerede carbonhydrider og Bacillus thuringiensis-præparater.

15 Forbindelserne med formlen I anvendes i uforandret form eller fortrinsvis sammen med de hjælpemidler, som sædvanligvis anvendes i formuleringsteknikken, og kan derfor forarbejdes på kendt måde til f.eks. emulsionskoncentrater, direkte sprøjtbare eller fortyndelige opløsninger, fortyndede 20 emulsioner, sprøjtepulvere, opløselige pulvere, pudderpræparater, granulater samt indkapslinger i f.eks. polymere stoffer. Anvendelsesfremgangsmåderne, som f.eks. sprøjtning, tågedannelse, forstøvning, udstrøning eller udhældning, samt midlet vælges under hensyntagen til de tilstræbte mål og de 25 givne forhold.

Formuleringen, dvs. midlet, tilberedningerne eller sammensætningerne, som indeholder det aktive stof med formlen I eller kombinationer af disse aktive stoffer med andre insekticider eller akaricider og eventuelt et fast eller flydende 30 tilsætningsstof, fremstilles på i og for sig kendt måde, f. eks. ved grundig blanding og/eller formaling af det aktive stof med strækkemidler, som f.eks. opløsningsmidler, faste bærestoffer og eventuelt overfladeaktive forbindelser (ten-

sider).

Som opløsningsmidler kan anvendes aromatiske carbonhydrider, fortrinsvis fraktioner  $C_{8-12}$ , som f.eks. xylenblandinger eller substituerede naphthalener, phthalsyreestere, såsom  
5 dibutyl- eller dioctylphthalat, aliphatiske carbonhydrider, såsom cyclohexan, paraffiner, alkoholer og glycoler samt deres ethere og estere, såsom ethanol, ethylenglycol, ethylenglycolmonomethyl- eller -ethylether, ketoner, såsom cyclohexanon, stærkt polære opløsningsmidler, såsom N-methyl-2-  
10 pyrrolidon, dimethylsulfoxid eller dimethylformamid, samt eventuelt epoxiderede planteolier, som f.eks. epoxideret kokosolie eller sojaolie, eller vand.

Som faste bærestoffer, f.eks. til pudderpræparater og dispergerbare pulvere, anvendes i reglen naturligt stencmel, så-  
15 som calcit, talkum, kaolin, montmorillonit eller attapulgit. Til forbedring af de fysiske egenskaber kan der også tilsættes højdispers kiselsyre eller højdisperse adsorptionsdygtige polymerisater. Som kornformige, adsorptionsdygtige granulatbærere kan anvendes porøse typer, f.eks. pimpsten,  
20 knuste teglsten, sepiolit eller bentonit, og som ikke-sorptive bærematerialer f.eks. calcit eller sand. Desuden kan der anvendes et stort antal granulerede materialer af uorganisk eller organisk natur, såsom især dolomit eller findelte planterester.

25 Som overfladeaktive forbindelser kan der afhængigt af arten af det aktive stof med formlen I eller kombinationen af disse aktive stoffer med andre insekticider eller akaricider, som skal formuleres, anvendes ikke-ionogene, kationaktive og/eller anionaktive tensider med gode emulgeringsegenskaber, dispergeringsegenskaber og befugtningsegenskaber. Ved  
30 tensider skal også forstås tensidblandinger.

Egnede anioniske tensider kan være såvel såkaldte vandopløselige sæber som vandopløselige syntetiske overfladeaktive

forbindelser.

Som sæber kan anvendes alkalimetal-, jordalkalimetal- og eventuelt substituerede ammoniumsalte af højere fedtsyrer ( $C_{10}$ - $C_{22}$ ), som f.eks. Na- eller K-saltene af olie- eller  
5 stearinsyre, eller af naturlige fedtsyreblandinger, der eksempelvis kan udvindes af kokosolie eller talgolie. Som tensider kan endvidere anvendes fedtsyremethyl-aurin-saltene samt modificerede og umodificerede phospholipider.

Ofte anvendes dog såkaldte syntetiske tensider, især fedt-  
10 sulfonater, fedtsulfater, sulfonerede benzimidazolderivater eller alkylarylsulfonater.

Fedtsulfonaterne eller fedtsulfaterne foreligger i reglen i form af alkalimetal-, jordalkalimetal- eller eventuelt substituerede ammoniumsalte og indeholder sædvanligvis en  
15 alkylgruppe med 8-22 carbonatomer, idet alkyl også omfatter alkylgruppen af acylrester, f.eks. Na- eller Ca-saltet af ligninsulfonsyre, af dodecylsvovlsyreester eller en af naturlige fedtsyrer fremstillet fedtalkoholsulfatblanding. Hertil hører også saltene af svovlsyreestrene og sulfon-  
20 syrerne af fedtalkohol-ethylenoxid-addukter. De sulfonerede benzimidazolderivater indeholder fortrinsvis 2 sulfonsyregrupper og en fedtsyrerest med ca. 8-22 carbonatomer. Alkylarylsulfonater er eksempelvis Na-,Ca- eller triethanolaminsaltene af dodecylbensensulfonsyre, dibutyl-naphthalensulfonsyre eller et naphthalensulfonsyre-formaldehydkondensationsprodukt. Der kan endvidere også anvendes tilsvarende phosphater, som f.eks. saltene af phosphorsyreesteren af et p-nonylphenol-(4-14)-ethylenoxid-addukt.  
25

Som ikke-ioniske tensider anvendes i første række polyglyco-  
30 letherderivater af aliphatiske eller cycloaliphatiske alkoholer, mættede eller umættede fedtsyrer og alkylphenoler, som kan indeholde 3-30 glycolethergrupper og 8-20 carbonatomer i den (aliphatiske) carbonhydridgruppe og 6-18 car-

bonatomer i alkylgruppen i alkylphenolerne. Andre egnede ikke-ioniske tensider er de vandopløselige polyethylenoxid-addukter af polypropylenglycol, ethylendiaminpolypropylenglycol og alkylpolypropylenglycol med 1-10 carbonatomer i alkylkæden indeholdende 20-250 ethylenglycolethergrupper og 10-100 propylenglycolethergrupper. De nævnte forbindelser indeholder sædvanligvis 1-5 ethylenglycolenheder pr. propylenglycolenhed.

Som eksempler på ikke-ioniske tensider kan nævnes nonylphenolpolyethoxyethanoler, ricinusoliepolyglycolethere, polypropylen-polyethylenoxid-addukter, tributylphenoxypolyethoxyethanol, polyethylen glycol og octylphenoxypolyethoxyethanol. Der kan desuden også anvendes fedtsyreestere af polyoxyethylensorbitan, såsom polyoxyethylensorbitantrioleat.

De kationiske tensider er først og fremmest kvaternære ammoniumsalte, der som N-substituent indeholder mindst én alkylgruppe med 8-22 carbonatomer og som andre substituenten lavere, eventuelt halogenerede alkylgrupper, benzylgrupper eller lavere hydroxyalkylgrupper. Saltene foreligger fortrinsvis som halogenider, methylsulfater eller ethylsulfater, f.eks. stearyltrimethylammoniumchlorid eller benzyl-di-(2-chlorethyl)-ethylammoniumbromid.

De i formuleringsteknikken almindeligt anvendte tensider er bl.a. beskrevet i følgende publikationer:

"Mc. Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1979,  
Dr. Helmut Stache "Tensid Taschenbuch", Carl Hanser Verlag München/Wien 1981.

De pesticide præparater indeholder i reglen 0,1-99%, især 0,1-95% aktivt stof med formlen I eller kombinationer af disse aktive stoffer med andre insekticider eller akaricider, 1-99,9% fast eller flydende tilsætningsstof og 0-25%, især 0,1-20% tensid. Medens der som handelsvare foretrækkes

koncentrerede midler, anvender brugeren i slutledet i reglen fortyndede tilberedninger, som indeholder det aktive stof i en væsentligt lavere koncentration.

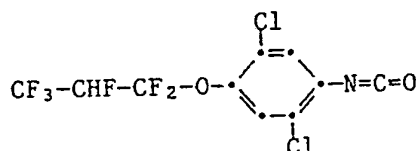
Midlerne kan også indeholde andre tilsætningsstoffer, såsom stabilisatorer, antiskummidler, viskositetsregulerende midler, bindemidler, hæftemidler samt gødningsmidler eller andre aktive stoffer til opnåelse af særlige virkninger.

Opfindelsen illustreres nærmere i de efterfølgende eksempler.

#### Eksempel 1

- 10 a) Fremstilling af 2,5-dichlor-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluorpropyloxy)-phenylisocyanat:

189 ml 20 vægt-%'s phosgenopløsning i toluen og 200 ml dioxan opvarmes sammen til 65°C i en trehalset kolbe, hvorpå der dråbevis under omrøring tilsættes en opløsning af 32,8 g 2,5-dichlor-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluorpropyloxy)-anilin i 200 ml toluen. Reaktionsblandingen omrøres i yderligere 1 time ved 60°C og derpå i 4 timer ved 200°C. Derpå afdestilleres overskud af phosgen sammen med opløsningsmidlerne, og den tilbageblevne væskeremanens renses ved destillation i højvakuum, hvorved man får den ønskede forbindelse med formlen

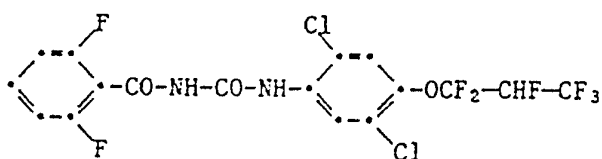


med et kogepunkt på 95°C/0,01 mm Hg.

b) Fremstilling af N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-[2,5-dichlor-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluorpropyloxy)-phenyl]-urinstof:

5 3,6 g 2,5-dichlor-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluorpropyloxy)-phenylisocyanat og 1,6 g 2,6-difluorbenzamid opløses under omrøring i 50 ml tørt toluen. Blandingen opvarmes i 20 timer med tilbagesvaling. Derefter afdampes opløsningsmidlet på en rotationsfordamper. Den dannede remanens  
10 vaskes med lidt koldt hexan, hvorpå der omkrystalliseres fra toluen.

Der fås den ønskede forbindelse med formlen



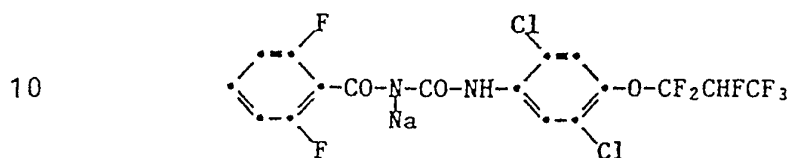
15 som et krystallisk hvidt pulver med et smeltepunkt på 174-175°C (forbindelse nr. 1).

På samme måde som beskrevet ovenfor kan der fremstilles følgende forbindelser med formlen I:

<u>Forbindelse nr.</u>	<u>Smeltepunkt</u>
2	165-166°C
3	188-190°C
4	143-145°C
5	135-137°C
6	176-177°C
7	177-178°C
8	162-163°C
9	190-191°C

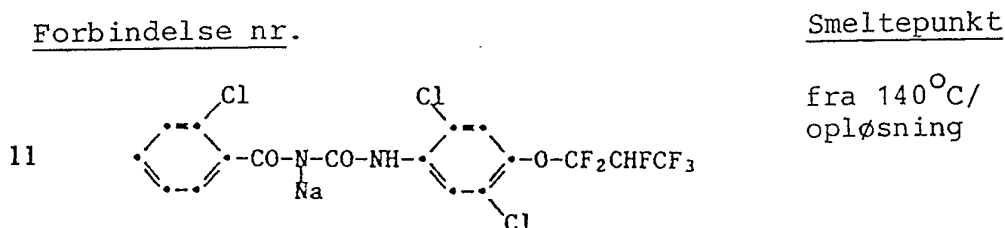
c) Fremstilling af natriumsaltet i forbindelse nr. 1:

9,58 g N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-(2,5-dichlor-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluorpropyloxy)-phenyl)-urinstof suspenderes i 20 ml absolut methanol. En opløsning af 0,43 g natrium i 30 ml absolut methanol sættes dråbevis til denne suspension under omrøring. Der dannes en klar opløsning, som inddampes, og det tilbageblevne produkt tørres i vakuum ved stuetemperatur. Der fås den ønskede forbindelse som farveløse krystaller med formlen



med et smeltepunkt på 169-171°C under opløsning (forbindelse nr. 10).

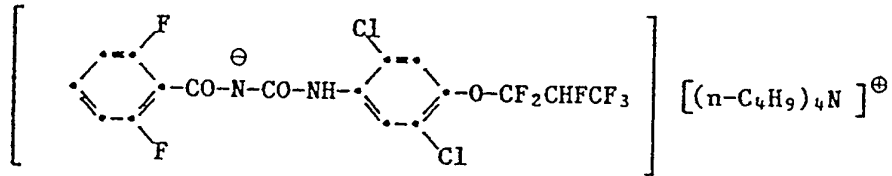
Endvidere fremstilles - som beskrevet ovenfor - også det følgende salt i forbindelse nr. 2 med den efterfølgende formel:

d) Fremstilling af tetrabutylammoniumsaltet i forbindelse nr. 1:

20 2,56 g N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-(2,5-dichlor-(1,1,2,3,3,3-hexafluorpropyloxy)-phenyl)-urinstof suspenderes i 30 ml methanol. Under omrøring sættes til denne suspension 5,2 g af en methanolisk opløsning indeholdende 1,3 g tetra-n-butylammonium-hydroxid. Der dannes en klar opløsning. Denne opløsning indampes, og det som reanens tilbageblevne rå-

25

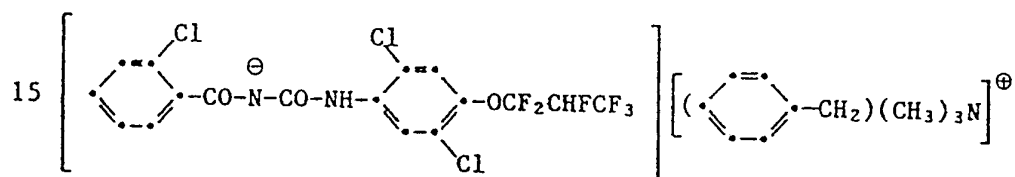
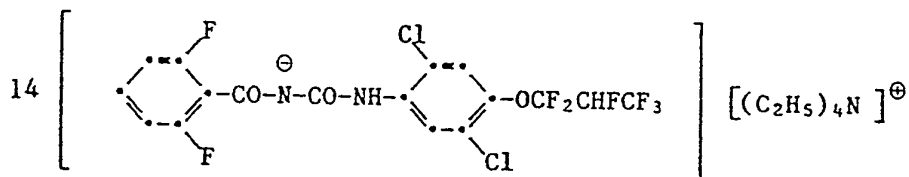
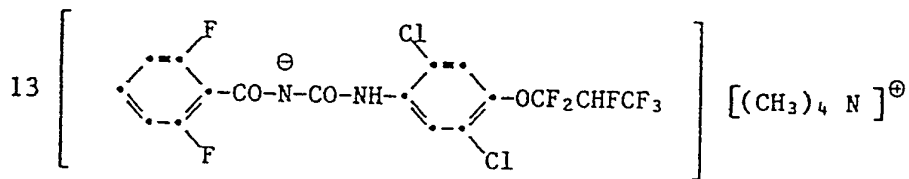
produkt suspenderes i hexan, frasuges, vaskes endnu en gang med hexan på filteret og tørres derpå. Der fås den ønskede forbindelse med formlen

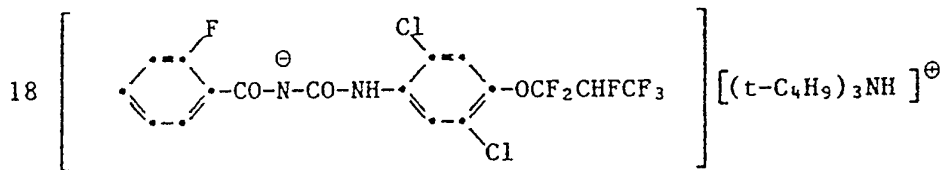
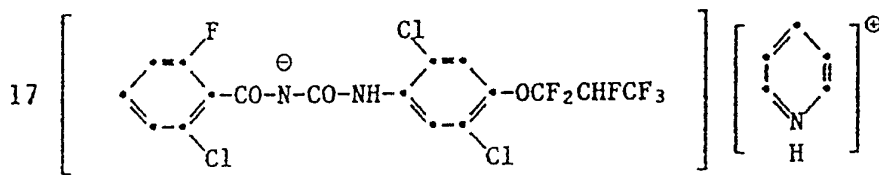
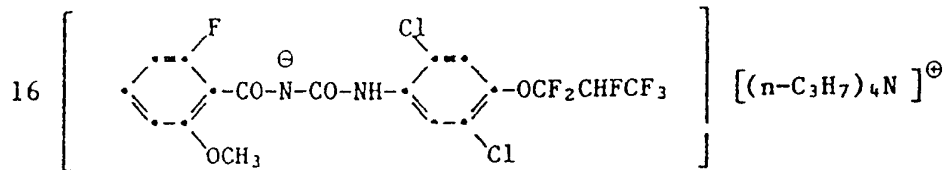


5 som farveløse krystaller med et smeltepunkt på  $110^{\circ}\text{C}$  (forbindelse nr. 12).

Endvidere kan der som ovenfor beskrevet også fremstilles følgende salte med formlen 1a:

Forbindelse nr.





Eksempel 2

5 Formuleringer for aktive stoffer med formlen I ifølge eksempel 1 eller kombinationer af disse aktive stoffer med andre insekticider eller acaricider (% = vægtprocent)

1. <u>Sprøjtepulver</u>		a)	b)	c)
10	Aktivt stof eller kombination af aktive stoffer	25%	50%	75%
	Na-Ligninsulfonat	5%	5%	-
	Na-Laurylsulfat	3%	-	5%
	Na-Diisobutyl-naphthalensulfonat	-	6%	10%
15	Octylphenolpolyethylenglycol-ether (7-8 mol EO)	-	2%	-
	Højdispers kiselsyre	5%	10%	10%
	Kaolin	62%	27%	-

Det aktive stof eller kombinationen af de aktive stoffer blandes grundigt med tilsætningsstofferne og formales grundigt i et egnet formalingsapparat. Man får et sprøjt-  
 5 tepulver, som kan fortyndes med vand til suspensioner af en vilkårlig ønsket koncentration.

## 2. Emulsions-koncentrat

	Aktivt stof eller kombination af aktive stoffer	10%
10	Octylphenolpolyethylenglycol-ether (4-5 mol EO)	3%
	Ca-Dodecylbenzensulfonat	3%
	Ricinusoliepolyglycol-ether (36 mol EO)	4%
	Cyclohexanon	30%
15	Xylenblanding	50%

Af dette koncentrat kan der ved fortynding med vand fremstilles emulsioner af en vilkårlig ønsket koncentration.

## 3. Pudderpræparat

		a)	b)
20	Aktivt stof eller kombination af aktive stoffer	5%	8%
	Talkum	95%	-
	Kaolin	-	92%

Man får et anvendelsesfærdigt pudderpræparat ved at blande det aktive stof med bærestoffet og formale blandingen på  
 25 et egnet formalingsapparat.

## 4. Ekstrudergranulat

	Aktivt stof eller kombination af aktive stoffer	10%
	Na-Ligninsulfonat	2%
30	Carboxymethylcellulose	1%
	Kaolin	87%

Det aktive stof eller kombinationen af de aktive stoffer blandes med tilsætningsstofferne, hvorpå blandingen formales og fugtes med vand. Den fugtige blanding ekstruderes, granuleres og tørres derpå i en luftstrøm.

5 5. Omhylningsgranulat

	Aktivt stof eller kombination af aktive stoffer	3%
	Polyethylenglycol (molekylvægt 200)	3%
10	Kaolin	94%

Det fint formalede aktive stof eller kombinationen af de aktive stoffer påføres ensartet i et blandeapparat på det med polyethylenglycol fugtede kaolin. På denne måde fås støvfri omhylningsgranulater.

15 6. Suspensionskoncentrat

	Aktivt stof eller kombination af aktive stoffer	40%
	Ethylenglycol	10%
20	Nonylphenolpolyethylenglycol-ether (15 mol EO)	6%
	Na-Ligninsulfonat	10%
	Carboxymethylcellulose	1%
	37%'s vandig formaldehydopløsning	0,2%
25	Siliconeolie i form af en 75%'s vandig emulsion	0,8%
	Vand	32%

Det fint formalede aktive stof eller kombinationen af de aktive stoffer blandes omhyggeligt med tilsætningsstofferne. Der fås et suspensionskoncentrat, hvoraf der ved fortynding med vand kan fremstilles suspensioner af en vilkårligt ønsket koncentration.

Den insecticide aktivitet af forbindelserne med formlen I er nærmere beskrevet i akterne til dansk patentansøgning nr. 4765/85, som der herved henvises til.

#### Eksempel 3

##### 5 Virkning mod Musca domestica

50 g frisk fremstillet næringssubstrat til maddiker indvejes i et bæger. En bestemt mængde af en 1 vægt-%'s acetoneopløsning af det pågældende aktive stof anbringes på næringssubstratet i bægeret ved hjælp af en pipette, således at der opnås en koncentration af aktivt stof på 800 ppm. Efter gennemblanding af substratet fordampes acetonen i løbet af mindst 20 timer.

Derefter anbringes 25 én dag gamle maddiker af Musca domestica i bægeret med det således behandlede næringssubstrat. Når maddikerne har forpuppet sig, adskilles de dannede pupper fra substratet ved udvaskning med vand, hvorpå de deponeres i en lukket beholder med sigtelæg. Antallet af udvaskede pupper optælles for hver blanding (toksisk indvirkning af det aktive stof på maddikernes udvikling). Derpå bestemmes antallet af fluer udklækket fra pupperne efter 10 dages forløb.

Forbindelserne med formlen I ifølge eksempel 1 udviser en god virkning ved ovenstående test.

#### Eksempel 4

##### 25 Virkning mod Lucilia sericata

Til 9 ml dyrkningsmedium sættes ved 50°C 1 ml vandig tilberedning indeholdende 0,5 vægt-% aktivt stof. Derpå sættes ca. 30 frisk udklækkede Lucilia sericata-larver til dyrkningsmediet, og efter henholdsvis 48 og 96 timers forløb bestemmes den insecticide virkning ved bestemmelse af udryddelsesraten.

Forbindelserne med formlen I ifølge eksempel 1 har ved denne test god virkning mod *Lucilia sericata*.

#### Eksempel 5

##### Virkning mod *Aedes aegypti*

- 5 På overfladen af 150 ml vand, der er anbragt i en beholder, pipetteres en så stor mængde 0,1 vægt-%'s acetoneopløsning af aktivt stof, at der opnås en koncentration på 800 ppm. Efter fordampning af acetonen anbringes 30-40 to dage gamle *Aedes*-larver i beholderen. Dødeligheden bestemmes efter
- 10 henholdsvis 1, 2 og 5 dage.

Forbindelser med formlen I ifølge eksempel 1 viser ved denne test god virkning mod *Aedes aegypti*.

#### Eksempel 6

##### Insekticid ædegiftvirkning

- 15 Ca. 25 cm høje bomuldsplanter anbragt i pletter sprøjtes med en vandig emulsion af aktivt stof, som indeholder det aktive stof i en koncentration på 0,75, 12,5 og 100 ppm.

Efter tørring af sprøjtevæsken besættes bomuldsplanterne med *Spodoptera littoralis*-larver eller *Heliothis virescens*-

20 larver på tredje larvestadium. Forsøget gennemføres ved en temperatur på 24°C og en relativ luftfugtighed på 60%. Efter 120 timers forløb bestemmes den procentvise dødelighed hos forsøgsinsekterne.

Forbindelse nr. 1 ifølge eksempel 1 har en 80-100%'s virkning (mortalitet) ved 0,75 ppm mod *Spodoptera*-larver og

25 *Heliothis*-larver. Forbindelse nr. 3 har en 80-100%'s virkning (mortalitet) ved 12,5 ppm mod *Spodoptera*-larver og ved 100 ppm mod *Heliothis*-larver.

Eksempel 7Virkning mod Epilachna varivestis

Ca. 15-20 cm høje Phaseolus vulgaris-planter (buskbønner) sprøjtes med en vandig emulsionstilberedning, som indeholder forsøgsforbindelsen i en koncentration på 800 ppm. Efter tørring af sprøjtevæsken anbringes fem larver af Epilachna varivestis (mexicansk bønnebille) på fjerde larvestadium på hver plante. Over de inficerede planter anbringes en plasticcylinder, som er lukket med et læg af kobbertrådnet. Forsøget gennemføres ved en temperatur på 28°C og en relativ luftfugtighed på 60%.

Efter 2 og 3 dage bestemmes dødeligheden i %. Til bedømmelse af eventuelle ædeskader (antifeeding-effekt), udviklings- og hudskiftningsforstyrrelser iagttages forsøgsdyrene i yderligere 3 dage.

Forbindelserne med formlen I ifølge eksempel 1 har en god virkning ved denne test.

Eksempel 8Ovicid virkning på Heliothis virescens

Tilsvarende mængder befugtelig pulverformig formulering indeholdende 25 vægt-% forsøgsforbindelse blandes med en sådan mængde vand, at der dannes en vandig emulsion med en koncentration af aktivt stof på 800 ppm.

I emulsionen indeholdende det aktive stof neddryppes én dag gamle æg af Heliothis på cellofan i 3 min., hvorefter de aftrykkes på et rundfilter. De således behandlede æg anbringes i petriskåle og opbevares i mørke. Efter 6-8 dage bestemmes udklækningsraten sammenlignet med ubehandlede kontrolæg.

Forbindelserne med formlen I ifølge eksempel 1 har en god virkning ved denne test.

Eksempel 9Virkning på Laspeyresia pomonella (æg)

Lagte æg af Laspeyresia pomonella, som er højst 24 timer gamle, neddyppes på filtrerpapir i 1 min. i en vandig acetoneopløsning, som indeholder 800 ppm forsøgsforbindelse. 5 Efter tørring anbringes æggene i petriskåle, som henstår ved en temperatur på 28°C. Efter 6 dage bestemmes den procentvise udklækning af de behandlede æg og den procentvise dødelighed.

- 10 Forbindelserne med formlen I ifølge eksempel 1 udviser god virkning i denne test.

Eksempel 10Indflydelse på formeringen af Anthonomus grandis

Voksne Anthonomus grandis, som efter udklækningen højst er 15 24 timer gamle, overføres i grupper på 25 biller i bure med gittervægge. Burene med billerne neddyppes straks derefter i 5-10 sek. i en acetoneopløsning indeholdende 400 ppm af forsøgsforbindelsen. Når billerne atter er tørre, anbringes de med henblik på formering og æglægning i tildækkede skåle, 20 som indeholder foder. De lagte æg udvaskes 2-3 gange om ugen med strømmende vand, optælles og desinficeres ved anbringelse i 2-3 timer i vandigt desinfektionsmiddel, hvorpå de deponeres i skåle, som indeholder en egnet larvediæt. Efter 7 dage bestemmes æggenes procentvise dødelighed, dvs. 25 hvor mange larver der er udviklet fra de deponerede æg.

Til bedømmelse af varigheden af forsøgsforbindelsens virkning på formeringen afprøves billernes æglægning yderligere, dvs. indenfor et tidsrum på ca. 4 uger. Bedømmelsen gennemføres ved hjælp af formindskelsen af antallet af lagte æg 30 og de deraf klækkede larver sammenlignet med ubehandlede kontroldyr.

Forbindelse nr. 1 og 3 ifølge eksempel 1 viser en 80-100%'s ovicid virkning i ovenstående forsøg.

Eksempel 11

Virkning mod Anthonomus grandis (voksne individer)

- 5 To bomuldsplanter på 6-bladstadiet i potter sprøjtes med et vandigt befugtningsdygtigt emulsionspræparat indeholdende 400 ppm af forsøgsforbindelsen. Efter tørring af sprøjte
- 10 10 væsken (ca. 1,5 timer) besættes hver plante med 10 voksne biller (Anthonomus grandis). Plasticcylindre, hvis øvre åbninger er lukket med gaze, anbringes derpå over de behandlede planter besat med forsøgsdyr for at forhindre, at billerne vandrer bort. De således behandlede planter holdes ved en temperatur på 25°C og en relativ luftfugtighed på 60%. Bedømmelsen foretages efter 2, 3, 4 og 5 dage på basis af
- 15 15 den procentvise dødelighed af de anbragte forsøgsdyr (%-tal dyr, som ligger på ryggen) samt antifeedant-virkningen i forhold til ubehandlede kontroller.

Forbindelserne med formlen I ifølge eksempel 1 viser en god virkning i ovenstående forsøg.

P A T E N T K R A V.

2,5-Dichlor-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluorpropyloxy)-phenyl-  
isocyanat med formeln

