



(11) FREMLÆGGELSESSKRIFT 141981

DANMARK



(51) Int. Cl.<sup>3</sup> A 01 N 37/02  
A 01 N 53/00

(21) Ansøgning nr. 5036/75 (22) Indleveret den 10. nov. 1975

(23) Løbedag 10. nov. 1975

(44) Ansøgningen fremlagt og  
fremlæggelsesskriftet offentliggjort den 4. aug. 1980

DIREKTORATET FOR  
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(30) Prioritet begæret fra den  
—

---

(71) E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, Wilmington, Delaware 19898, US.

(72) Opfinder: Russell Frank Bellina, 407 Crest Road, Carrcroft, Wilmington, Delaware, US: Dennis Lynn Fost, 3814 Katherine Avenue, Dunlinden Acres, Wilmington, Delaware, US.

(74) Fuldmægtig under sagens behandling:  
Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

---

(54) Fremgangsmåde til beskyttelse af planter mod mider og aphider samt middel til anvendelse ved fremgangsmåden.

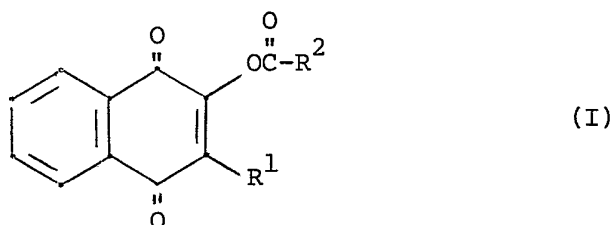
Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til beskyttelse af planter mod mider og aphider under anvendelse af 2-(højere alkyl)-3-hydroxy-1,4-naphthoquinon-carboxylsyreestere som miticidt og aphidicidt virksomme forbindelser samt et middel til anvendelse ved fremgangsmåden.

USA-patentskrift nr. 2.553.647 og nr. 2.553.648 beskriver i store træk 2-alkyl-3-hydroxy-1,4-naphthoquinon-carboxylsyre og deres tilsvarende esterderivater. Det angives, at disse forbindelser har antagonistisk virkning mod organismer, der fremkalder malariainfektioner.

I JACS 1952, 3910-3915 beskriver Nakanishi et al. den n-undecyl-analoge til 2-alkyl-3-hydroxy-1,4-naphthoquinon. Der angives ingen anvendelse for denne forbindelse.

Endelig kendes fra DK-patentansøgning nr. 3206/70 1,4-naphthoquinon-2-ylcarbamater, som eventuelt er substitueret i 3-stilling, med pesticid virkning. Overfor mider er virkningen af disse kendte forbindelser dog væsentlig ringere end virkningen af forbindelser med nedenstående formel (I).

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til beskyttelse af planter mod mider og aphider, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at man på det plantested, der skal beskyttes, påfører en forbindelse med den almene formel.



hvor  $R^1$  betyder forgrenet, cyclisk eller ligekædet alkyl med 8-14 carbonatomer, og  $R^2$  betyder forgrenet eller ligekædet alkyl med 1-6 carbonatomer eller cycloalkyl med 3-6 carbonatomer.

Forbindelserne med formel (I) er miticider og aphidicider. Det vil sige: når en effektiv mængde af sådanne forbindelser bringes i kontakt med mider og aphider, dræbes disse skadedyr. Forbindelserne er således nyttige til beskyttelse af planter mod skade, der forårsages af mider og aphider.

Opfindelsen angår endvidere et miticidt og aphidicidt middel, der er ejendommeligt ved, at det i det væsentlige består af en blanding af forbindelser med formel (I) som aktiv bestanddel og en overordnet olie.

Foretrukne på grund af deres nemme syntese og større miticide og aphidicide aktivitet er de forbindelser med formel (I), hvor  $R^1$  betyder forgrenet eller ligekædet, mest foretrukket ligekædet, alkyl med 11-14 carbonatomer, og  $R^2$  betyder alkyl med 1-4 carbonatomer.

Specifikt foretrækkes nedenstående forbindelser på grund af deres højeste miticide og aphidicide aktivitet:

3-Acetoxy-2-n-tetradecyl-1,4-naphthoquinon, 3-acetoxy-2-n-dodecyl-1,4-naphthoquinon, 3-propionyloxy-2-n-tetradecyl-1,4-naphthoquinon, 2-n-dodecyl-3-propionyloxy-1,4-naphthoquinon,

3-cyclopropylcarbonyloxy-2-n-tetradecyl-1,4-naphthoquinon, 3-butyryloxy-2-n-dodecyl-1,4-naphthoquinon, 2-n-dodecyl-3-isobutyryloxy-1,4-naphthoquinon, 3-cyclopropylcarbonyloxy-2-n-dodecyl-1,4-naphthoquinon og 3-butyryloxy-2-n-tetradecyl-1,4-naphthoquinon.

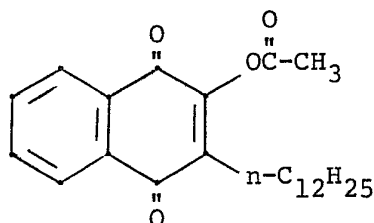
Ved den foreliggende opfindelse påføres de aktive forbindelser i blanding med en overordnet olie, fortrinsvis en mindre mængde overordnet olie, f.eks. under 5 vægtprocent. Den fremkomne miticide aktivitet er større end de additive resultater. Overordnede olier er raffinerede jordoliedestillater, som er således sammensat, at de er specielt egnede til anvendelse som bærestof i biologiske aktive sprøjtepræparater. Disse olier er nærmere behandlet i Chapman et al., "Selection of a Plant Spray Oil Combining Full Pesticidal Efficiency with Minimum Plant Injury Hazards", Jour. Econ. Ent., 1962, 55:737-43, hvis indhold inkorporeres her som reference. Den fremkomne blanding af forbindelsen og den overordnede olie er hidtil ukendt.

#### Syntese

Forbindelserne med formel (I) kan fremstilles ved de i ovenfor omtalte J. Am. Chem. Soc.-artikel beskrevne metoder og som beskrevet i USA-patentskrift nr. 2.553.647 og nr. 2.553.648. Sluttrinnet i syntesen kan også gennemføres ved behandling af det tilsvarende 2-alkyl-3-hydroxy-1,4-naphthoquinon med det hensigtsmæssige syrechlorid eller -anhydrid i nærværelse af mindst et ækvi-valent af en amin, såsom pyridin eller triethylamin. Nedenstående eksempler anføres til illustrering af den ovenfor beskrevne fremgangsmåde.

#### Eksempel 1

##### Fremstilling af 3-acetox-2-n-dodecyl-1,4-naphthoquinon

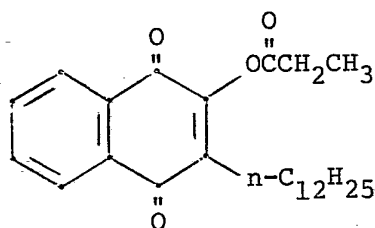


En blanding af 2,0 dele 2-n-dodecyl-3-hydroxy-1,4-naphthoquinon, 0,81 dele triethylamin, 0,63 dele acetylchlorid og 50 dele methylenchlorid omrøres ved stuetemperatur i 30 timer.

Den fremkomne blanding fordeles mellem methylenchlorid og vand. Methylenchloridlaget fraskilles, tørres over magnesiumsulfat, filtreres dernæst og inddampes under formindsket tryk. Remanensen krystalliseres fra petroleumsether (kogepunkt 30-60°C) til frembringelse af 1,2 dele 3-acetoxy-2-n-dodecyl-1,4-naphthoquinon, smp. 57-58°C.

#### Eksempel 2

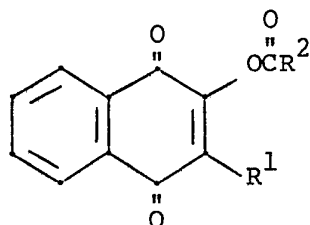
#### Fremstilling af 2-n-dodecyl-3-propionyloxy-1,4-naphthoquinon



En blanding af 4,0 dele 2-n-dodecyl-3-hydroxy-1,4-naphthoquinon, 4,4 dele propionsyreanhydrid og 50 dele pyridin omrøres ved stuetemperatur i 16 timer. Den fremkomne blanding inddampes under formindsket tryk til fjernelse af pyridinet. Remanensen krystalliseres fra methanol, hvorved der fås 2,9 dele 2-n-dodecyl-3-propionyloxy-1,4-naphthoquinon, smp. 42-44°C.

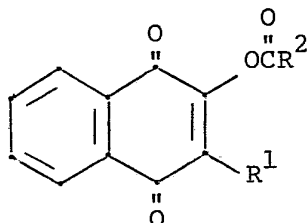
Ved anvendelse af det tilsvarende 2-alkyl-3-hydroxy-1,4-naphthoquinon og det tilsvarende syrechlorid eller -anhydrid, kan de nedenfor i Tabel I angivne forbindelser fremstilles på samme måde af enhver fagmand under anvendelse af den i eksempel 1 og 2 skitserede fremgangsmåde.

Tabel I



| $R^1$                           | $R^2$                                                                                       | Smp. ( $^{\circ}\text{C}$ )     |
|---------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| $-\text{n-C}_{11}\text{H}_{23}$ | $-\text{CH}_3$                                                                              | 51-53                           |
| $-\text{n-C}_{11}\text{H}_{23}$ | $-\text{CH}_2\text{CH}_3$                                                                   | $\text{N}_\text{D}^{25}$ 1,5209 |
| $-\text{n-C}_{11}\text{H}_{23}$ | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$                                                        | $\text{N}_\text{D}^{25}$ 1,5131 |
| $-\text{n-C}_{11}\text{H}_{23}$ | $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$                                                                 | $\text{N}_\text{D}^{25}$ 1,5155 |
| $-\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$ | $-\text{CH}_3$                                                                              | 57-58                           |
| $-\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$ | $-\text{CH}_2\text{CH}_3$                                                                   | 42-44                           |
| $-\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$ | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$                                                        | $\text{N}_\text{D}^{25}$ 1,5120 |
| $-\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$ | $-\text{CH}_3$                                                                              | 62-63                           |
| $-\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$ | $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$                                                                 | $\text{N}_\text{D}^{25}$ 1,5157 |
| $-\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$ | $-\text{CH}_2\text{CH}_3$                                                                   | 52-53                           |
| $-\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$ | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$                                                        | 40-41                           |
| $-\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$ | $-\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\   \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array}$ | 65-67                           |
| $-\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$ | $-\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\   \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array}$ | 59-61                           |

Tabel I (fortsat)



| $R^1$                           | $R^2$                         | Smp. ( $^{\circ}\text{C}$ )     |
|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| $-\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$ |                               | 50-52                           |
| $-\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$ | $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ | $\text{N}_\text{D}^{25}$ 1,5133 |
| $-\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$ | $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$    | $\text{N}_\text{D}^{25}$ 1,5133 |

Fremgangsmåden til fremstilling af forbindelserne er ikke kritisk for den foreliggende opfindelse.

#### Formulering og anvendelse

Forbindelserne med formel (I) er nyttige som miticider og kan anvendes til at beskytte planter mod skade, der forårsages af disse skadedyr. Mere specifikt kan man også beskytte frugt, markafgrøder, grøntsager og prydplanter.

Miderne kommer i kontakt med forbindelserne med formel (I) enten i form af direkte sprays eller ved at gå hen over overflader, der er blevet behandlet med en vilkårlig af forbindelserne med formel (I), de bliver hurtigt irriterede og forlader området eller dræbes, hvis de har været udsat for en effektiv dosis. Medens de fleste planter er i stand til at tåle tilstedeværelsen af meget små antal mider uden synlig ugunstig virkning, er disse skadedyrs formeringskapacitet enorm. Almindeligvis udvikles midebestande hurtigt, idet de let distancerer parasit- og rovdyr-mulighederne for bekæmpelse. Avlere, der bemærker en hurtig mideudvikling, skal handle øjeblikkeligt for at forhindre skade på økonomisk vigtige afgrøder. Der er således behov for en fremgangsmåde til øjeblikkelig reduktion af mideudvikling og derved for-

hindring af skade på vigtige afgrøder.

På samme måde er forbindelserne med formel (I) ligeledes nyttige som aphidicider, og de kan anvendes til beskyttelse af frugt, mark- og grøntsagsafgrøder, pryddplanter samt andre planter mod aphidangreb. Når forbindelserne påføres aphider eller stedet for aphidinficering, dræbes disse skadedyr eller fordrives fra planterne.

Den her omhandlede fremgangsmåde, nemlig at bringe mider og aphider i kontakt med en miticid og aphidicid virksom forbindelse med formel (I), er en yderst ønskelig fremgangsmåde til bekæmpelse af disse skadedyr. Der kræves f.eks. meget ringe mængder af forbindelser med formel (I) til miticid og aphidicid aktivitet. Endvidere vaskes forbindelserne ikke hurtigt fra bladene af regn. De har ikke nogen ugunstig virkning på mariehøns, der er vigtige mide- og aphidrovdyr, og forbindelserne nedbrydes hurtigt i omgivelserne. Forbindelserne er ligeledes effektive mod phosphor-resistente midestammer.

Den mængde forbindelse, der er nødvendig til miticid og aphidicid aktivitet, varierer afhængigt af den specifikke situation. Blandt de variable faktorer, der skal tages i betragtning ved bestemmelsen af den mængde kemikalie, der skal anvendes, er selve den specifikke forbindelse, den specifikke mide eller det specifikke aphid, der skal bekæmpes, vejrbetingelser, afgrødetypen, afgrødens udviklingsstade, rumfanget af påført spray, populationstrykket og intervallet mellem påføringerne. Til plantebeskyttelse kan opløsninger eller suspensioner indeholdende så lidt som 5 ppm aktiv bestanddel i en sprøjteopløsning vise sig at være effektive under et givet sæt omstændigheder. Til markanvendelse med påføringer af store volumener er vandige sprøjtepræparater indeholdende 40-4000 ppm aktiv bestanddel imidlertid almindeligvis nyttige. Foretrukne er suspensioner indeholdende 80-1000 ppm, og mest foretrukne er sådanne indeholdende 150-500 ppm. På arealbasis er fra 0,03 til 15 kg aktiv bestanddel pr. ha almindeligvis acceptabelt, fortrinsvis fra 0,06 til 8 kg, og mest foretrukket fra 0,1 til 4 kg. Ved påføring i en frugtplantage fortsættes sprøjtingen, indtil der iagttages afdrypning.

Det kan være ønskeligt eller nyttigt at blande de her omhandlede forbindelser med andre landbrugspesticider eller -hjelpestoffer. Sådanne blandinger forøger ofte effektiviteten af påføringen på mider og udvider omfanget af bekæmpelse til at omfatte andre

skadelige organismer, såsom insekter, svampe, nematoder eller bakterier. Det har vist sig, at en blanding med en raffineret jord-spray-olie eller en overordnet olie frembringer større end additive resultater på mider. Andre pesticider, hvormed de her omhandlede forbindelser kan blandes til opnåelse af en mere bredspektret aktivitet, indbefatter:

|              |                                                                                                                                    |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| diazinon     | = O,O-diethyl-O-(2-isopropyl-4-methyl-6-pyrimidyl)-thiophosphat,                                                                   |
| disulfoton   | = O,O-diethyl-S-2-(ethylthio)-ethyldithiophosphat                                                                                  |
| phorate      | = O,O-diethyl-S-(ethylthio)-methyldithiophosphat                                                                                   |
| oxamyl       | = S-methyl-1-(dimethylcarbamoyl)-N-[(methylcarbamoyl)-oxyl]-thioformimidat,                                                        |
| methomyl     | = S-methyl-N-(methylcarbamoyloxy)-thioacetimidat,                                                                                  |
| benomyl      | = 1-butylcarbamoyl-2-benzimidazolcarbaminsyre, methyl-ester,                                                                       |
| captan       | = N-trichlormethylthiophthalimid,                                                                                                  |
| maneb        | = ethylen-bis-dithiocarbaminsyre, mangansalt,                                                                                      |
| carboxin     | = 5,6-dihydro-2-methyl-1,4-oxathiin-3-carboxanilid samt                                                                            |
| streptomycin | = 2,4-diguanidino-3,5,6-trihydroxycyclohexyl-5-deoxy-2-o-(2-deoxy-2-methylamino- $\alpha$ -glycopyranosyl)-3-formylpentofuranosid. |

Forbindelserne er særlig egnede til beskyttelse af levende planter, såsom frugtbærende træer, nøddebærende træer, prydtæer, skovtræer, grøntsagsafgrøder, havebrugsafgrøder (herunder prydtplanter og forskellige slags bær) samt korn- og frøafgrøder. Æbletræer, ferskentræer, bomuld, citrustræer, bønner og jordnødder er særlig modtagelige for mide- eller aphidskade og kan beskyttes ved påføring af de her omhandlede forbindelser. Til sikring af bekæmpelse igennem hele vækstperioden (f.eks. fra juni til august på den nordlige halvkugle) kan der anvendes flere forskellige påføringer med ønskede intervaller.

Mange midearter bekæmpes med de her omhandlede forbindelser. Nedenfor er angivet en liste over repræsentative påvirkelige mider sammen med de typer skade, de kan forvolde: Panonychus ulmi (europæisk frugttræsspindemide) og Tetranychus urticae (bønne-spindemide), der gængs betegnes "frugtplantagemider", og som angriber en betydelig mængde løvfældende træer, såsom æble-, pære-, kirsebær- blomme- og ferskentræer, Tetranychus atlanticus (atlantisk eller jordbær-spindemide), T. cinnabarinus (karmineadderkoppe-

mide) og *T. pacificus* (stillehavsmide), der angriber bomuld og talrige andre afgrødeplanter, *Paratetranychus citri* (citrusspindemide) og andre, der angriber citrus, *Phyllocoptruta oleivora*, der fremkalder citrus-rust, *Bryobia praetiosa* (kløvermide), der angriber kløver, lucerne og andre afgrøder, samt *Aceria neocynodomis*, der angriber græsarter og andre planter.

Aphider, der bekæmpes af de her omhandlede forbindelser, indbefatter, men er ikke begrænset til, den sorte bønnebladlus (*Aphis fabae*), den grønne ferskenbladlus (*Myzus persicae*), æblebladlusen (*Aphis pomi*), den rosenrøde æblebladlus (*Annezphis roseus*), kartoffelbladlusen (*Macrosiphum euphorbiae*), den grønne væggelus (*Toxoptera graminum*), kålbladlusen (*Byeovicoryne byassiere*) og den grønne citrusbladlus (*Aphis spiraeicola*).

Anvendelige præparater af forbindelserne med formel (I) kan fremstilles på konventionelle måder. De indbefatter f.eks. puddere, granuler, pellets, opløsninger, suspensioner, emulsioner, befugtelige pulvere og emulgerbare koncenterater. Mange af disse kan påføres direkte. Sprøjtelige præparater kan strækkes i egnede medier og anvendes i sprøjtevolument på fra nogle få til adskillige hundrede liter pr. ha. Midler med stor styrke anvendes først og fremmest som mellemprodukter til yderligere formulering. I store træk indeholder præparaterne fra ca. 1 til 99 vægtprocent af en eller flere aktive bestanddele og mindst en af følgende a) fra ca. 0,1 til 20% af et eller flere overfladeaktive midler og b) fra ca. 5 til 99% af et eller flere faste eller flydende fortyndingsmidler. Mere specifikt indeholder de disse bestanddele i nedenstående omtrentlige mængder:

Tabel II

|                                                                                | <u>Aktiv bestanddel</u> | <u>Fortyndingsmiddel</u> | <u>Overfladeaktivt middel</u> |
|--------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| Befugtelige pulvere                                                            | 20-90                   | 0-74                     | 1-10                          |
| Oliesuspensioner, emulsioner, opløsninger (herunder emulgerbare koncenterater) | 5-50                    | 40-95                    | 0-15                          |
| Vandige suspensioner                                                           | 10-50                   | 40-84                    | 1-20                          |
| Puddere                                                                        | 1-25                    | 70-99                    | 0- 5                          |
| Granuler og pellets                                                            | 1-95                    | 5-99                     | 0-15                          |
| Midler med stor styrke                                                         | 90-99                   | 0-10                     | 0- 2                          |

Lavere eller højere mængder af aktiv bestanddel kan selvfølgelig også være til stede, afhængigt af den tilsigtede anvendelse og forbindelsens fysiske egenskaber. Højere forhold mellem overfladeaktivt middel og aktiv bestanddel er undertiden ønskelig, og de opnås ved inkorporering i præparatet eller ved beholderblanding.

Typiske faste fortyndingsmidler er beskrevet i Watkins et al., "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2. udg. Dorland Books, Caldwell, N.J. De mest absorptive fortyndingsmidler foretrækkes til befugtelige pulvere, og de tætteste foretrækkes til puddere. Typiske flydende fortyndingsmidler og opløsningsmidler er beskrevet i Marsden, "Solvents Guide", 2. udg., Interscience, New York, 1950. Opløselighed under 0,1% foretrækkes for suspensionkoncentrater. Opløsningskoncentrater er fortrinsvis stabile mod faseadskillelse ved 0°C. "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", Allured Publ. Corp., Ridgewood, New Jersey, samt Sisely and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chemical Publ. Co., Inc., New York, 1964, opremser overfladeaktive midler og anbefalede anvendelser. Alle præparater kan indeholde mindre mængder additiver til reduktion af skum, kagedannelse, korrosion, mikrobiologisk vækst etc. Bestanddelene skal fortrinsvis være godkendt af USA's miljøbeskyttelseskontor til den tilsigtede anvendelse.

Fremgangsmåderne til fremstilling af sådanne midler er velkendte. Opløsninger fremstilles ved simpel sammenblanding af bestanddelene. Fine, faste midler fremstilles ved blanding og sædvanligvis formaling, f.eks. i en hammermølle eller en mølle med flydende energi. Suspensioner fremstilles ved vådformaling (jvf. f.eks. USA-patentskrift nr. 3.060.084). Granuler og pellets kan fremstilles ved sprøjtning af det aktive materiale på præfabrikerede granul-bærere eller ved agglomereringsteknik, jvf. J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical Engineering, 4. december 1967, side 147 ff. og Perry's Chemical Engineer's Handbook, 4. udg., McGraw-Hill, N.Y., 1963, side 8-59 ff.

Yderligere oplysninger vedrørende formuleringsteknikken en f.eks. angivet i USA-patentskrift nr. 3.576.834, spalte 5, linie 36, til spalte 7, linie 70, og eksempel 1-4, 17, 106 og 123-140; USA-patentskrift nr. 3.560.616, spalte 3, linie 48, til spalte 7, linie 26, samt eksempel 3-9 og 11-18; samt af E. Somers,

"Formulation", kapitel 6 i Torgeson, "Fungicides", bind I, Academic Press, New York, 1967.

Endnu et væskepræparat, der er særlig bekvemt til anvendelse i lille målestok, er "aerosol"-præparatet, der pakkes under tryk i en hensigtsmæssig beholder. Den aktive bestanddel kan være til stede i en suspension, emulsion eller opløsning. For simpelheds skyld ved fremstillingen og anvendelsen foretrækkes opløsninger. Trykket kan tilvejebringes ved hjælp af lavtkogende væsker, såsom propan eller chlor-fluorcarboner, eller ved hjælp af relativt opløselige gasser, såsom carbondioxid eller dinitrogenoxid. Chlor-fluorcarbonerne foretrækkes på grund af en kombination af god opløsningsevne og mangel på brændbarhed.

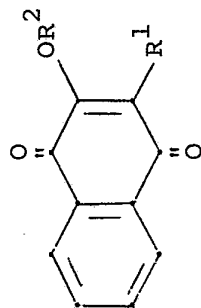
Den miticide evne af forbindelserne med formel (I) illustreres ved nedenstående eksempler.

#### Eksempel A

Forsøgsenheder består af urtepotter indeholdende to røde havebønneplanter på tobladsstadiet pr. potte. Planterne inficeres med bønnespindemider og sprøjtes til drypning med opløsninger af de her omhandlede forbindelser. Opløsningerne fremstilles ved opløsning af afvejede mængder af de aktive bestanddele i 10 ml acetone og påfølgende fortynding til voluminet med vand indeholdende 1:3000 af et overfladeaktivt middel, TREM 014 [handelsnavn for en polyvalent alkoholester fra firmaet Nopco Chemical Company]. Dødeligheden bedømmes to dage efter sprøjtningen.

Tabel II

Forbindelse



% midedødelighed ved den angivne % sprøjtekon-  
centration

| R <sup>1</sup>                     | R <sup>2</sup>                                        | 0,005 | 0,002 | 0,001 | 0,0005 | 0,00025 |
|------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------|-------|-------|--------|---------|
| -n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> | $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3$                       |       | 100   | 100   | 100    | 60      |
| -n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> | $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$            | 100   | 100   | 99    | 90     | 56      |
| -n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> | $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | 100   | 100   | 99    |        |         |
| -n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> | $\text{O}=\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$          | 100   | 100   | 99    |        |         |
| -n-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> | $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3$                       | 99    | 98    | 98    | 45     | 26      |
| -n-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> | $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$            | 100   | 92    |       |        |         |

Tabel II (fortsat)

| Forbindelse med<br>formlen side 12                                                                                     |                                                                                          | % midedødelighed ved den angivne % sprøjtekoncentration |      |       |       |       |        |         |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|------|-------|-------|-------|--------|---------|
| R <sup>1</sup>                                                                                                         | R <sup>2</sup>                                                                           | 0,05                                                    | 0,01 | 0,005 | 0,002 | 0,001 | 0,0005 | 0,00025 |
| -n-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>                                                                                     | -CO-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                                    |                                                         |      | 100   | 94    | 94    |        |         |
| -n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>                                                                                     | -CO-  |                                                         |      | 100   | 100   | 100   | 98     | 44      |
| -n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>                                                                                     | -CO-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                                     |                                                         |      | 100   | 100   | -     | 65     |         |
| -n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>                                                                                     | -CO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>                                      |                                                         |      | 100   | 100   | 99    | 93     | 41      |
| -n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>                                                                                     | -CO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>                                      |                                                         |      | 100   | 100   | -     | 70     |         |
| -n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>                                                                                      | -CO-CH <sub>3</sub>                                                                      | -                                                       | -    | 100   | -     | -     | -      |         |
|  -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> - | -CO-CH <sub>3</sub>                                                                      | 100                                                     | -    | -     | -     | -     | -      |         |
| -n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-                                                              | -CO-CH <sub>3</sub>                                                                      | -                                                       | 100  | 94    | -     | -     | -      |         |
| -n-C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>                                                                                     | -CO-CH <sub>3</sub>                                                                      | -                                                       | -    | 100   | 99    |       | 93     |         |
| -n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>                                                                                     | -CO-  | -                                                       | -    | 100   | 93    |       | -      |         |

Eksempel B

Bønneplanter sprøjtes til drypning med de angivne koncentrationer af 3-acetoxy-2-n-dodecyl-1,4-naphthoquinon i en blanding af TREM 014 og vand i forholdet 1:3000. Besprøjtede planter får lov at henstå i 3 dage forud for deres inficering med bønnespindemider. Vurderinger foretages 1 og 11 dage efter inficeringen.

| <u>% sprøjte-</u><br><u>koncentration</u> | <u>% bekæmpelse</u><br><u>efter 1 dag</u> | <u>% bekæmpelse</u><br><u>efter 11 dage</u> |
|-------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------|
| 0,01                                      | 99                                        | 100                                         |
| 0,005                                     | 90                                        | 100                                         |
| 0,002                                     | 58                                        | mider udvikles                              |

Eksempel C

Bønneplanter sprøjtes til drypning med de angivne koncentrationer af 3-acetoxy-2-n-dodecyl-1,4-naphthoquinon i en blanding af TREM 014 og vand i forholdet 1:3000. Besprøjtede planter får lov at henstå i 3 dage og udsættes dernæst for 7 mm regn. Efter tørring inficeres planterne med bønnespindemider. Vurderinger foretages 1 og 11 dage efter inficeringen.

| <u>% sprøjte-</u><br><u>koncentration</u> | <u>% bekæmpelse</u><br><u>efter 1 dag</u> | <u>% bekæmpelse</u><br><u>efter 11 dage</u> |
|-------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------|
| 0,01                                      | 97                                        | 100                                         |
| 0,005                                     | 94                                        | 99                                          |
| 0,002                                     | 42                                        | ingen bekæmpelse                            |

Eksempel D

Æblefrøplanter med en omtrentlig højde på 13 cm inficeres med europæiske frugttræsspindemider og sprøjtes dernæst til drypning med de angivne koncentrationer af 3-acetoxy-2-n-dodecyl-1,4-naphthoquinon i en blanding af TREM 014 og vand i forholdet 1:3000. Vurderinger foretages 2 dage efter sprøjtningen.

| <u>% sprøjtekoncentration</u> | <u>% bekæmpelse</u> |
|-------------------------------|---------------------|
| 0,005                         | 100                 |
| 0,002                         | 100                 |
| 0,001                         | 100                 |
| 0,0005                        | 95                  |

#### Eksempel E

Røde havebønneplanter, der er inficeret med bønnespindemider, sprøjtes med 3-acetoxy-2-n-dodecyl-1,4-naphthoquinon alene og i kombination med 1% UNICO<sup>x</sup>-sprøjteolie. Vurderingerne er gennemsnittet af tre ens sprøjtninger, og de foretages 2 dage efter sprøjtningen. Disse resultater viser, at der opnås større end additive virkninger ved anvendelse af de her omhandlede forbindelser i kombination med en sprøjteolie.

| <u>Forbindelse</u>                                                                          | <u>Koncentration</u> | <u>% dødelighed</u> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|---------------------|
| 2-Acetoxy-3-dodecyl-1,4-naphthoquinon                                                       | 0,002                | 100                 |
|                                                                                             | 0,001                | 99                  |
|                                                                                             | 0,0005               | 86                  |
|                                                                                             | 0,00025              | 23                  |
|                                                                                             | 0,0001               | 2                   |
| 2-Acetoxy-3-dodecyl-1,4-naphthoquinon +<br>1% UNICO <sup>x</sup> -olie i sprøjteopløsningen | 0,002                | 100                 |
|                                                                                             | 0,001                | 100                 |
|                                                                                             | 0,0005               | 100                 |
|                                                                                             | 0,00025              | 97                  |
|                                                                                             | 0,0001               | 60                  |
| 1% UNICO <sup>x</sup> -sprøjteolie                                                          |                      | 0                   |

<sup>x</sup>UNICO er et handelsnavn for et produkt fra firmaet United Cooperatives, Inc., Alliance, Ohio. Det er et raffineret jordoliedestillat indeholdende ca. 3% indifferente bestanddele, og det klassificeres som en overordnet olie,

Eksempel F

Røde havebønneplanter på tobladsstadiet sprøjtes til drypning med opløsninger af 2-dodecyl-3-acetoxy-1,4-naphthoquinon i koncentrationer på 10, 5 og 2,5 ppm. Planterne får lov at tørre. Der dannes to sæt indeholdende to planter, der er besprøjtet med hver enkelt mængde. Det ene sæt inficeres med normale bønnespindemider og det andet sæt med en methylparathion-resistent stamme. De fremkomne data er angivet nedenfor, og de viser, at phosphor-resistente midestammer er lige så påvirkelige som normale mider for de her omhandlede forbindelser.

| <u>% mideudryddelse på 48 timer</u>               |                          |                                           |
|---------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------------|
| <u>Koncentration<br/>aktiv bestanddel<br/>(%)</u> | <u>Normale<br/>mider</u> | <u>Phosphor-<br/>resistente<br/>mider</u> |
| 0,001                                             | 100                      | 100                                       |
| 0,0005                                            | 80                       | 81                                        |

De aphidicide egenskaber af forbindelserne med formel (I) illustreres i nedenstående eksempler.

Eksempel G

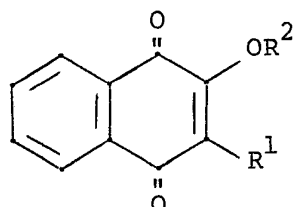
Udpottede nasturtiumplanter, der er inficerede med den sorte bønnebladlus, sprøjtes på et roterende drejebord med 2-acetoxy-3-dodecyl-1,4-naphthoquinon i koncentrationer på 100, 50 og 25 ppm. Dødelighedsoptællinger foretages 72 timer efter sprøjtningen med de nedenfor angivne resultater.

| <u>% sprøjtekoncentration</u> | <u>% udryddelse</u> |
|-------------------------------|---------------------|
| 0,01                          | 100                 |
| 0,005                         | 100                 |
| 0,0025                        | 89                  |

Eksempel H

Opløsninger af de her omhandlede forbindelser sprøjtes i en koncentration på 150 ppm på udpottede nasturtiumplanter, der er inficeret med den sorte bønnebladlus. Sprøjtningerne påføres indtil drypning med et håndbetjent "Son-of-a-Gun"<sup>®</sup> sprøjteapparat.

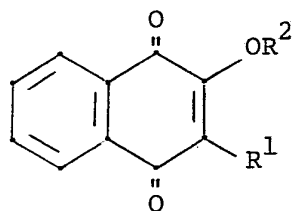
Du Pont L-144-WDG indbefattes i forholdet 1:2000 i sprøjtepræparaterne som fugtemiddel. Dødelighedsoptællinger foretages efter 24 timers forløb.



| <u>R¹</u>                        | <u>R²</u>                                                                                                                                             | <u>% aphid-<br/>-dødelighed</u> |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| -C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$                                                                         | 100                             |
| -C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$                                                                         | 99                              |
| -C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$                                                              | 98                              |
| -C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$                                                              | 99                              |
| -C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_2 \\ \searrow \text{CH}_2 \end{array} \end{array}$ | 97                              |
| -C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_2 \\ \searrow \text{CH}_2 \end{array} \end{array}$ | 93                              |
| -C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$                                                   | 98                              |
| -C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$                                                   | 87                              |

#### Eksempel I

Grønne ferskenbladlus på plader, der er udskåret af kinesiske kålblade, sprøjtes på et drejebord-sprøjteudstyr med acetoneopløsninger af de her omhandlede forbindelser. Bladpladerne holdes under konstante miljøbetingelser i 24 timer, på hvilket tidspunkt der foretages dødelighedsoptællinger. De anvendte koncentrationer og den procentvise aphid-udryddelse er anført i nedenstående tabel.

Forbindelse

| $R^1$           | $R^2$                                                                                                       | % aphiddødelighed ved den angivne<br>% sprøjtekoncentration på |      |      |       |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|------|------|-------|
|                 |                                                                                                             | 0,1                                                            | 0,05 | 0,01 | 0,005 |
| $-C_{12}H_{25}$ | $\begin{array}{c} O \\    \\ -C-CH_3 \end{array}$                                                           | 100                                                            | 100  | 90   | 86    |
| $-C_{14}H_{29}$ | $\begin{array}{c} O \\    \\ -C-CH_3 \end{array}$                                                           | 100                                                            | 89   | 85   | 69    |
| $-C_{12}H_{25}$ | $\begin{array}{c} O \\    \\ -C-CH_2CH_3 \end{array}$                                                       | 100                                                            | 100  | 94   | 84    |
| $-C_{14}H_{29}$ | $\begin{array}{c} O \\    \\ -C-CH_2CH_3 \end{array}$                                                       | 100                                                            | 100  | 98   | 83    |
| $-C_{12}H_{25}$ | $\begin{array}{c} O \\    \\ -C-CH \begin{array}{l} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{array} \end{array}$ | 100                                                            | 100  | 88   | 71    |
| $-C_{14}H_{29}$ | $\begin{array}{c} O \\    \\ -C-CH \begin{array}{l} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{array} \end{array}$ | 97                                                             | 66   | 80   | 25    |
| $-C_{12}H_{25}$ | $\begin{array}{c} O \\    \\ -C-CH_2CH_2CH_3 \end{array}$                                                   | 100                                                            | 100  | 83   | 75    |
| $-C_{14}H_{29}$ | $\begin{array}{c} O \\    \\ -C-CH_2CH_2CH_3 \end{array}$                                                   | 100                                                            | 100  | 93   | 79    |

Eksempel J

Et 25% emulgerbart middel af 2-acetoxy-3-dodecyl-1,4-naphthoquinon påføres med kommercielt udstyr på dværg-æbletræer af Golden Delicious-sorten i en frugtplantage i Delaware. Påføringen sker fire gange med en uges interval, begyndende den 8. maj, i mængder på 3,75 g, 7,5 g og 30 g pr. 100 liter. Optællinger, der er foretaget 3 dage efter den sidste sprøjtning, viser fortrinlig bekæmpelse af æblebladlus som angivet nedenfor. Der er et gennemsnit på 573 bladlus ved afslutningen i usprøjtede kontroltræer.

| <u>Sprøjtekoncentration</u><br><u>g/100 liter</u> | <u>% udryddelse af æblebladlus</u> |
|---------------------------------------------------|------------------------------------|
| 3,75                                              | 93,7                               |
| 7,5                                               | 97,6                               |
| 30                                                | 99,8                               |

#### Eksempel K

Dette eksempel viser, at forbindelser med formel (I) er overraskende meget bedre til udryddelse af mider end de fra DK-patentansøgning nr. 3206/70 kendte forbindelser. Forsøget gennemføres på følgende måde.

De aktive forbindelser opløses i acetone og dispergeres derpå i vand til anvendelseskoncentrationen under anvendelse af "TREM 014" (1:3000) som fugtemiddel.

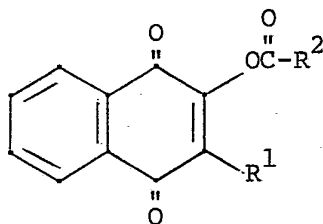
Røde havebønneplanter, som er angrebet af voksne, toplettede mider sprøjtes med forsøgspræparaterne, indtil væsken løber af. Efter tørring holdes planterne i et rum med konstant miljø i 48 timer, hvorefter dødelighedsoptællingerne foretages.

| Forbindelse          | % dødelighed (48 timer) ved<br>% koncentration i sprøjtevæsken |       |       |       |        |
|----------------------|----------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|--------|
|                      | 0,05                                                           | 0,005 | 0,002 | 0,001 | 0,0005 |
|                      | -                                                              | 100   | 100   | 98    | 87     |
|                      | -                                                              | -     | 100   | 98    | 85     |
| (ifølge opfindelsen) |                                                                |       |       |       |        |
|                      | 15                                                             | 1     | -     | -     | -      |

(kendt fra DK-patentansøgning nr. 3206/70)

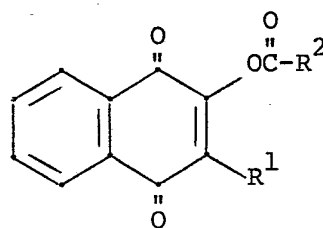
P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde til beskyttelse af planter mod mider og aphider, k e n d e t e g n e t ved, at man på det plante-sted, der skal beskyttes, påfører en forbindelse med den almene formel



hvor  $R^1$  betyder forgrenet, cyclisk eller ligekædet alkyl med 8-14 carbonatomer, og  $R^2$  betyder forgrenet eller ligekædet alkyl med 1-6 carbonatomer eller cycloalkyl med 3-6 carbonatomer.

2. Middel til anvendelse ved fremgangsmåden ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det i det væsentlige består af en blanding af



hvor  $R^1$  betyder forgrenet, cyclisk eller ligekædet alkyl med 8-14 carbonatomer, og  $R^2$  betyder forgrenet eller ligekædet alkyl med 1-6 carbonatomer eller cycloalkyl med 3-6 carbonatomer, og en overordnet olie.

Fremdragne publikationer:

Dansk patentansøgning nr. 3206/70.