



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 299 029 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) A 01 N 41/06

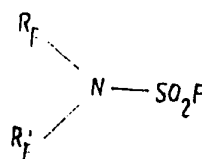
DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD A 01 N / 333 905 0	(22)	25. 10. 89	(44)	26. 03. 92
(71)	Akademie der Wissenschaften, Otto-Nuschke-Straße 22–23, O - 1080 Berlin, DE				
(72)	Ignatjew, Nikolai W., Dr. rer. nat., SU; Jagupolski, Lew M., Dr. sc. nat., SU; Skripnik, Rostislaw F., Dipl.-Ing., SU; Reidalowa, Ludmilla I., Dr. rer. nat., SU; Petrenko, Wladimir St., SU; Stephan, Rüdiger, Dr. rer. nat., DE; Dimitrov, Anton W., Dr. rer. nat., BG; Radeck, Wolfgang, Dr. rer. nat., DE				
(73)	Zentralinstitut für anorganische Chemie, Rudower Chaussee 5, O - 1199 Berlin, DE; Institut für organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der Ukrainischen SSR, Murmanskaja 5, Kiew 94, SU				
(74)	Akademie der Wissenschaften, Zentralinstitut für anorganische Chemie – Patentbüro, Rudower Chaussee 5, O - 1199 Berlin, DE				

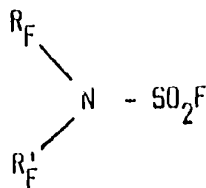
(54) Insektizide und fungizide Mittel auf Basis neuer C-fluorierter Aminosulfonsäurederivate

(55) Fluorverbindungen; C-F-Verbindungen;
Aminosulfonsäurederivate; Elektrofluorierung;
Kobalttrifluoridprozeß; Insektizid; Fungizid
(57) Die Erfindung betrifft insektizide und fungizide Mittel
auf Basis neuer C-fluorierter Aminosulfonsäurederivate.
Die neuen Aminosulfonsäurederivate der allgemeinen
Formel, worin R_F und R'_F entweder für Alkyl- oder
Cycloalkylrest mit jeweils ein bis sieben C-Atomen stehen,
wobei R_F auch gleich R'_F sein kann, oder gemeinsam mit
dem Stickstoffatom einen 5- bis 7gliedrigen, gesättigten
oder ungesättigten Cyclus bilden, der auch noch weitere
Heteroatome wie Sauerstoff und/oder Stickstoff enthalten
und der bis zu zwei Alkylsubstituenten mit jeweils bis zu
vier C-Atomen tragen kann, wobei in jedem Fall die
Wasserstoffatome der R_F und R'_F ganz oder teilweise durch
Fluoratomer ersetzt sind, können als insektizid und fungizid
wirksame Stoffe Verwendung in der Land- oder
Nahrungsgüterwirtschaft finden. Formel



Patentansprüche:

1. Insektizides und fungizides Mittel, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Wirkstoff C-fluorierte Amidosulfonsäurederivate der allgemeinen Formel I



enthält, worin R_F und R'_F entweder für Alkyl- oder Cycloalkylreste mit jeweils ein bis sieben C-Atomen stehen, wobei R_F auch gleich R'_F sein kann, oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen 5- bis 7gliedrigen, gesättigten oder ungesättigten Cyclus bilden, der auch noch weitere Heteroatome wie Sauerstoff und/oder Stickstoff enthalten und der bis zu vier C-Atomen tragen kann, wobei in jedem Fall die Wasserstoffatome der R_F und R'_F ganz oder teilweise durch Fluoratome ersetzt sind, neben üblichen Träger- und/oder Verdünnungstoffen sowie gegebenenfalls oberflächenaktiven Mitteln.

2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß R_F und R'_F gleichermaßen oder jeder für sich bevorzugt gleich Trifluormethyl, Difluormethyl, Fluormethyl-, Pentafluorethyl, 1,1,1,2-Tetrafluorethyl, 1,1,2,2-Tetrafluorethyl, 1,1,1-Trifluorethyl, 1,1,2-Trifluorethyl oder Heptafluorpropyl sind.
3. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß R_F und R'_F gemeinsam mit dem Stickstoffatom ein Ringsystem bevorzugt aus der Gruppe Polyfluorpiperidino-, -pyrrolidino-, -morpholino-, -dimethylmorpholino oder -piperazino bilden.
4. Mittel nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß es ein Gemisch von Amidosulfonsäurederivaten enthält, vorzugsweise ein nach der Herstellung nicht aufgetrenntes Wirkstoffgemisch.
5. Mittel nach Anspruch 1 oder 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Wirkstoff N,N-Bis(trifluormethyl)-amidosulfonylfluorid, N,N-Bis(difluormethyl)-aminosulfonylfluorid, und/oder N-Difluor-N-trifluormethylamidosulfonylfluorid enthält.
6. Mittel nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 1 bis 99% Wirkstoff, vorzugsweise 3 bis 95% neben üblichen Inertstoffen als Träger sowie gegebenenfalls weiteren Hilfsmitteln enthält.
7. Verwendung der Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man sie gegen Insekten wie Getreideblattläuse, Stufenfliegen, Reissüsselkäfer, Spinnmilben einsetzt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von neuen biologisch aktiven Verbindungen der Reihe der polyfluorierten Aminosulfonsäurederivate, die in der Landwirtschaft dank ihrer hohen Flüchtigkeit als neuerartige Fungizide und Insektizide bei der Bekämpfung von Schädlingen Verwendung finden.

Bekannter Stand der Technik

Es ist bekannt die Verwendung von verschiedenen chlorhaltigen organischen Verbindungen als Schädlingsbekämpfungsmittel, wie z. B. Hexachlorbutadien (HBD), das für die Bodenbehandlung der Weinberge gegen Rebläuse [1] in der Landwirtschaft verwendet wird. HBD besitzt einen sehr hohen Siedepunkt (215°C) und wird als Flüssigkeit oder in granulierter Form angeboten. Gegenwärtig wurde ein spezielles System für die Einführung von HBD in die Erde entwickelt, das den Eintrag des Präparates in einer Menge von bis zu 200 kg/ha und in einer Tiefe bis zu 50 cm ermöglicht. Bei einer derartigen „Sanierung“ der Erde gelingt dem HBD nicht die Böden der Weinberge völlig von dem Reblaus zu befreien, wobei die Verbrauchsnormen für die humusreichen Schwarzerden (für die humosen Böden) um das 3- bis 4fache erhöht werden müssen. Zu den Nachteilen vom HBD als Schädlingsbekämpfungsmittel in der Landwirtschaft zählen seine geringe Wirkungseffektivität, die hohen spezifischen Verbrauchsnormen, die Notwendigkeit der Verwendung eines speziellen Systems für die Einführung des Präparates in die Erde, aufgrund der praktischen Nichtabbaubarkeit von chlororganischen Verbindungen einen hohe ökologische Belastung der Umwelt sowie dessen hohe Toxizität für Warmblüter: LD₅₀ für Ratten bei oraler Applikation 16 ± 47 mg/kg, für Mäuse – 51 ± 2,3 mg/kg. Für die Befreiung des Getreides von Schädlingen wird es mit Methallylchlorid (3-Chlor-2-Methylpropen-1) behandelt [1]. Die Verbrauchsnormen für das Präparat betragen bis zu 100 g/m³. Methallylchlorid ist eine farblose Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch und einen Siedepunkt von 72°C.

Das Präparat reizt die Schleimhäute und bewirkt einen schwachen Tränenreiz. Es ist mitteltöxisch für Warmblüter: LD₅₀ für Labortiere bei oraler Applikation beträgt 580–1350 mg/kg. Die Arbeiten mit dem Methallylchlorid werden mit Gasmasken (Filter A, hellbraun) durchgeführt. Zu den Nachteilen des Präparats gehören seine verhältnismäßig geringe Effektivität, das Vorhandensein eines spezifischen Geruchs, die „chlororganische“ Belastung der Umwelt und die Notwendigkeit der Verwendung von individuellen Schutzmitteln (Gasmasken) bei Umgang mit ihm.

Für die fungizide und insektizide Vorbehandlung von Samen, Saatgut, Getreide, Korn, Sämlingen, Trockenobst und -gemüse, Trockenfleisch und -fisch, Räuchererzeugnissen, wie auch für die Entinsektisierung von Lagern, Kühlhäusern und -schränken, Getreidesilos und -speichern, Mühlen und Wohnungen wird Methylbromid (MB) verwendet [1].

Das Präparat wird als verflüssigtes Gas (Siedepunkt 4°C) in Stahlflaschen angeboten. MB bildet mit der Luft explosive Gemische bei Konzentrationen des Präparates in der Luft von 13,5 bis 14,5 Vol.-%. MB weist eine sehr hohe Toxizität für Warmblüter auf (Gift der Abt. 1), beeinflusst das Nervensystem, die Nieren und die Lunge: Der LC₅₀-Wert für Ratten bei 30minütiger Exposition wurde auf 11 mg/m³, für Mäuse auf 6,6 g/m³ ermittelt. Die Verbrauchsnormen für MB betragen 40–60 g/m³, der MAK-Wert beträgt 1 mg/m³. Dies macht beim Umgang mit MB u. a. die Verwendung von Industriearbeitsschutzvollmasken (Filter A, hellbraun) und bei hohen MB-Konzentrationen von speziellen Schlauchgasmasken vom Typ Psch-1, PSch-2, DPA-5 o. ä. erforderlich.

Für die Begasung von leeren Lagerräumen wird Dichlorethan (DE) verwendet [1]. Die DE-Verbrauchsnorm beträgt dabei 300 g/m³. Bei der Behandlung vom Getreidegut werden in Abhängigkeit von den Schichtdicken 300–450 g DE pro m³ verbraucht und die Behandlungsdauer vollzieht sich über einen Zeitraum von bis zu 8 Tagen. DE siedet bei 84°C, ist brennbar und besitzt einen Flammpunkt von 9°C. DE gehört zu den hochtoxischen Verbindungen (Gift der Abt. 2) mit LC₅₀-Werten für Labortiere zw. 8 und 35 g/m³. Der MAK-Wert wird mit 10 mg/m³ angegeben. Bei der Durchführung der Begasung von Getreidesilos mit DE wird das Tragen von entsprechenden Gasmasken gefordert.

Im USA-Patent 3492348 (Cl. 260–543) wird über die mögliche Verwendung von fluorhaltigen Vinylsulfonfluoriden der allgemeinen Formel RCF=CHSO₂F als flüchtige Schädlingsbekämpfungsmittel in der Landwirtschaft berichtet. Es werden jedoch keinerlei Angaben über Untersuchungsergebnisse mit diesen Verbindungen aufgeführt, die ihre Einschätzung als Schädlingsbekämpfungsmittel ermöglichen. Die in diesem Patent beschriebene Herstellungsmethode für diese Verbindungen zeichnet sich durch eine sehr komplizierte apparative Gestaltung der Prozeßführung und durch aufwendige Abtrennung der Zielverbindungen aus dem Reaktionsgemisch aus. Angaben über Ausbeuten der Zielverbindungen fehlen ebenfalls. Dem technischen Wesen nach steht den angemeldeten neuen Verbindungen am nächsten das Fummet-Präparat (Methylsulfonsäurefluorid, CH₃SO₂F) [2], Nachteile dieses Präparats sind dessen sehr hohe Toxizität (LD₅₀ = 3,5 mg/kg) und niedrige Flüchtigkeit (Siedepunkt 121–123°C).

Die gemeinsamen Merkmale der angemeldeten neuen Verbindungen und des am nächsten kommenden CH₃SO₂F bestehen darin, daß alle diese Substanzen zu der Klasse der Sulfonsäurefluoride gehören und eine insektizide Aktivität gegen verschiedene Insekten aufweisen. Die strukturellen Unterschiede bestehen im Austausch des Alkylradikals am Schwefelatom gegen eine fluorierte Dialkylaminogruppe, wodurch ein derartiger positiver Effekt entsteht, daß die neuartigen Verbindungen im Vergleich zum Prototyp, unter Beibehaltung einer ausreichenden insektiziden Aktivität, eine wesentlich herabgesetzte Toxizität gegenüber Warmblüter und eine wesentlich erhöhte Flüchtigkeit aufweisen.

Für die vergleichenden Untersuchungen werden das in der UdSSR-Praxis angewandte Dichlorethan (ClCH₂-CH₂Cl) und das speziell für diese Zwecke synthetisierte Methylsulfonsäurefluorid (CH₃SO₂F) verwendet.

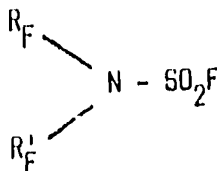
Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, die Wirksamkeit bekannter Schädlingsbekämpfungsmittel zu verbessern.

Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, solche Verbindungen bereitzustellen, die eine ausreichend hohe insektizide und fungizide Aktivität gegenüber verschiedenen Schädlingen (Insekten und Pilzen) und eine möglichst niedrige Toxizität gegenüber Warmblüter aufweisen.

Erfindungsgemäß wird das genannte Ziel durch Schädlingsbekämpfungsmittel erreicht, deren Wirkstoff C-fluorierte, N-substituierte Aminosulfonsäurefluoride der allgemeinen Formel I



darstellt, worin R_F und R'_F entweder für Alkyl oder Cycloalkylreste mit jeweils ein bis sieben C-Atomen stehen, wobei R_F gleich R'_F sein kann, oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen 5- bis 7gliedrigen, gesättigten oder ungesättigten Cyclus bilden, der auch noch weitere Heteroatome wie Sauerstoff und/oder Stickstoff enthalten und der bis zu zwei Alkylsubstituenten mit jeweils bis zu vier C-Atomen tragen kann, wobei in jedem Fall die Wasserstoffatome der R_F und R'_F ganz oder teilweise durch Fluoratome ersetzt sind. Besonders bevorzugt sind die Verbindungen, worin R_F = CF₃, CHF₃, CHF₂ und R'_F = CF₃, CHF₂ sind, wie

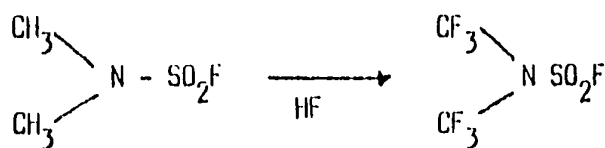
N,N-Bis(trifluormethyl)-amidosulfonylfluorid (1),

N-Difluor-N-Trifluoramidosulfonylfluorid (2),

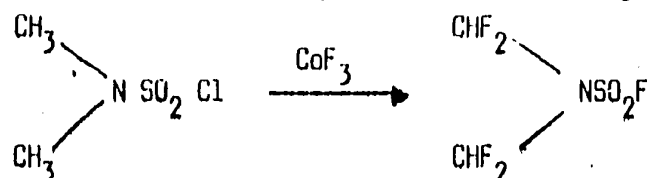
N,N-Bis(Difluormethyl)-amidosulfonylfluorid (3).

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden durch Fluorierung der N-substituierten Aminosulfonsäurefluoride oder -chloride als Ausgangsverbindungen hergestellt. Für die Fluorierung können zwei Methoden angewandt werden: die elektronische Fluorierung im wasserfreien Fluorwasserstoff und der Kobalttrifluoridprozeß. Diese Verfahren sind Gegenstand gleichzeitig eingereicherter Patentanmeldungen.

Bei der elektrochemischen Fluorierung in wasserfreiem Fluorwasserstoff werden vorzugsweise die perfluorierten Verbindungen gebildet, z. B.



während beim Kobalttrifluoridprozeß vorzugsweise teilfluorierte Verbindungen entstehen, z. B.



Der Wirkstoff wird in üblicher Weise mit entsprechenden Trägerstoffen je nach Einsatzgebiet in fachgemäßer Weise vermischt, so daß Erfindungsgegenstand insektizide und fungizide Mittel sind, die 1 bis 99 Masseanteile in % Wirkstoff und 99 bis 1 Masseanteile in % übliche Trägerstoffe und/oder Verdünnungsmittel enthalten. Die neuen Mittel besitzen insbesondere insektizide Wirksamkeiten gegen Getreideblattläuse, Stubenfliegen, Reiserüsselkäfer, Spinnmilben u. dgl. sowie gegen eine Reihe von Fungiziden.

Neben den oben genannten Verbindungen sind weitere bevorzugte Wirkstoffe solche, in denen R_F und R_F' gleichermaßen oder jeder für sich Fluormethyl-, Pentafluorethyl-, 1,1,1,2-Tetrafluorethyl-, 1,1,2,2-Tetrafluorethyl-, 1,1,1-Trifluorethyl-, 1,1,2-Trifluorethyl-, 1,2,2-Trifluorethyl sind, oder solche, wo R_F und R_F' gemeinsam mit dem Stickstoffatom die Ringsystem Perfluorpiperidino-, -pyrrolidino-, -morpholino oder -piperazino bilden.

Besonders bevorzugt ist die Verbindung Bis-(trifluormethyl)amidosulfonylfluorid.

Weitere bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen sind:

- Bis-(pentafluorethyl)amidosulfonylfluorid
- Trifluormethylpentafluorethylamidosulfonylfluorid
- Perfluormorpholino-N-sulfonylfluorid
- Perfluorpiperidino-N-sulfonylfluorid
- Perfluorpyrrolidino-N-sulfonylfluorid
- Bis-(difluormethyl)amidosulfonylfluorid.

Die erfindungsgemäßen Mittel können als Spritzpulver, emulgierbare Konzentrate, versprühbare Lösungen, Stäubemittel, Beizmittel, Dispersionen, Granulate oder Mikrogranulate in den üblichen Zubereitungen angewendet werden.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer gegebenenfalls einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z. B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, Alkyl- oder Alkylphenylsulfonate und Dispergiermittel, z. B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutyl-naphthalinsulfonsaures Natrium oder auch oleoymethyltaurinsaures Natrium enthalten. Die Herstellung erfolgt in üblicher Weise, z. B. durch Mahlen und Vermischen der Komponenten.

Emulgierbare Konzentrate können z. B. durch Auflösen des Wirkstoffes in einem inerten organischen Lösungsmittel, z. B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt werden. Bei flüssigen Wirkstoffen kann der Lösungsmittelanteil auch ganz oder teilweise entfallen. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden Alkylarylsulfonsaure Calciumsalze wie Ca-dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkyl-aryl-polyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Fettalkohol-Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyglykolether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxethylensorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitester.

Stäubemittel kann man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit feinverteilten, festen Stoffen z. B. Talkum, natürlichen Tonen wie Kaolin, Bentonit, Pyrophillit oder Diatomeenerde erhalten.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentrationen mittels Bindemitteln, z. B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise, gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln, granuliert werden.

In Spritzpulver beträgt die Wirkstoffkonzentration z. B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubbörmige Formulierungen enthalten meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 2 bis 20 Gew.-%. Bei Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel, Füll- oder Trägerstoffe.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Konzentrate gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z. B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und teilweise auch bei Mikrogranulaten mittels Wasser. Staubförmige und granuliert zubereitete sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit u. a. variiert die erforderliche Aufwandmenge. Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, liegt im allgemeinen aber etwa im Bereich des bekannten Fummet-Präparates oder geringfügig darüber und unter der von Dichlorethan.

Für einige Anwendungsgebiete kann es zweckmäßig sein, die 5 neuen Mittel mit einem oder mehreren Mitteln gemeinsam anzuwenden, z. B. als Tankmischung oder in Form einer Fertigformulierung, um weitere vorteilhafte Wirkungen zu erzielen. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können mit anderen Herbiziden, Insektiziden und Fungiziden kombiniert werden.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachstehend durch Beispiele näher erläutert werden.

Beispiel 1 bis 3

Insektizide Aktivität der neuen C-fluorierten, N-substituierten Aminosulfonsäurefluoride.

Die Erprobung der Verbindungen (1), (2) und (3) in ihrer Eignung als Schädlingsbekämpfungsmittel wurde nach einer statischen Testmethode durch einmalige Dosierungen der einzelnen Verbindungen in ein abgeschlossenes definiertes Volumen und unter Verwendung von verschiedenen Insekten-Schädlingen, wie Fliegen, Getreideblattläusen, Reislangschnabelkäfern und Spinnmilben als biologische Versuchsobjekte durchgeführt. Dabei blieb die allmähliche Änderung der Anfangskonzentration durch die Inhalation der Versuchsobjekte während der Expositionszeit unberücksichtigt. Als Kriterium für die Bewertung der Aktivität der Verbindungen 1 bis 3 als Schädlingsbekämpfungsmittel wurde die Anzahl der verwendeten Insekten nach einer 3stündigen Exposition in dem Luftraum eines Glasexsikkators, dessen Luftatmosphäre mit den Dämpfen der Testverbindungen angereichert wurde, herangezogen. Die Temperatur während des Versuchszeitraumes wurde mit Hilfe eines Thermostaten auf 22°C konstant gehalten.

Die sich in Petrischalen befindlichen Insekten wurden mit den durch Zellstoff abgedeckten Petrischalen in Glasexsikkatoren von je 1500-cm³-Volumina hineingebracht. Es wurden parallel alle aufgeführten Insektenarten einer dreistündigen Exposition ausgesetzt. Die Anzahl der Versuchsinsekten betrug 20–30 je Petrischale. Zum Zwecke der völligen Hermetisierung der Versuchsatmosphäre wurden die Schliffflächen der Exsikkatoren mit Vaseline eingefettet. Durch willkürlich gewählte Dosen wurde in Vorversuchen der Aktivitätskonzentrationsbereich der neuen Verbindungen ermittelt und anschließend eine engere Konzentrationsreihe in dem ermittelten Bereich untersucht. Die Auftragung der Testverbindungen wurde wie folgt vorgenommen: Mit einer Mikropipette wurde ein definiertes Volumen der flüssigen Proben entnommen und auf einen aschenfreien Filterpapierstreifen im Exsikkator aufgegeben. Danach erfolgte das schnelle luftdichte Verschließen des Exsikkators. Die Dosierungen erfolgten durch Zugabe und anschließendes Verdampfen von je 150, 100, 80, 60, 40, 25 und 5 Mikroliter der flüssigen Proben in dem 1500-cm³-Luftraum des Exsikkators. Nach einer dreistündigen Versuchsdauer wurde die Anzahl der überlebenden und der verwendeten Insekten ermittelt und die erhaltenen Ergebnisse mit denen eines Kontrollversuches verglichen.

Bei den durchgeführten Untersuchungen wurde Dichlorethan als Kontrollpräparat (Standardpräparat) und das Fummet-Präparat (CH₃SO₂F) als Vergleichspräparat verwendet. Die mathematische Bearbeitung der Versuchsergebnisse wurde unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes der Testverbindungen nach einer durch A. K. Gar [3] beschriebenen Methode durchgeführt.

Die Untersuchungsergebnisse sind in der Tabelle aufgeführt. Daraus wird ersichtlich, daß die neuen Verbindungen eine gleiche oder eine höhere insektizide Aktivität im Vergleich zu dem Standardpräparat Dichlorethan aufweisen.

Beispiel 2

Toxizität der neuen C-fluorierten, N-substituierten Aminosulfonsäurefluoride.

Die akute Toxizität wurde aus tiexperimentellen Untersuchungen an weißen Mäusen (nicht reinrassige weibl. und männl. Tiere mit einer Masse zw. 18 und 21 g) durch intramuskuläre Injektion von verschiedenen Dosen der neuen Verbindungen 1–3 (konzentriert) ermittelt. Die Ermittlung der Anzahl der verendeten Tiere wurde 24 Stunden nach der Applikation durchgeführt. Die Toxizität der Verbindungen wurde nach der Methode von M. L. Belenko [4] als LD₅₀-Werte (die letale, tödliche Konzentration, die eine Letalität von 50% der Versuchstiere bewirkt) in mg/kg Körpergewicht quantifiziert. Die Versuchsergebnisse sind ebenfalls in der Tabelle aufgeführt. Daraus wird ersichtlich, daß die neuen Verbindungen eine gleiche oder höhere insektizide Aktivität als das Standardpräparat, Dichlorethan, gegen Getreideblattläuse, Stubenfliegen, Reis:üsselkäfer und Spinnmilben aufweisen. Die wirksamste Verbindung stellt dabei das N,N-Bis(polyfluoralkyl)amidosulfonylfluorid (3) dar, das aktiver als Dichlorethan ist. Zwar unterliegen die neuen Verbindungen in ihrer Aktivität dem Kontrollpräparat (CH₃SO₂F), übertreffen es jedoch hinsichtlich dessen Toxizität gegenüber Warmblütern um Größenordnungen (siehe Tabelle).

Damit besitzen die neuen Verbindungen eine hohe insektizide Aktivität, eine geringe Toxizität gegenüber Warmblütern und eine sehr hohe Flüchtigkeit, wodurch sie den gestellten Anforderungen an Schädlingsbekämpfungsmittel in der Landwirtschaft bestens entsprechen.

Tabelle
Insektizide Aktivität und akute Toxizität im Vergleich

Verbindung	LC ₅₀ und Zuverlässigkeitsbereich (g/l) Getreide- blattlaus	Stubenfliege	Reislangschnabel- käfer	Warmblütertoxizität Spinn- milbe	LD ₅₀ (mg/kg)
Dichlorethan	0,0430 (0,0311:0,0590)	0,0160 (0,0130:0,0196)	0,0470 (0,0415:0,0531)	0,0650 (0,0416:0,1010)	--
Erfindungsgemäße Verbindung (1)	0,0453 (0,0362:0,0566)	0,0077 (0,0058:0,0101)	0,1130 (0,094:0,135)	0,1700 (0,1430:0,2020)	500
Verbindung (2)	0,0910 (0,0752:0,0101)	0,0500 (0,0431:0,0580)	—	0,1100 (0,0753:0,1606)	800
Verbindung (3)	0,0340 (0,0299:0,0386)	0,0065 (0,0033:0,0130)	0,0442 (0,0399:0,0490)	0,0310 (0,0282:0,0341)	1000
CH ₃ SO ₂ F	0,0001 (100% Tod)	0,00072 (0,00048:0,00108)	0,01 (100% Tod)	0,0038 (0,0029:0,0048)	3,5

Formulierungsbeispiele

Beispiel 3

Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Masseteile (MT) Wirkstoff(e) und 90 MT Talkum oder einem anderen Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert. Man erhält es auch, wenn man 60 MT Wirkstoff, 35 MT Talkum und 5 MT Haftmittel, z. B. ein Polysaccharid, in der gleichen Weise homogenisiert.

Beispiel 4

Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 MT Wirkstoff(e), 64 MT kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 MT ligninsulfonsaure „m und 1 MT oleoymethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergierhilfsmittel mischt und in einer Stößmühle mahlt. Eine Formulierung mit 5% Wirkstoffgehalt kann wie folgt zusammengesetzt sein: 5% Wirkstoff(e), 6% eines sulfonierten Naphthalinmaldehydkondensat (z. B. Dispersogen A der HOECHST AG), 2% eines Na-Salzes einer Alkyl-naphthalinsulfonsäure (z. B. Leonil DB der HOECHST AG), 5% eines Gemisches aus Polypropylenglykol und SiO₂ (z. B. Acrotin 341 der HOECHST AG), 25% SiO₂ und 57% Kaolin.

Beispiel 5

Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 MT Wirkstoff(e) mit 6 MT eines Alkylphenolpolyethers, 3 MT Isotridecanolpolyglykolether (8 Ethylenoxid-Einheiten) und 71 MT paraffinischem Mineralöl (Siedebereich ca. 255 bis über 377°C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikrometer mahlt.

Beispiel 6

Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 MT Wirkstoff(e), 75 MT Cyclohexanon als Lösemittel und 10 MT oxethylierten Nonylphenol (10 Ethylenoxid-Einheiten) als Emulgator.