



**NORGE**

**[NO]**

**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 133249**

(51) Int. Cl.<sup>2</sup> A 01 N 9/24

(21) Patentsøknad nr. 667/72

(22) Inngitt 02.03.72

(23) Løpedag 02.03.72

(41) Alment tilgjengelig fra 05.09.72

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 29.12.75

(30) Prioritet begjært 03.03.71, Forbundsrepublikken Tyskland,  
nr. P 21 10 056

(54) Oppfinnelsens benevnelse Insekticide midler inneholdende acylerte  
B,B,B-trihalogen- $\alpha$ -[3,4-diklorfenyl]-etanoler.

(71)(73) Søker/Patenthaver BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,  
509 Leverkusen-Bayerwerk,  
Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) Oppfinner MEISER, Werner, Wuppertal-Elberfeld,  
BEHRENS, Wolfgang, Köln,  
BÜCHEL, Karl-Heinz, Wuppertal-Elberfeld,  
Forbundsrepublikken Tyskland.

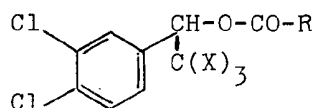
(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Oppfinnelsen vedrører insekticide midler, som som aktive forbindelser inneholder acylerte  $\beta,\beta,\beta$ -trihalo-gen- $\alpha$ -[3,4-diklorfenyl]-etanoler.

Det er allerede kjent at  $\beta,\beta,\beta$ -triklor- $\alpha$ -[3,4-diklorfenyl]-etanol har insekticide egenskaper (R. Riemschneider, Monatshefte für Chemie, bind 82 (1951), sider 600-606, sveitsisk patent nr. 251.120). Dessuten er det kjent at  $\beta,\beta,\beta$ -triklor- $\alpha$ -(4-klorfenyl)-etanol og dets derivater har insekticide egenskaper (tyske patenter nr. 673.246 og 706.111). Disse forbindelser er imidlertid ikke spesielt godt virksomme (sammenlign Läger, Martin, Müller, Helv.Chim.Acta, bind 27, side 892 (1944)).

Det er nå blitt funnet at de acylerte  $\beta,\beta,\beta$ -trihalo-gen- $\alpha$ -[3,4-diklorfenyl]-etanoler med formel



I

hvor

X betyr brom, klor eller fluor, og

R betyr metyl, etyl, propyl, isopropyl, butyl, tert.butyl eller 1-etylpropyl, har utmerkede insekticide egenskaper.

Overraskende har de overnevnte forbindelser med formel I, spesielt  $\beta,\beta,\beta$ -triklor- $\alpha$ -(3,4-diklorfenyl)-etanol-acetat i forhold til de kjente, ikke acylerte  $\beta,\beta,\beta$ -triklor- $\alpha$ -klorfenyl-substituerte karbinoler og  $\beta,\beta,\beta$ -triklor- $\alpha$ -(4-klorfenyl)-etanol-acetatet en meget overlegen insekticid virkning, spesielt overfor fluer, mygg og veggedyr. Virkningen inntrer derved meget hurtig og varer lenge.

Forbindelsene kan derfor med godt resultat anvendes til bekjempelse av insekter, spesielt dipterer, idet deres lille varmbloodstoksisitet er av spesiell fordel. Således har f.eks.

$\beta,\beta,\beta$ -triklor- $\alpha$ -(3,4-diklorfenyl)-etanolacetat en midlere toksisitetsverdi ( $LD_{50}$ ) på over 2500 mg/kg rotte (oralt). Videre har midlene ifølge oppfinnelsen i forhold til standardpreparatet diklordifenyltriklorethan fordelene med bedre og hurtigere virkning samt høyere damptrykk, hvorved det også forblir mindre residuproblemer. Det kan derfor erstatte DDT, som taper mer og mer i betydning. De ifølge oppfinnelsen anvendbare midler er således i mange henseende en berikning av teknikkens stand.

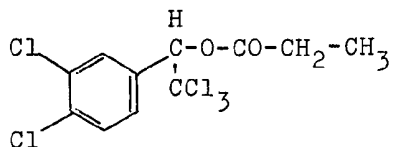
Produktene som skal anvendes ifølge oppfinnelsen, er generelt entydig definert med formelen.

Et av de virksomme stoffer som anvendes i midlene ifølge oppfinnelsen er som sådant allerede kjent, nemlig  $\beta,\beta,\beta$ -triklor- $\alpha$ -(3,4-diklorfenyl)-etanolacetat (sammenlign R. Riemschneider, Monatshefte für Chemie, bind 82 (1951), side 600-606).

De andre forbindelser som anvendes i midlene ifølge oppfinnelsen er nye. De kan imidlertid fremstilles etter kjente fremgangsmåter, nemlig ved acylering av de tilsvarende karbinoler ved hjelp av syreanhydrid eller -klorid, eventuelt i nærvær av syrebindende stoffer eller i nærvær av katalytiske syremengder som f.eks. svovelsyre. Reaksjonsproduktet isoleres idet man spalter det overskytende syreklorid eller -anhydrid ved hydrolyse, adskiller det vandige sjikt, og renser den dannede organiske fase ved destillering eller krystallisering.

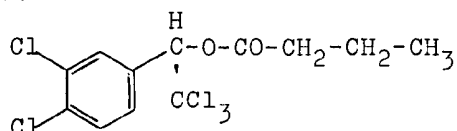
Fremstillingen av de som utgangsprodukter anvendbare karbinoler foregår enten ved Friedel-Crafts-acylering av de tilsvarende hydrokarboner med trihalogen-acetaldehyder under katalytisk medvirkning av  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $BF_3$ , konsentrert  $H_2SO_4$  (sammenlign J.W. Howard, J.Am.Chem.Soc., bind 57, side 2317 (1937), T.C. Chen, W.T. Summerford, J.Am.Chem.Soc., bind 72, side 5124-25 (1950), P. Crooy, Ind.Chim.Belge, bind 32, side 268-271 (1967)) eller etter andre fremgangsmåter (sammenlign J.W. Howard, G.N. Stephens, J.Am.Chem.Soc., bind 60, side 228 (1938), R. Riemschneider, Monatshefte für Chemie, bind 82, side 600-606 (1951), sveitsisk patent nr. 258.755).

Fremstillingen av de aktive stoffer som anvendes i midlene ifølge oppfinnelsen skal forklares nærmere ved hjelp av følgende eksempler:



147 g  $\beta,\beta,\beta$ -triklor- $\alpha$ -[3,4-diklorfenyl]-etanol blandes i 100 cm<sup>3</sup> iseddik med 150 cm<sup>3</sup> propionsyreanhydrid, og til denne blanding dryppes ved 80°C 102 g konsentrert svovelsyre. Reaksjonsblandingen oppvarmes deretter i 1 time på vannbad, etter avkjøling helles den i isvann, opptas 1 time senere i metylenklorid, og den organiske fase tørkes. Etter oppløsningsmidlets avdestillering får man ved destillering propionatet av  $\beta,\beta,\beta$ -triklor- $\alpha$ -[3,4-diklorfenyl]-etanol av kokepunkt 0,5 mm Hg: 144-148°C i en mengde på 115 g.

#### Eksempel 2.



94 g  $\beta,\beta,\beta$ -triklor- $\alpha$ -[3,4-diklorfenyl]-etanol blandes i 65 cm<sup>3</sup> iseddik med 118 g smørsyre-anhydrid, og til denne blanding dryppes ved ca. 80°C 65 g konsentrert svovelsyre. Blandingen oppvarmes deretter i 1 time på vannbad, etter i-helling i 1 liter isvann uttrekkes 1 time senere med metylenklorid, og det organiske sjikt tørkes. Man fordamper oppløsningsmidlet under nedsatt trykk, destillerer residuet, og får butyratet av  $\beta,\beta,\beta$ -triklor- $\alpha$ -[3,4-diklorfenyl]-etanol i en mengde på 95 g og kokepunkt 0,4 mm Hg ved 145°C.

På analog måte kan de i følgende tabell 1 oppstilte forbindelser med den generelle formel I fåes:

Tabell 1.

| Eks. nr. | X  | R                                                  | Kokepunkt $^{\circ}\text{C}/\text{torr}$ |
|----------|----|----------------------------------------------------|------------------------------------------|
| 3        | F  | CH <sub>3</sub>                                    | 120 / 0,3                                |
| 4        | Br | CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>                    | 160 / 0,3                                |
| 5        | Cl | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                  | 145 / 0,5                                |
| 6        | Cl | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                   | 150 / 0,4                                |
| 7        | Cl | CH(CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 142 / 0,2                                |

Som allerede nevnt flere ganger, utmerker de aktive stoffer som anvendes i midlene ifølge oppfinnelsen seg ved fremragende insekticide egenskaper. De har derved virkning overfor såvel sugende som gnagende insekter, og fremfor alt overfor dipterer.

Derfor anvendes midlene med resultat i plante- og forrådsbeskyttelse samt på hygienesektoren mot de forskjellige dyriske skadedyr.

Til de sugende insekter hører blant annet bladlus (Aphidae) som den grønne ferskenbladlus (*Myzus persicae*), den sorte bønne- (*Doralis fabae*), havre- (*Rhopalosiphum padi*), ert- (*Macrosiphum pisi*) og potetlus (*Macrosiphum solanifolii*), videre solbærgalle- (*Cryptomyzus korschelti*), meleple- (*Sappaphis mali*), melplomme- (*Hyalopterus arundinis*) og sort kirsebærbladlus (*Myzus cerasi*), dessuten skall- og bløttlus (*Coccina*), f.eks. eføyskall- (*Aspidiotus hederae*) og muggeskallus (*Lecanium hesperidum*) samt bløttlus (*Pseudococcus maritimus*), blæreføtter (*Thysanoptera*) som *Hercinotrips fermoralis* og veggelus, eksempelvis roe- (*Piesma quadrata*), bomull- (*Dysdercus intermedius*), vegge- (*Cimex lectularius*), løv- (*Rodnius prolixus*) og chagaslus (*Triatoma infestans*), videre sikader, som *Euscelis bilobatus* og *Nephotettix bipunctatus*.

Av de gnagende insekter er det fremfor alt å nevne sommerfugllarver (*Lepidoptera*) som kålskurv (*Plutella maculipennis*), løvskognonne (*Lymantria dispar*), "Goldalder" (*Euproctis chrysorrohea*) og ringelspinner (*Malacosoma neustria*), videre kål- (*Mamestra brassicae*) og jordfly (*Agrotis segetum*), den store kålsommerfugl (*Pieris brassicae*), liten frostspinner (*Cheimatobia brumata*), ekevikler (*Tortrix viridana*), hær- (*Laphygma frugiperda*) og egyptisk bommulsorm (*Prodenia litura*), rognespinnemøll (*Hyponomeuta padella*), mel- (*Ephestia kuniella*) og stor voksmøll (*Galleria mellonella*).

Videre regnes til de gnagende insekter biller (*Coleoptera*), f.eks. korn- (*Sitophilus granarius* = *Calandra granaria*), kolorado (*Leptinotarsa decemlineata*), syre- (*Gastrophysa viridula*), sjøreddikblad- (*Phaedon cochleariae*), rapsglans- (*Meligetes aeneus*), bringebær (*Byturus tomentosus*), bønnefrø- (*Bruchidius* = *Acanthoscelides abtectus*), fett- (*Dermestes frischii*), khapra- (*Trogoderma granarium*), råbrun risemel- (*Tribolium castaneum*), mais- (*Calandra* eller *Sitophilus zeamais*), brød- (*Stegobium*

paniceum), vanlig mel- (*Tenebrio molitor*) og kornbladbiller (*Oryzaephilus surinamensis*), men også arter som lever i jorden, f.eks. tråddorm (*Agriotes spec.*) og oldenborrelarver (*Melolontha melolontha*), kakerlakker som tysk (*Blatella germanica*), amerikansk (*Periplaneta americana*), Madeira- (*Leucophaea* eller *Rhyparobia madeirae*), orientalsk riskakerlakk (*Blaberus fuscus*) såvel som *Henschoutedenia flexivitta*, videre orthoptere, som f.eks. siriss (*Acheta domesticus*), termitter som jordtermitt (*Reticulitermes flavipes*) og Hymenoptere som maur, eksempel svartmaur (*Lasius niger*).

De diptere omfatter i det vesentlige fluer som banan- (*Drosophila melanogaster*), appelsinflue (*Ceratitis capitata*), hus- (*Musca domestica*), liten hus- (*Fannia canicularis*), glans- (*Phormia aegina*) og spyfluer (*Calliphora erythrocephala*) samt stikkflue (*Stomoxys calcitrans*), videre mygg, f.eks. stikkmygg som gulfeber- (*Aedes aegypti*), hus- (*Culex pipiens*) og malariamygg (*Anopheles stephensi*).

Alt etter deres anvendelsesformål kan de virksomme stoffer overføres i de vanlige formuleringer som oppløsninger, emulsjoner, suspensjoner, pulvere, pastaer og granulater. Disse fremstilles på kjent måte, f.eks. ved sammenblanding av de virksomme stoffer med drøymidler, dvs. flytende oppløsningsmidler og/eller bærestoffer eventuelt under anvendelse av overflateaktive midler, altså emulgerings- og/eller dispergeringsmidler, idet f.eks. i tilfelle anvendelse av vann som drøymiddel kan det eventuelt anvendes organiske oppløsningsmidler som hjelpeoppløsningsmidler. Som flytende oppløsningsmidler kommer det i det vesentlige på tale: aromater (f.eks. xylen, benzen), klorerte aromater (f.eks. klorbenzener), parafiner (f.eks. jordoljefraksjoner), alkoholer (f.eks. metanol, butanol), sterkt polare oppløsningsmidler som dimetylformamid og dimetylsulfoksyd samt vann, som faste bærestoffer: naturlig stenmel (f.eks. kaolin, leirjord, talkum, kritt) og syntetisk stenmel (f.eks. høydispergert kiseltsyre, silikater), som emulgeringsmidler: ikke-ionogene og anioniske emulgatorer som polyetylenfettsyre-estere, polyoksyetylen-fettalkohol-eterer, f.eks. alkylarylpolyglykoleter, alkylsulfonater og arylsulfonater, som dispergeringsmidler: f.eks. lignin, sulfitavlut og metylcellulose.

De virksomme stoffer i midlene ifølge oppfinnelsen kan foreligge i formuleringene i blanding med andre kjente virksomme stoffer.

Formuleringene inneholder vanligvis mellom 0,1 og 95 vekt% virksomt stoff, fortrinnsvis mellom 0,5 og 90 vekt%.

De virksomme stoffer kan anvendes som sådanne i form av deres formuleringer eller i de herav tilberedte anvendelsesformer som bruksferdige oppløsninger, emulgerbare konsentrater, emulsjoner, suspensjoner, sprøytepulvere, pasta, oppløselige pulvere, støvmidler og granulater. Anvendelsen foregår på vanlig måte, f.eks. ved bilsprøyting, utsprøyting, tåkedannelse, forstøvning, utstrøing, røkning, gassing, felling, beising eller inkrusterings.

De virksomme stoffkonsentrasjoner i de anvendelsesferdige tilberedninger kan varieres innen store områder. Vanligvis ligger de mellom 0,0001 og 10%, fortrinnsvis mellom 0,01 og 1%.

De virksomme stoffer kan også med godt resultat anvendes i ultra-low-volume-fremgangsmåten (ULV), hvor det er mulig å utføre formuleringer inntil 95% eller sågar 100%-ig virksomt stoff alene.

#### Eksempel A.

LT<sub>100</sub>-prøve for diptere.

Prøvedyr: *Musca domestica*.

Oppløsningsmiddel: aceton.

2 vektdeler virksomt stoff opptas i 1000 volumdeler oppløsningsmiddel. Den således dannede oppløsning fortynnes med ytterligere oppløsningsmiddel til den ønskede mindre konsentrasjon.

2,5 ml virksom stoffoppløsning pipetteres i en Petriskål. På bunnen av Petriskålen befinner det seg filterpapir med en diameter på ca. 9,5 cm. Petriskålen forblir åpen så lenge inntil oppløsningsmidlet er fullstendig fordampet. Halvt etter den virksomme stoffoppløsnings konsentrasjon er mengden virksomt stoff pr. m<sup>2</sup> filterpapir forskjellig. Deretter har man ca. 25 prøvedyr i Petriskålen og dekker den med et glasslokk.

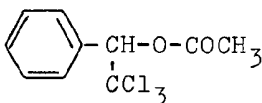
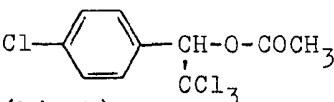
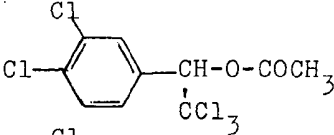
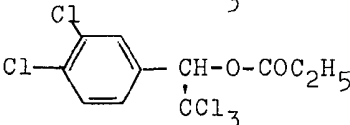
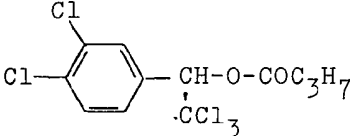
Prøvedyrenes tilstand kontrolleres stadig inntil 8 timer. Det fastslås den tid som er nødvendig for en 100%-ig utrydning.

Prøvedyr, virksomme stoffer, virksomt stoff konsentrasjon og tider hvor det foreligger en 100%-ig utrydning frem-

går av følgende tabell 2:

Tabell 2.

(LT<sub>100</sub>-prøve for dipterer)

| Virksomt stoff                                                                               | Virksom stoff-<br>konsentrasjon av<br>oppløsning i % | LT <sub>100</sub>                             |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| <br>(kjent) | 0,2                                                  | 8 <sup>h</sup> =0%                            |
| <br>(kjent) | 0,2                                                  | 8 <sup>h</sup> =90%                           |
|            | 0,2<br>0,04<br>0,008                                 | 30'<br>75'<br>8 <sup>h</sup>                  |
|           | 0,2<br>0,04                                          | 75'<br>8 <sup>h</sup>                         |
|           | 0,2<br>0,04<br>0,008                                 | 75'<br>6 <sup>h</sup><br>8 <sup>h</sup> = 50% |

Eksempel B.

LT<sub>100</sub>-prøve for diptere.

Prøvedyr: *Aedes aegypti*.

Oppløsningsmiddel: aceton.

2 vektdeler virksomt stoff opptas i 1000 volumdeler oppløsningsmiddel. Den således dannede oppløsning fortynnes med ytterligere oppløsning til den ønskede mindre konsentrasjon.

2,5 ml virksomt stoff oppløsning pipetteres i en Petriskål. På Petriskålens bunn befinner det seg filtrerpapir med en diameter på ca. 9,5 cm. Petriskålen forblir åpen så lenge til oppløsningsmidlet er fullstendig fordampet. Alt etter den virksomme stoffoppløsnings konsentrasjon med mengden virksomt stoff pr. m<sup>2</sup> filtrerpapir forskjellig. Deretter har man ca. 25 prøvedyr i Petriskålen og dekker den med et glasslokk.

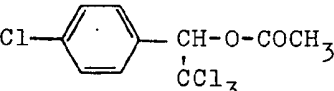
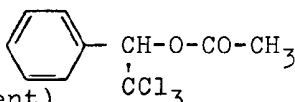
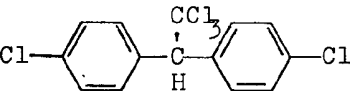
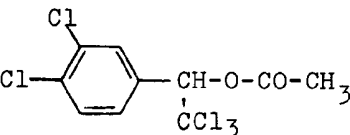
Prøvedyrenes tilstand kontrolleres stadig inntil 4 timer. Det fastslås den tid som er nødvendig for en 100%-ig

utrydning.

Prøvedyr, virksomme stoffer, virksomme stoffkon-  
sentrasjoner og tider hvor det foreligger en 100%-ig utrydning  
fremgår av følgende tabell 3:

Tabell 3.

(LT<sub>100</sub>-prøve for diptere)

| Virksomt stoff                                                                                 | Virksom stoffkonsen-<br>trasjon av oppløs-<br>ningen i % | LT <sub>100</sub>                        |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| <br>(kjent)   | 0,2<br>0,04<br>0,008<br>0,0016                           | 15'<br>15'<br>75'<br>4 <sup>h</sup> =20% |
| <br>(kjent)  | 0,2                                                      | 4 <sup>h</sup> =0%                       |
| <br>(kjent) | 0,2<br>0,04<br>0,008                                     | 45'<br>60'<br>4 <sup>h</sup> =80%        |
| <br>        | 0,2<br>0,04<br>0,008<br>0,0016                           | 15'<br>15'<br>34'<br>4 <sup>h</sup> =80% |

Eksempel C.

LT<sub>100</sub>-prøve for diptere.

Prøvedyr: Anopheles atroparvus.

Oppløsningsmiddel: aceton.

2 vektdeler virksomt stoff opptas i 1000 volumdeler  
oppløsningsmiddel. Den således dannede oppløsning fortynnes  
med ytterligere oppløsningsmiddel til den ønskede mindre kon-  
sentrasjon.

2,5 ml virksomt stoffoppløsning pipetteres i en  
Petriskål. På Petriskålens bunn befinner seg filtrerpapir  
med en diameter på ca. 9,5 cm. Petriskålen forblir åpen så  
lenge inntil oppløsningsmidlet er fullstendig fordampet. Alt  
etter den virksomme stoffoppløsnings konsentrasjon er mengden  
virksomt stoff pr. m<sup>2</sup> filtrerpapir forskjellig. Deretter har  
man ca. 25 prøvedyr i Petriskålen og dekker den med et glasslokk.

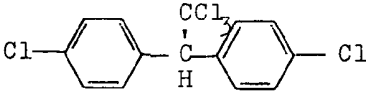
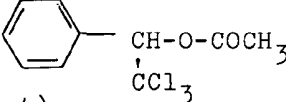
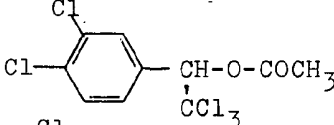
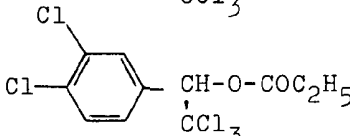
Prøvedyrenes tilstand kontrolleres tadig i 2 timer.

Det fastslås den tid som er nødvendig for en 100%-ig utrydning.

Prøvedyr, virksomme stoffer, virksomme stoffkonsentrasjoner og tider hvor det foreligger en 100%-ig utrydning, fremgår av følgende tabell 4:

Tabell 4.

(LT<sub>100</sub>-prøve for diptere)

| Virksomt stoff                                                                      | Virksom stoffkonsentrasjon av oppløsningen i % | LT <sub>100</sub> |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------|
|    | 0,2<br>0,04<br>0,008                           | 60'<br>90'<br>90' |
| (kjent)                                                                             |                                                |                   |
|   | 0,2                                            | 105'              |
| (kjent)                                                                             |                                                |                   |
|  | 0,2<br>0,04<br>0,008                           | 15'<br>30'<br>45' |
|  | 0,2<br>0,04<br>0,008                           | 15'<br>30'<br>75' |

Eksempel D.

LT<sub>100</sub>-prøve for diptere.

Prøvedyr: *Musca domestica*.

Oppløsningsmiddel: aceton.

2 vektdelel virksomt stoff opptas i 1000 volumdelar oppløsningsmiddel. Den således dannede oppløsning for-  
tynnes med ytterligere oppløsningsmiddel til de ønskede mindre konsentrasjoner.

2,5 ml virksomt stoffoppløsning pipetteres i en Petriskål. På bunnen av Petriskålen befinner det seg et filterpapir med en diameter på ca. 9,5 cm. Petriskålen forblir stående åpen så lenge inntil oppløsningsmidlet er fullstendig fordampet. Alt etter den virksomme stoffoppløsnings konsentrasjon er mengden virksomt stoff pr. m<sup>2</sup> filterpapir forskjellig høy. Deretter har man ca. 25 prøvedyr i Petriskålen og dekker den med et glasslokk.

Prøvedyrenes tilstand kontrolleres stadig. Det

fastslås den tid som er nødvendig for en 100%-ig knock down-effekt.

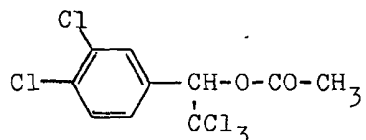
Prøvedyr, virksomme stoffer, virksomme stoffkonsentrasjoner og tider hvor det foreligger en 100%-ig knock down-virkning, fremgår av følgende tabell.

Tabell 5.

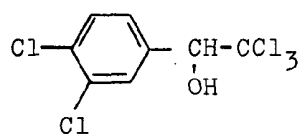
LT<sub>100</sub>-prøve for diptere (*Musca domestica*).

| Virksomt stoff | Virksom stoffkonsentrasjon av oppløsningen i % | LT <sub>100</sub> |
|----------------|------------------------------------------------|-------------------|
|----------------|------------------------------------------------|-------------------|

Ifølge oppfinnelsen:

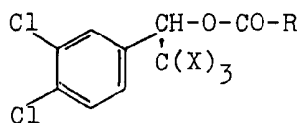
|                                                                                   |                      |                                    |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------|------------------------------------|
|  | 0,2<br>0,04<br>0,008 | 60'<br>105'<br>6 <sup>h</sup> =95% |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------|------------------------------------|

Kjent:

|                                                                                     |     |                    |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|--------------------|
|  | 0,2 | 6 <sup>h</sup> =0% |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|--------------------|

P a t e n t k r a v :

Insekticid middel, k a r a k t e r i s e r t  
v e d at det inneholder en eller flere acylerte β,β,β-trihalo-  
gen-α-[3,4-diklorfenyl]-etanoler med formel



hvor

X betyr brom, klor eller fluor, og

R betyr metyl, etyl, propyl, isopropyl, butyl, tert.butyl eller 1-etylpropyl.