

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 155667 B



(21) Patentansøgning nr.: 2088/82

(22) Indleveringsdag: 10 maj 1982

(41) Alm. tilgængelig: 13 nov 1982

(44) Fremlagt: 01 maj 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 12 maj 1981 NL 8102310

(51) Int.Cl.⁴

C 07 D 231/06
A 01 N 47/38

(71) Ansøger: *DUPHAR INTERNATIONAL RESEARCH B.V.; C.J. van Houtenlaan 36; Weesp, NL

(72) Opfinder: Roelof van *Hes; NL, Arnoldus Cornelis *Grosscurt; NL

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

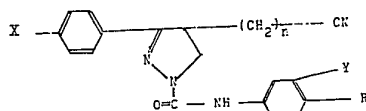
(54) **Pyrazolinderivater, insecticide midler på basis heraf og fremgangsmåde til bekæmpelse af insekter hermed**

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

2088-82

Pyrazolinforbindelser med formelen



hvor R er en alkoxy-carbonylgruppe med 2-6 carbonatomer,
X og Y hver især betegner et hydrogen- eller halogenatom,
og n er 2, 3 eller 4, fremstilles på kendt måde.
Forbindelserne har insecticid virkning og kan efter at
være blevet oparbejdet til midler anvendes til bekæmpelse
af insekter i en dosis på fra 0,01 til 1 kg aktivt
stof pr. hektar.

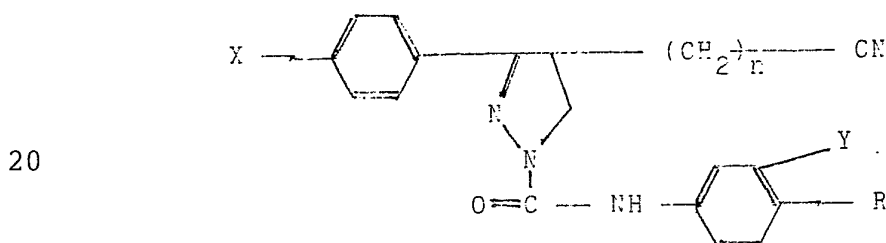
DK 155667 B

Opfindelsen angår hidtil ukendte pyrazolin-derivater. Opfindelsen angår desuden insecticide midler på basis af de hidtil ukendte forbindelser og anvendelsen af disse midler til bekæmpelse af insekter.

5 I britisk patentskrift nr. 1.570.635 er der beskrevet substituerede phenylcarbamoyl-2-pyrazoliner med insecticid virkning, f.eks. 1-(4-chlorphenylcarbamoyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-(3-cyanopropyl)-2-pyrazolin.

Det har nu overraskende vist sig, at pyrazolinderivater, som navnlig med hensyn til substituenten i phenylcarbamoylgruppen adskiller sig fra de kendte forbindelser, udviser en signifikant bedre insecticid virkning end den ovennævnte kendte forbindelse.

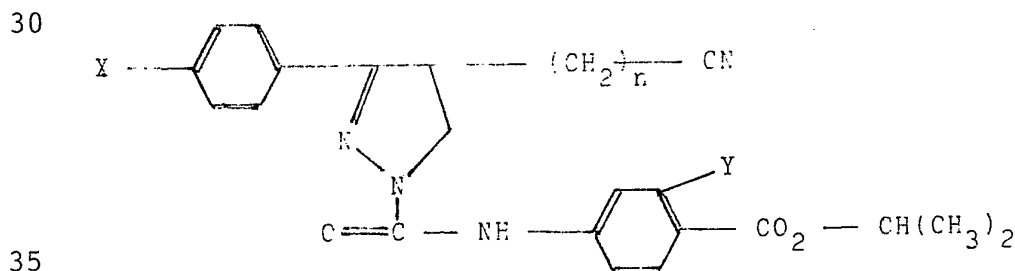
Den foreliggende opfindelse angår således hidtil 15 ukendte pyrazolinderivater, der er ejendommelige, at de har den almene formel



hvor R betegner en alkoxy-carbonylgruppe med 2-6 carbonatomer,

25 X og Y er ens eller forskellige og betegner hydrogenatomer eller halogenatomer, og
n er 2, 3 eller 4.

Særlig effektive insecticider har vist sig at være hidtil ukendte forbindelser med den almene formel



hvor X, Y og n har de ovennævnte betydninger.

Eksempler på særlig effektive insecticider er:

- (1) 1-(4-isopropoxycarbonylphenylcarbamoyle)-3-(4-chlorophenyl)-4-(3-cyanopropyl)-2-pyrazolin,
- (2) 1-(4-isopropoxycarbonylphenylcarbamoyle)-3-(4-chlorophenyl)-4-(2-cyanoethyl)-2-pyrazolin,
- 5 (3) 1-(4-isopropoxycarbonylphenylcarbamoyle)-3-(4-chlorophenyl)-4-(4-cyanobutyl)-2-pyrazolin,
- (4) 1-(3-chlor-4-isopropoxycarbonylphenylcarbamoyle)-3-(4-chlorophenyl)-4-(3-cyanopropyl)-2-pyrazolin, og
- (5) 1-(3-chlor-4-isopropoxycarbonylphenylcarbamoyle)-3-
10 (4-chlorophenyl)-4-(2-cyanoethyl)-2-pyrazolin.

Eksempler på andre blandt de omhandlede pyrazolinderivater, som har en interessant insecticid virkning, er:

- (6) 1-(4-ethoxycarbonylphenylcarbamoyle)-3-(4-chlorophenyl)-4-(2-cyanoethyl)-2-pyrazolin,
- 15 (7) 1-(4-sec-butoxycarbonylphenylcarbamoyle)-3-(4-chlorophenyl)-4-(2-cyanoethyl)-2-pyrazolin,
- (8) 1-(4-ethoxycarbonylphenylcarbamoyle)-3-(4-chlorophenyl)-4-(3-cyanopropyl)-2-pyrazolin,
- 20 (9) 1-(4-methoxycarbonylphenylcarbamoyle)-3-(4-chlorophenyl)-4-(3-cyanopropyl)-2-pyrazolin,
- (10) 1-(4-sec-butoxycarbonylphenylcarbamoyle)-3-(4-chlorophenyl)-4-(3-cyanopropyl)-2-pyrazolin,
- (11) 1-(4-methoxycarbonylphenylcarbamoyle)-3-(4-chlorophenyl)-4-(4-cyanobutyl)-2-pyrazolin,
- 25 (12) 1-(3-chlor-4-isopropoxycarbonylphenylcarbamoyle)-3-(4-chlorophenyl)-4-(4-cyanobutyl)-2-pyrazolin,
- (13) 1-(4-sec-butoxycarbonylphenylcarbamoyle)-3-(4-chlorophenyl)-4-(4-cyanobutyl)-2-pyrazolin,
- 30 (14) 1-(4-n-propoxycarbonylphenylcarbamoyle)-3-(4-chlorophenyl)-4-(3-cyanopropyl)-2-pyrazolin, og
- (15) 1-(4-n-butoxycarbonylphenylcarbamoyle)-3-(4-chlorophenyl)-4-(3-cyanopropyl)-2-pyrazolin.

Forbindelserne ifølge opfindelsen kan anvendes til
35 bekæmpelse af insekter i landbrug og havebrug, i skove og i overfladevand, samt til beskyttelse af tekstilmateriale mod angreb af f.eks. møl og tæppeklanere, mod insekter i lagre, f.eks. kornlagre, og mod ectoparasitter

på husdyr.

Forbindelserne ifølge opfindelsen kan også anvendes til bekæmpelse af insekter, der lever i gødning fra varmblodede dyr, såsom køer, svin og høns. Til denne anvendelse kan de aktive forbindelser administreres oralt til dyrene, f.eks. blandet med foderet, således at de ender i gødningen efter nogen tids forløb ("gennem-fodring").

Som følge af deres stærke insecticide virkning er forbindelserne ifølge opfindelsen selv i lave doser i stand til effektivt at bekæmpe skadelige insekter, såsom biller, fluer og myg, og det har vist sig, at forbindelserne ifølge opfindelsen er særlig aktive mod larverne af disse insekter.

Til praktiske anvendelser oparbejdes forbindelserne ifølge opfindelsen sædvanligvis til midler. I sådanne midler er den aktive forbindelse blandet med fast bæremateriale opløst eller dispergeret i flydende bæremateriale, om ønsket i kombination med hjælpestoffer, f.eks. emulgeringsmidler, befugtningsmidler, dispergeringsmidler og stabilisatorer.

Eksempler på midler ifølge opfindelsen er vandige opløsninger og dispersioner, olieholdige dispersioner, opløsninger i organiske opløsningsmidler, pastaer, pudringspulvere, dispergerbare pulvere, blandbare olier, granulater, pellets, omvendte emulsioner, aerosolpræparater og røggas-kerter.

Dispergerbare pulvere, pastaer og blandbare olier er midler i koncentratform, der fortyndes før eller under anvendelsen.

De omvendte emulsioner og opløsninger i organiske opløsningsmidler anvendes hovedsageligt ved påføring fra luften, nemlig når store områder behandles med en forholdsvis lille mængde middel. Den omvendte emulsion kan fremstilles kort før eller endog under sprøjtningen i sprøjteapparatet ved emulgering af vand i en olieholdig opløsning eller en olieholdig dispersion af det aktive stof. Opløsninger af det aktive stof i organiske

opløsningsmidler kan forsynes med et phytotoksicitetsnedsættende stof, f.eks. uldfedt, uldfedtsyre eller uldfedtalkohol.

Nogle få former for midler beskrives nærmere i 5 det følgende som eksempler.

Granulære midler fremstilles ved f.eks. at optage det aktive stof i et opløsningsmiddel eller dispergere det i et fortyndingsmiddel og anvende den opnåede opløsning/suspension, om ønsket i nærværelse af et bindemiddel, 10 til imprægnering af granulært bæremateriale, f.eks. porøse granuler (f.eks. pimpsten og attapulgitler), mineralske ikke-porøse granuler (sand eller formalet mergel), organiske granuler (f.eks. tørret kafferestmasse, ituskarne tobaksstængler og formalede majskolber). Et granulært middel kan også fremstilles ved at sammenpresse det 15 aktive stof sammen med pulveriserede mineraler i nærværelse af smøremidler og bindemidler og desintegrere det pressede produkt til den ønskede kornstørrelse og sigte det. Granulære midler kan fremstilles på en anden måde 20 ved at blande det aktive stof i pulverform med pulveriserede fyldstoffer og derefter glomulere blandingen til den ønskede partikelstørrelse.

Pudringspulvere kan opnås ved at blande det aktive stof intimt med et indifferant fast pulveriseret bæremateriale, f.eks. talkum. 25

Dispergerbare pulvere fremstilles ved at blande 10-80 vægtdele af en fast indifferant bærer, f.eks. kaolin, dolomit, gips, kridt, bentonit, attapulgit, kolloid SiO_2 eller blandinger af disse eller lignende stoffer, 30 med 10-80 vægtdele af det aktive stof, 1-5 vægtdele af et dispergeringsmiddel, f.eks. de til dette formål kendte ligninsulfonater eller alkylnaphthalensulfonater, fortrinsvis desuden 0,5-5 vægtdele af et befugtningsmiddel, f.eks. fedtalkoholsulfater, alkylarylsulfonater, fedtsyre 35 rekondensationsprodukter eller polyoxyethylenforbindelser, og endelig, om ønsket, andre tilsætningsstoffer.

Til fremstilling af blandbare olier opløses den aktive forbindelse i et passende opløsningsmiddel, der

fortrinsvis er i ringe grad blandbart med vand, og der sættes et eller flere emulgeringsmidler til denne opløsning. Disse blandbare olier kaldes også emulgerbare koncentrater. Passende opløsningsmidler er f.eks. xylen, 5 toluen, jordoliedestillater, der er rige på aromater, f.eks. solvent naphtha, destilleret tjæreolie og blandinger af disse væsker. Som emulgeringsmidler kan der f.eks. anvendes polyoxyethylenforbindelser og/eller alkylarylsulfonater. Koncentrationen af den aktive forbindelse i 10 disse blandbare olier er ikke begrænset til at ligge inden for snævre grænser og kan f.eks. variere mellem 2 og 50 vægt%.

Ud over en blandbar olie kan der som et flydende og højkoncentreret primært middel også nævnes en opløsning af den aktive forbindelse i en med vand let blandbar væske, f.eks. en glycol, en glycolether, dimethylformamid eller N-methylpyrrolidon, til hvilken opløsning der er blevet sat et emulgeringsmiddel, og, om ønsket, et eller flere overfladeaktive stoffer. Når man fortynder 20 der med vand kort før eller under sprøjtning, opnår man derefter en vandig dispersion af den aktive forbindelse.

Et aerosolpræparat ifølge opfindelsen opnås på sædvanlig måde ved at inkorporere den aktive forbindelse, om ønsket i et opløsningsmiddel, i en flygtig væske, der 25 skal anvendes som drivmiddel, f.eks. en blanding af chlorfluorderivater af methan og ethan, en blanding af lavere carbonhydrider, dimethylether eller gasser, såsom carbondioxid, nitrogen og dinitrogenoxid.

Røggas-kerter eller rygepulvere, dvs. midler, der, 30 når de brænder, kan danne en pesticid røg, opnås ved at optage det aktive stof i en brændbar blanding, der som brændstof kan indeholde en sukkerart eller en træsort, fortrinsvis i formalet form, et stof til vedligeholdelse af forbrændingen, f.eks. ammoniumnitrat eller kaliumchlorat, og endvidere et stof til forsinkelse af forbrændingen, f.eks. kaolin, bentonit og/eller kolloid 35 kiselsyre.

Foruden de ovennævnte bestanddele kan midlerne

ifølge opfindelsen også indeholde andre stoffer, der er kendt til anvendelse i denne type midler. F.eks. kan der sættes et smøremiddel, eksempelvis calciumstearat eller magnesiumstearat, til et dispergerbart pulver eller en
 5 blanding, der skal granuleres. "Klæbemidler", f.eks. polyvinylalkohol, cellulosederivater eller andre kolloide materialer, såsom casein, kan også tilsættes til forbedring af vedhæftningen af pesticidet til afgrøden. Endvidere kan der tilsættes et stof til nedsættelse af phy-
 10 totoksiciteten af det aktive stof, bærematerialet eller hjælpestoffet, f.eks. uldfedt eller uldfedtalkohol.

I og for sig kendte pesticide forbindelser kan også inkorporeres i midlerne ifølge opfindelsen. Som følge af dette udvides midlets aktivitetsspektrum, og der
 15 kan optræde synergisme.

Til anvendelse i et sådant kombinationspræparat skal følgende kendte insecticide, acaricide og fungicide forbindelser tages i betragtning.

Insecticider, f.eks.:

- 20 1. organiske chlorforbindelser, f.eks. 6,7,8,9,10,10-hexachlor-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methano-2,4,3-benzo[e]-dioxathiepin-3-oxid,
2. carbamater, f.eks. 2-dimethylamino-5,6-dimethylpyrimidin-4-yl-dimethyl-carbamater og 2-isopropoxyphenyl-
 25 methyl-carbamater,
3. di(m)ethylphosphater, f.eks. 2-chlor-2-diethylcarbamoyl-1-methylvinyl-, 2-methoxycarbonyl-1-methylvinyl-, 2-chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)vinyl- og 2-chlor-1-(2,4,5-trichlorphenyl)vinyl-di(m)ethyl-phosphat,
- 30 4. 0,0-di(m)ethyl-phosphorthioater, f.eks. O(S)-2-methyl-thioethyl-, S-2-ethylsulfinylethyl-, S-2-(1-methylcarbamoylethylthio)ethyl-, 0-4-brom-2,5-dichlorphenyl-, 0-3,5,6-trichlor-2-pyridyl-, 0-2-isopropyl-5-methylmyrimidin-4-yl- og 0-4-nitrophenyl-0,0-
 35 di(m)ethyl-phosphorthioat,
5. 0,0-di(m)ethyl-phosphordithioater, f.eks. S-methyl-carbamoylmethyl-, S-2-ethylthioethyl-, S-(3,4-dihydro-4-oxo-benzo[d]-1,2,3-triazin-3-yl)methyl-, S-1,2-

di(ethoxycarbonyl)ethyl-, S-6-chlor-2-oxobenzoxazolin-3-ylmethyl- og S-2,3-dihydro-5-methoxy-2-oxo-1,3,4-thiadiazol-3-ylmethyl-0,0-di(m)ethyl-phosphor-dithioat,

- 5 6. fosfonater, f.eks. dimethyl-2,2,2-trichlor-1-hydroxyethylfosfonat,
7. naturlige og syntetiske pyrethroider,
8. amidiner, f.eks. N'-(2-methyl-4-chlorphenyl)-N,N-dimethylformamidin,
- 10 9. mikrobielle insecticider, såsom *Bacillus thuringiensis* og
10. benzoylurinstoffer, såsom N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-(4-chlorphenyl)urinstof.

Acaricider, f.eks.:

- 15 1. organiske tinforbindelser, f.eks. tricyclohexyltinhydroxid og di[tri-(2-methyl-2-phenylpropyl)tin]-oxid,
2. organiske halogenforbindelser, f.eks. isopropyl-4,4'-dibrombenzilat, 2,2,2-trichlor-1,1-di(4-chlorphenyl)ethanol og 2,4,5,4'-tetrachlordiphenylsulfon,
- 20 og endvidere 3-chlor- α -ethoxyimino-2,6-dimethoxybenzylbenzoat og 0,0-dimethyl-S-methylcarbamoyl-methyl-phosphorthioat.

Fungicider, f.eks.

- 25 1. organiske tinforbindelser, f.eks. triphenyltinhydroxid og triphenyltinacetat,
2. alkylen-bisdithiocarbamater, f.eks. zinkethylenbisdithiocarbamat og manganethylenbisdithiocarbamat,
3. 1-acyl- eller 1-carbamoyl-N-benzimidazol(-2)carbamater og 1,2-bis(3-alkoxycarbonyl-2-thiureido)benzen,
- 30 og endvidere 2,4-dinitro-6-(2-octylphenylcrotonat), 1-[bis(dimethylamino)phosphoryl]-3-phenyl-5-amino-1,2,4-triazol, N-trichlormethylthiophthalimid, N-trichlormethylthiotetrahydrophthalimid, N-(1,1,2,2-tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid, N-dichlorfluormethylthio-N-phenyl-N,N'-dimethylsulfamid, tetrachlorisophthalonitril, 2-(4'-thiazolyl)-benzimidazol,
- 35

5-butyl-2-ethylamino-6-methylpyrimidin-4-yl-dimethyl-sulfamat, 1-(4-chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1(1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon, α -(2-chlorphenyl)- α -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidinmethanol, 1-(isopropylcarbamoyl)-
 5 3-(3,5-dichlorphenyl)hydantoin, N-(1,1,2,2-tetrachlor-ethylthio)-4-cyclohexen-1,2-carboximidin, N-trichlor-methylmercapto-4-cyclohexen-1,2-dicarboximidin, N-tri-decyl-2,6-dimethylmorpholin og 5,6-dihydro-2-methyl-1,4-oxathiin-3-carboxanilid.

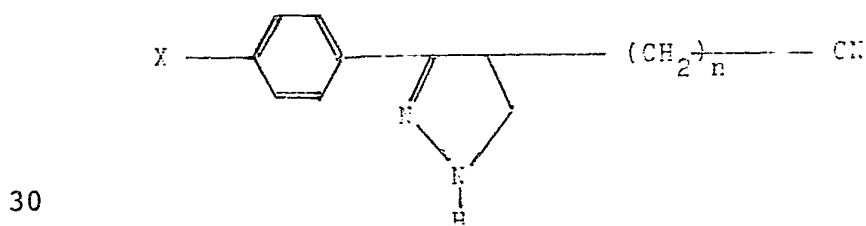
10 Den til praktiske anvendelser ønskede dosering af midlet ifølge opfindelsen vil selvsagt afhænge af forskellige faktorer, f.eks. anvendelsesområde, det udvalgte aktive stof, midlets form, infektionens art og omfang og vejrbetingelserne.

15 Almindeligvis gælder det, at der opnås gunstige resultater med en dosering, der svarer til 0,01 til 1 kg af det aktive stof pr. ha.

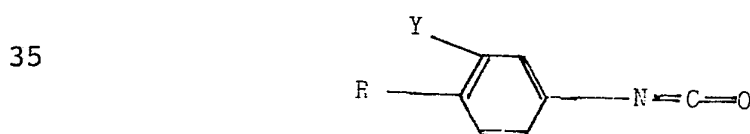
Til den ovenfor beskrevne "gennem-fodring" blandes det aktive stof i foderet i en mængde, der er effektiv
 20 tiv til insecticide anvendelser.

Forbindelserne ifølge opfindelsen er hidtil ukendte forbindelser, der kan fremstilles på forbeslægtede forbindelser i og for sig kendt måde.

De omhandlede forbindelser kan f.eks. fremstilles
 25 ved, at man omsætter en pyrazolin med den almene formel



hvor X og n har de ovennævnte betydninger, med et isocyanat med den almene formel



hvor R og Y har de ovennævnte betydninger.

Denne omsætning udføres i et passende organisk opløsningsmiddel, f.eks. en ether, eksempelvis diethylether, en alifatisk nitril, eksempelvis acetonitril, et chloreret alifatisk carbonhydrid eller et aromatisk carbonhydrid, ved en temperatur mellem 0°C og det anvendte opløsningsmiddels kogepunkt, fortrinsvis ved stuetemperatur eller let forhøjet temperatur. Det isocyanat, der skal anvendes til denne omsætning, kan fremstilles ved omsætning af den tilsvarende anilin med fosgen i et in-

10 different polært organisk opløsningsmiddel, f.eks. en ether, såsom dioxan, ved en reaktionstemperatur mellem 0°C og det anvendte opløsningsmiddels kogepunkt.

Opfindelsen belyses nærmere ved hjælp af de efterfølgende eksempler.

15 Eksempel 1

Fremstilling af 1-(4-isopropoxycarbonylphenylcarbamoyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-(3-cyanopropyl)-2-pyrazolin.

En opløsning af 125,3 g 4-isopropoxycarbonylanilin i 160 ml dioxan sættes dråbevis inden for 30 minutter ved 0-10°C til en opløsning af 100 ml fosgen i 300 ml dioxan under omrøring. Reaktionsblandingen omrørtes derefter ved 20°C i 30 minutter og opvarmedes derpå til kogning. Opløsningsmidlets afdestilleredes, og reanensen destilleredes under formindsket tryk. Det ønskede 4-

25 isopropoxycarbonylphenyl-isocyanat opnåedes i et udbytte på 136,8 g, kp. 87-88°C/0,2 mm.

51,5 g af det ovenfor fremstillede 4-isopropoxycarbonylphenyl-isocyanat sættes til en opløsning af 61,9 g 3-(4-chlorphenyl)-4-(3-cyanopropyl)-2-pyrazolin i 450 ml diethylether ved stuetemperatur. Efter omrøring i 30 minutter ved stuetemperatur tilsættes der 500 ml petroleumsether (40-60), hvorefter reaktionsblandingen omrørtes ved stuetemperatur i endnu 1 time. Det krystallinske bundfald frasugedes, vaskedes med petroleumsether (40-60)

35 og lufttørredes. Der opnåedes 95,0 g 1-(4-isopropoxycarbonylphenylcarbamoyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-(3-cyanopropyl)-2-pyrazolin. Efter omrøring af 10 g af det opnåede pro-

dukt med 100 ml diethylether opnåedes der et produkt med et smeltepunkt på 109-113°C.

De følgende forbindelser fremstilledes på tilsvarende måde:

- 5 1-(4-isopropoxycarbonylphenylcarbamoyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-(2-cyanoethyl)-2-pyrazolin, smp. 199°C,
1-(4-isopropoxycarbonylphenylcarbamoyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-(4-cyanobutyl)-2-pyrazolin, smp. 106°C,
1-(4-ethoxycarbonylphenylcarbamoyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-
10 (2-cyanoethyl)-2-pyrazolin, smp. 171°C,
1-(4-(sec.butoxycarbonylphenylcarbamoyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-(2-cyanoethyl)-2-pyrazolin, smp. 195°C,
1-(4-ethoxycarbonylphenylcarbamoyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-(3-cyanopropyl)-2-pyrazolin, smp. 110°C,
15 1-(3-chlor-4-isopropoxyphenylcarbamoyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-(3-cyanopropyl)-2-pyrazolin, smp. 140°C,
1-(4-sec.butoxycarbonylphenylcarbamoyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-(3-cyanopropyl)-2-pyrazolin, smp. 102°C,
1-(4-methoxycarbonylphenylcarbamoyl)-3-(4-chlorphenyl)-
20 4-(4-cyanobutyl)-2-pyrazolin, smp. 132°C,
1-(3-chlor-4-isopropoxycarbonylphenylcarbamoyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-(4-cyanobutyl)-2-pyrazolin, smp. 108°C,
1-(4-sec.butoxycarbonylphenylcarbamoyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-(4-cyanobutyl)-2-pyrazolin, smp. 106°C,
25 1-(3-chlor-4-isopropoxycarbonylphenylcarbamoyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-(2-cyanoethyl)-2-pyrazolin, smp. 158°C,
1-(4-n-propoxycarbonylphenylcarbamoyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-(3-cyanopropyl)-2-pyrazolin, smp. 164°C,
1-(4-n-butoxycarbonylphenylcarbamoyl)-3-(4-chlorphenyl)-
30 4-(3-cyanopropyl)-2-pyrazolin, smp. 182°C, og
1-(4-methoxycarbonylphenylcarbamoyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-(3-cyanopropyl)-2-pyrazolin, smp. 160°C.

Eksempel 2

- (a) Fremstilling af en opløsning af et aktivt stof, nemlig 1-(4-isopropoxycarbonylphenylcarbamoyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-(3-cyanopropyl)-2-pyrazolin, i en med
5 vand blandbar væske ("væske").

20 g af det ovennævnte aktive stof opløstes i en blanding af 8 ml isophoron og ca. 50 ml dimethylformamid, hvorefter der tilsattes en blanding af polyoxyethylen-glycol-ricinyleter og et alkylbenzensulfonat som emul-
10 geringsmiddel i en mængde på 20 g. På tilsvarende måde oparbejdedes de øvrige aktive stoffer til 10 eller 20% "væsker".

På tilsvarende måde opnåedes der "væsker" i N-methylpyrrolidon, dimethylformamid og en blanding af N-
15 methylpyrrolidon og isophoron som opløsningsmidler.

- (b) Fremstilling af en opløsning af det aktive stof i et organisk opløsningsmiddel.

200 mg af det aktive stof, der skal afprøves, opløstes i 1000 ml acetone i nærværelse af 1,6 g nonyl-
20 phenylpolyoxyethylen. Denne opløsning anvendtes som en sprøjtevæske.

- (c) Fremstilling af et emulgerbart koncentrat af det aktive stof.

10 g af det aktive stof, der skal afprøves, oplø-
25 stes i en blanding af 10 ml isophoron og 70 ml xylen. Til denne opløsning sættes 10 g af en blanding af en polyoxyethylensorbitanester og et alkylbenzensulfonat som emulgeringsmiddel.

- (d) Fremstilling af et dispergerbart pulver (B.P.) af
30 det aktive stof.

25 g af det aktive stof, der skal afprøves, blandedes med 67 g kaolin i nærværelse af 1,5 g natriumalkylsulfat, 1,5 g butylnaphthalensulfonat og 5 g lininsulfonat.

- 35 (e) Fremstilling af et suspensionskoncentrat (flydbart) af det aktive stof.

En blanding af 5 g af det aktive stof, 1 g lig-

ninsulfonat og 0,5 g af et alkylnaphthalensulfonat suppleredes med vand til et totalt rumfang på 100 ml.

(f) Fremstilling af et granulat af det aktive stof.

- 5 7,5 g aktivt stof, 5 g sulfatlud og 87,5 g formalet dolomit blandedes, hvorefter den opnåede blanding oparbejdedes til et granulært middel ved hjælp af den såkaldte komprimeringsmetode.

10

Eksempel 3

Vækstspidserne hos dværgsnittebønneplanter (*Phaseolus vulgaris* L) med to veludviklede blade fjernedes, hvorefter planterne besprøjtedes til drypning med det ifølge eksempel 2 (b) opnåede middel i forskellige kon-

15 centrationer. Efter at planterne var blevet tørre, anbragtes de i transparente plastcylindre og inficeredes derefter med fem larver af *Epilachna varivestis* (larver af den mexikanske bønnebille). Cylindrene dækkedes derpå med linsepapir og gaze og henstilledes derefter, idet

20 der anvendtes en vekslende lys-mørke-cyklus med 18 timers lys og 6 timers mørke. Temperaturen under lysperioden var 24°C og den relative fugtighed (RH) 70%, og temperaturen under mørkeperioden var 19°C ved en RH på 80-90%. Efter 6 dages forløb fastslog man dødeligheds-

25 procenten for larverne. Hvert forsøg udførtes tredobbelt. Resultaterne af forsøgene er anført i nedenstående tabel A. Numrene for forbindelserne i tabellen svarer til de i beskrivelsen anvendte numre.

Tabel A

30 Insecticid virkning mod larver af *Epilachna varivestis*.

Aktiv forbindelse	Koncentr. i mg akt. stof pr. liter	Dødelighedsprocent
1-(4-chlorphenylcarbamoyl)-	100 30	50-90 0-50
35 3-(4-chlorphenyl)-4-(3-cyanopropyl)-2-pyrazolin (kendt)		
(1)	100 30 10	90-100 90-100 90-100

Tabel A (fortsat)		
Aktiv for- bindelse	Koncentr. i mg akt. stof pr. liter	Dødelighedsprocent
5	(1) 3	50-90
	1	0-50
10	(2) 100	90-100
	30	90-100
	10	90-100
	3	90-100
	1	0-50
	(3) 100	90-100
15	30	90-100
	10	90-100
	3	50-90
	1	0-50
	(4) 100	90-100
	30	90-100
20	10	90-100
	3	50-90
	1	0-50
	(5) 100	90-100
	30	90-100
	10	90-100
25	3	90-100
	1	0-50
	(6) 100	90-100
	30	50-90
	10	0-50
	(7) 100	90-100
30	30	50-90
	10	0-50
	(8) 100	90-100
	30	90-100
	10	0-50
	(9) 100	90-100
35	30	0-50
	10	0-50
	(10) 100	90-100
	30	50-90
	10	0-50
	(11) 100	90-100
40	30	90-100
	10	0-50
	(12) 100	90-100
	30	90-100
	10	90-100
	3	0-50
45	(13) 100	90-100
	30	90-100
	10	90-100
50		

14

		Tabel A (fortsat) Koncentr. i mg akt. stof pr. liter	Dødelighedsprocent
5	(13)	3	0-50
	(14)	100	90-100
		30	90-100
		10	90-100
		3	90-100
10		1	0-50
	(15)	100	90-100
		30	50-90
		10	50-90
		3	0-50

Eksempel 4

15 20 Larver af *Aedes aegypti* (larver af myggen, der overfører gul feber) anbragtes i vandige suspensioner af det ifølge eksempel 2 opnåede aktive stof i forskellige koncentrationer. Disse suspensioner holdes ved en temperatur på 25°C i 10 dage, i løbet af hvilken inkubations-

20 periode larverne fodres med en vandig suspension af pulveriseret mørkt brød og gær. Dødelighedsprocenten bestemmes efter 10 dages forløb, idet man tager den naturlige dødelighed i betragtning. Resultaterne af forsøgene er angivet i tabel B. Numrene for forbindelserne i tabellen svarer til de i beskrivelsen anvendte numre. Betydningen af de i tabellen anførte symboler er som følger:

+ = 90 - 100% dødelighed

± = 50 - 90% dødelighed

30 - = ✕ 50% dødelighed

Tabel B

Insecticid virkning mod larver af *Aedes aegypti*.

Aktiv forbindelse		Virkning; koncentration i mg akt. stof pr.l.				
		1	0,3	0,1	0,03	0,01
35	(1)	+	+	±	-	
	(2)	+	±	±	±	-
	(4)	+	+	-		
	(6)	+	+	-		
	(8)	+	-			
40	(10)	+	-			

Tabel B (fortsat)

Aktiv forbindelse	Virkning; koncentration i mg akt. stof pr. l.				
	1	0,3	0,1	0,03	0,01
(11)	+	+	-		
5 (12)	+	+	+	-	
(15)	+	±	±	±	-

Eksempel 5

Unge planter af rosenkål (*Brassica deracea*), ca. 15 cm høje, besprøjtes med ifølge eksempel 2 opnåede midler med aktive stoffer i forskellige koncentrationer. Efter at planterne er blevet tørre, anbringes de i transparente plastcylindre og inficeres derefter med 5 larver af *Pieris brassicae* (larver af den hvide kålsommerfugl). Cylindrene dækkes derefter med gaze og henstilles, idet der anvendes en vekslende lys-mørke cyklus med 18 timers lys og 6 timers mørke. Temperaturen i lysperioden er 24°C og den relative fugtighed (RH) 70%, og temperaturen i mørkeperioden er 19°C ved en RH på 80-90%. Efter 5 dages forløb fastslås dødelighedsprocenten for larverne. Hvert forsøg udføres tredobbelt. Resultaterne af forsøgene er angivet i nedenstående tabel C. Numrene for forbindelserne i tabellen svarer til de i beskrivelsen anvendte numre.

Tabel C

25 Insecticid virkning mod larver af *Pieris brassicae*.

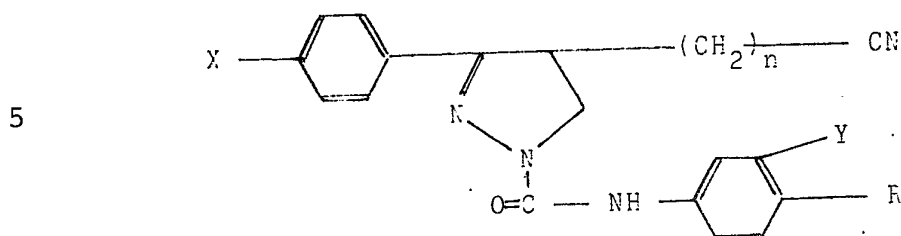
	Aktiv for- bindelse	Koncentration i mg akt. stof pr. liter	Dødelighedsprocent
30	(1)	100	90-100
		30	90-100
		10	90-100
		3	90-100
		1	90-100
		0,3	0-50
35	(2)	100	90-100
		30	90-100
		10	90-100
		3	90-100
		1	50-90
		0,3	0-50
40	(3)	100	90-100
		30	90-100

Tabel C (fortsat)

5	Aktiv for- bindelse	Koncentration i mg akt. stof pr. liter	Dødelighedsprocent
	(3)		
		10	90-100
		3	50-90
		1	50-90
		0,3	0-50

P A T E N T K R A V

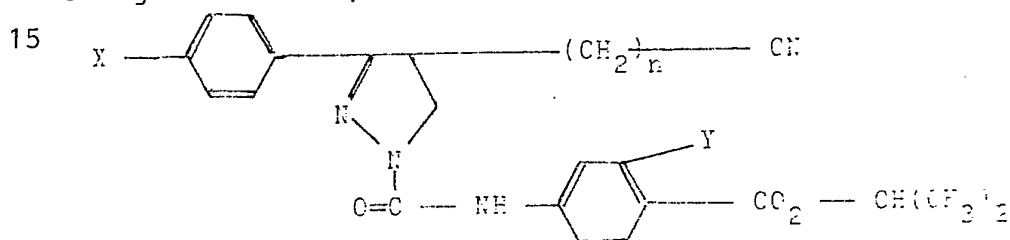
1. Pyrazolinderivater, k e n d e t e g n e t ved,
at de har den almene formel



hvor R betegner en alkoxycarbonylgruppe med 2-6 carbon-
atomer,

10 X og Y er ens eller forskellige og betegner hydrogenato-
mer eller halogenatomer, og
n er 2, 3 eller 4.

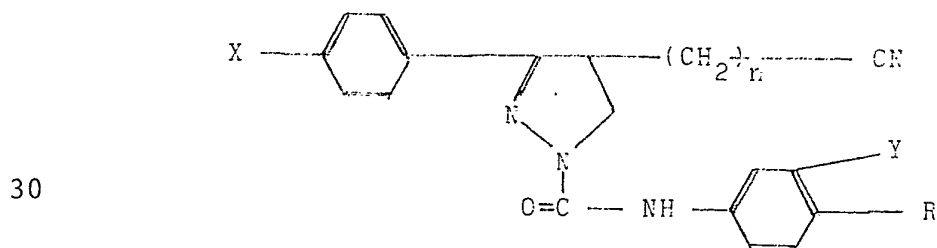
2. Pyrazolinderivater ifølge krav 1, k e n d e -
t e g n e t ved, at de har den almene formel



20 hvor X, Y og n har de i krav 1 anførte betydninger.

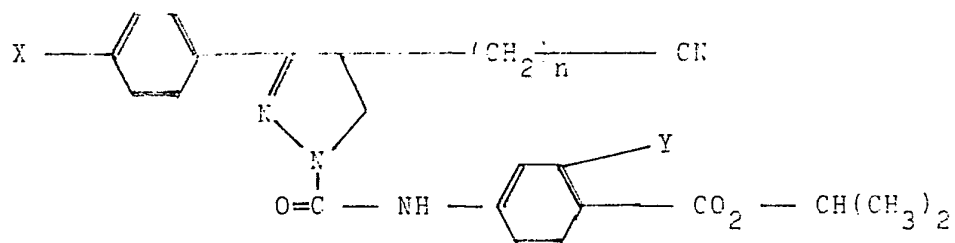
3. 1-(4-Isopropoxycarbonylphenylcarbamoyl)-3-(4-
chlorphenyl)-4-(3-cyanopropyl)-2-pyrazolin ifølge krav 1.

4. Insecticidt middel, k e n d e t e g n e t ved,
at det foruden et fast eller flydende indifferent bære-
25 materiale omfatter en forbindelse med den almene formel



hvor R, X, Y og n har de i krav 1 anførte betydninger.

5. Middel ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t
ved, at den aktive bestanddel er en forbindelse med den
35 almene formel



hvor X , Y og n har de i krav 1 anførte betydninger.

6. Middel ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at den aktive bestanddel er 1-(4-isopropoxycarbonylphenylcarbamoyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-(3-cyanopropyl)-5 2-pyrazolin.

7. Fremgangsmåde til bekæmpelse af insekter,
k e n d e t e g n e t ved, at det angrebne område be-
handles med et middel ifølge et vilkårligt af kravene
4-6 i en dosis på fra 0,01 til 1 kg aktivt stof pr. hek-
10 tar.