

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 164784 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 3965/86

(51) Int.Cl.5

C 07 C 275/54

(22) Indleveringsdag: 20 aug 1986

A 01 N 47/34

(41) Alm. tilgængelig: 23 feb 1987

(44) Fremlagt: 17 aug 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 22 aug 1985 IT 21967/85

(71) Ansøger: *ISTITUTO GUIDO DONEGANI S.P.A.; Via Caduti del Lavoro; 28100 Novara, IT

(72) Opfinder: Pietro *Massardo; IT, Franco *Rama; IT, Paolo *Piccardi; IT, Vincenzo *Caprioli; IT

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-3,5-dichlor-4-(3,3,3-trifluor-2-chlorprop-1-en-1-yl)-phenylurinstof, fremgangsmåde til fremstilling deraf, fremgangsmåde til bekæmpelse af skadelige insekter og insecticid middel indeholdende forbindelsen

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

3965-86

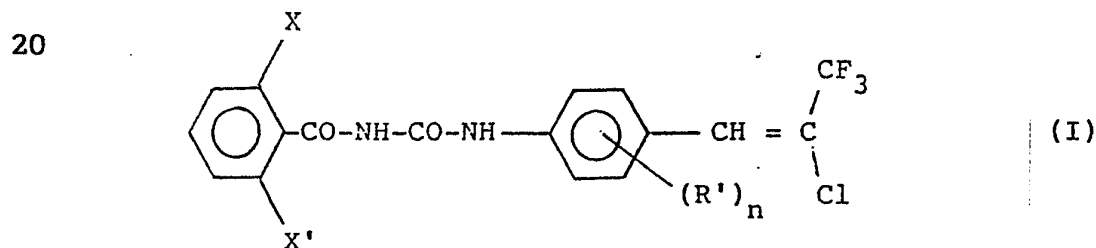
N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-3,5-dichlor-4-(3,3,3-trifluor-2-chlorprop-1-en-1-yl)-phenylurinstof fremstilles ved omsetning af N-(2,6-difluorbenzoyl)-isocyanat med 3,5-dichlor-4-(3,3,3-trifluor-2-chlorprop-1-en-1-yl)-anilin i inært opløsningsmiddel ved fra 0 °C til kogepunktet for reaktionsblandingen.

Forbindelsen har meget kraftig insecticid virkning og er anvendelig i passende præparater til bekæmpelse af skadelige insekter især i larvestadiet.

DK 164784 B

Den foreliggende opfindelse angår det hidtil ukendte N-(2,6-difluorobenzoyl)-N'-3,5-dichlor-4-(3,3,3-trifluor-2-chlorprop-1-en-1-yl)-phenylurinstof, fremgangsmåde til fremstilling deraf, fremgangsmåde til bekæmpelse af in-
 5 sekter og insecticidt middel indeholdende forbindelsen. Forbindelsen ifølge opfindelsen er i besiddelse af en kraftig insecticid-aktivitet med et bredt indvirknings-spektrum, og den er egnet til anvendelse inden for landbrugsområdet, inden for skovbrugsområdet, inden for
 10 ingeniørbygningsområdet og inden for veterinærområdet til bekæmpelse af insekter.

I europæisk patentansøgning nr. 0123 302 fra samme opfin-
 der er omtalt insecticid-forbindelser afledt af 1-
 15 benzoyl-3-aryl-urinstof, blandt hvilke der ligeledes be-
 finder sig forbindelser med den i det følgende angivne mere begrænsede almene formel:



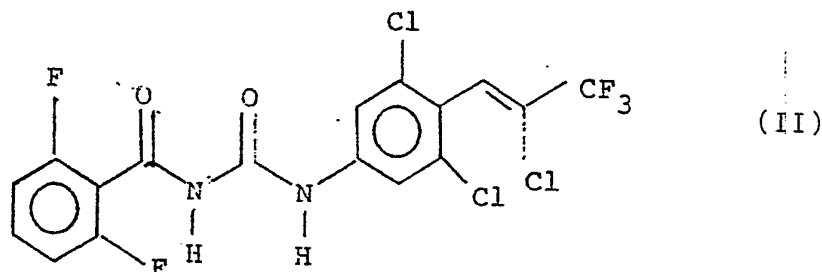
hvor:

- en af X og X' betegner et hydrogenatom, fluoratom eller et chloratom, og den anden betegner et fluoratom eller et chloratom;
- 30 - R' betegner et hydrogenatom eller et halogenatom; og
- n betegner enten tallet 1 eller 2.

Man har nu under undersøgelser af de forbindelser, som er
 35 omtalt i ovennævnte europæiske patentansøgning og især sådanne forbindelser, der har den ovennævnte formel (I) fundet, at blandt forbindelserne med formlen (I) er den

specielle forbindelse, som er N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-3,5-dichlor-4-(3,3,3-trifluor-2-chlorprop-1-en-1-yl)-phenylurinstof overraskende udstyret med en klart kraftigere insecticidaktivitet og med et bredere indvirkningsspektrum.

Den foreliggende opfindelse angår et hidtil ukendt N,N'-disubstitueret-phenylurinstof, som er ejendommeligt ved at det er N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-3,5-dichlor-4-(3,3,3-trifluor-2-chlorprop-1-en-1-yl)-phenylurinstof med formelen:



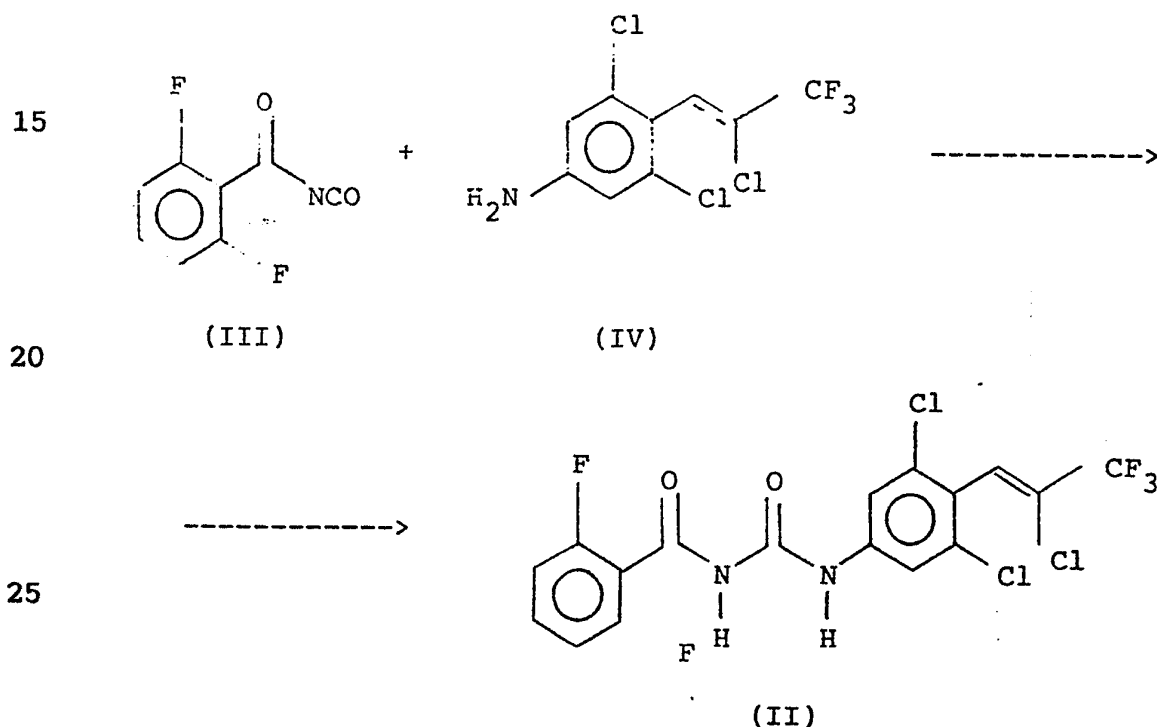
Forbindelsen (II) er udstyret med en ganske særlig kraftig insecticid-aktivitet, og denne aktivitet er overraskende større end den, der er knyttet til de analoge forbindelser med formlen (I), som er blevet omtalt i ovennævnte europæiske patentansøgning.

Forbindelsen med formlen (II) kan anvendes som sådan eller i form af egnede præparater til bekæmpelse af skadelige insekter.

Den foreliggende opfindelse angår desuden en fremgangsmåde til fremstilling af forbindelsen med formlen (II), hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 2 anførte. Endvidere angår opfindelsen en fremgangsmåde til bekæmpelse af skadelige insekter, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 3 anførte.

Endelig angår opfindelsen et insekticidt middel, som er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 4 anførte. (jfr. PB §§5 og 6).

- 5 Fremstillingen af forbindelsen (II) gennemføres ved, at man anvender den reaktion, der allerede i almindelighed er blevet beskrevet i ovennævnte europæiske patentansøgning, hvorved man omtaler et benzoyl-isocyanat og en aromatisk amin, her ved en reaktion mellem 2,6-difluorbenzoyl-isocyanat (III) og 3,5-dichlor-4-(3,3,3-trifluor-2-chlorprop-1-en-1-yl)-anilin (IV):
- 10



30

Reaktionen kræver ikke tilstedeværelsen af katalysatorer, og den gennemføres i et inert opløsningsmiddel samt med en temperatur på mellem 0°C og reaktionsblandingsens kogepunktstemperatur.

35

Benzoylisocyanat med formlen (III) er en kendt forbindelse, og den kan fremstilles ved i sig selv kendte metoder. Aminen med formlen (IV) kan fremstilles ved i sig selv kendte metoder, og den kan mest fordelagtigt fremstilles i overensstemmelse med den metode, der er anført i italiensk patentansøgningsskrift nr. 19080 A/85.

Reaktionsproduktet kan indeholde små mængder af den forbindelse med isomer konfiguration ved sin dobbeltbinding, og som kan separeres ved normale kemiske-fysiske behandlinger. På grund af den lille forskel med hensyn til aktiviteten mellem de to former har man imidlertid ikke betragtet rensningen som nødvendig.

Som det tidligere er blevet nævnt er N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-3,5-dichlor-4-(3,3,3-trifluor-2-chlorprop-1-en-1-yl)-phenylurinstof (II) udstyret med kraftig insekticid aktivitet, idet det især er aktivt over for larver og æg af insekter.

Blandt disse kan man især bekæmpe ved hjælp af forbindelsen med formlen (II) insekter tilhørende ordnerne Lepidoptera, Diptera og Coleoptera.

Disse ordener omfatter talrige arter, som er mest betydningsfulde på grund af deres skadelige indvirkning inden for landbrugsområdet, skovbrugsområdet, ingeniørbygningsområdet og veterinærområdet. N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-3,5-dichlor-4-(3,3,3-trifluor-2-chlorprop-1-en-1-yl)-phenylurinstof (II) er således egnet til mange anvendelser, såsom f.eks. forsvaret af landbrugskulturer over for angreb af planteædende insekter og beskyttelse af byggesteder befængt med myg og fluer, beskyttelse af opdrætningskvæg over for visse kvægparasitter osv.

Til praktiske formål kan man anvende N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-3,5-dichlor-4-(3,3,3-trifluor-2-chlorprop-1-

en-1-yl)-phenylurinstof (II) som den foreligger eller, mere formålstjenligt, i form af præparater indeholdende foruden den aktive bestanddel faste eller flydende inerte bærestoffer og eventuelt yderligere additiver. Præparaterne kan i overensstemmelse med sædvanlig formuleringspraksis leveres som befugtelige pulvere, emulgerbare kon-

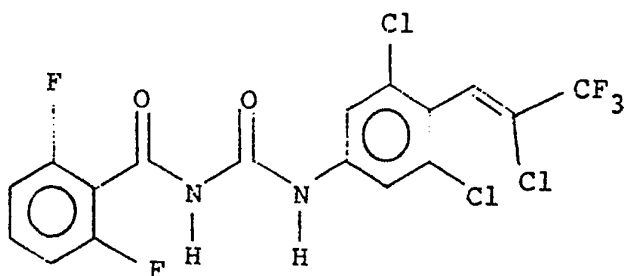
Mængden i præparaterne af N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-3,5-dichlor-4-(3,3,3-trifluor-2-chlorprop-1-en-1-yl)-phenylurinstof (II) kan variere inden for et bredt område (fra 1 til 95 vægt-%) afhængig af typen af præparat og af den påtænkte anvendelse.

Yderligere afhænger mængden af aktiv bestanddel, der skal fordeles til insecticid-behandlingerne, af sådanne forskellige faktorer som f.eks. typen af insektangreb, det miljø, hvori insektangrebet foregår (landbrugsdyrkningsområder, vandbassiner eller vandløb), organiske substrater af forskellige arter, den anvendte type af præparat, klimatiske og miljømæssige faktorer, tilgængelige midler til påføringen osv. I almindelighed er mængder af aktiv bestanddel indenfor området fra 0,01 til 1 kg/ha tilstrækkelig til en god bekæmpelse af insektangrebene.

De følgende eksempler belyser opfindelsen nærmere.

EKSEMPEL 1

Præparation af N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-3,5-dichlor-4-(3,3,3-trifluor-2-chlorprop-1-en-1-yl)-phenylurinstof.



(II)

Man indførte i en 250 ml trehalset kolbe udstyret med tilbagesvaler, tildrypningstragt og mekanisk omrøring 14,0 g 3,5-dichlor-4-(3,3,3-trifluor-2-chlorprop-1-en-1-yl)-anilin opløst i 60 ml vandfri toluen under en nitrogen atmosfære.

Derpå tilsatte man dråbe for dråbe ved stuetemperatur 11,5 g 2,6-difluorbenzoyl-isocyanat opløst i 40 ml vandfri toluen. Reaktionsblandingen blev opvarmet under omrøring ved 100 °C i en time og derpå afkølet til 0°C; den blev derpå filtreret under nitrogen atmosfære og bundfaldet blev vasket med kold n-hexan og tørret under nitrogen atmosfære.

Man opnåede 18 g benzoyl-urinstof-forbindelse med et smeltepunkt på 180-181 °C.

EKSEMPEL 2

Bestemmelse af insecticid-aktiviteten

Test 1: Aktivitet på larver af Spodoptera littoralis (Lepidoptera)

Man behandlede ved mekanisk sprøjtning tobaksplanteblade med en vand-acetone opløsning af N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-3,5-dichlor-4-(3,3,3-trifluor-2-chlorprop-1-en-1-yl)-phenylurinstof indeholdende 10 volumen-% acetone samt indeholdende et overfladeaktivt middel.

Efter den fuldstændige afdampning af opløsningsmidlerne blev bladene inficeret med 2. trins larver af den omtalte lepidoptera. De inficerede blade blev opbevaret i et passende konditioneret lokale gennem hele afprøvningen. Som kontrolgruppe blev tobaksblade, der kun var behandlet med en vand-acetone-opløsning indeholdende 10% acetone og med det overfladeaktive middel, inficeret og opbevaret på

samme måde.

5 Ti dage efter inficeringen og efter at have gentaget behandlingen af substratet mindst én gang optalte man de døde larver og sammenlignede med kontrolgruppen.

Test 2: Aktivitet på larver af Aedes aegypti (Diptera)

10 Man blandede 297 ml kildevand med 3 ml af en acetoneopløsning af N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-3,5-dichlor-4-(3,3,3-trifluor-2-chlorprop-1-en-1-yl)-phenylurinstof med passende koncentration.

15 Man indførte i den derved opnåede opløsning 25 stk. 4 dage gamle larver af den omtalte dipteran, som blev fodret på passende måde. Som kontrolgruppe indførte man andre larver i en vand-acetone-opløsning (297 ml kildevand og 3 ml acetone) uden nogen aktiv bestanddel.

20 Man iagttog hver anden eller tredje dag antallet af døde larver og pupper og af voksne individer, der normalt var kommet ud af puppehylsteret, indtil der ikke længere kom insekter ud af puppehylstrene i kontrolgruppen.

25 Aktiviteten af det afprøvede produkt udtrykkes som det procentvise forhold mellem døde enkelte individer og det samlede antal behandlede individer.

30 Test 3: Aktivitet på Leptinotarsa decemlineata
(Coleoptera)

35 Man behandlede kartoffelplanter ved neddypning i en vand-acetone-dispersion af N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-3,5-dichlor-4-(3,3,3-trifluor-2-chlorprop-1-en-1-yl)-phenylurinstof med 10 volumen-% acetone samt indeholdende et overfladeaktivt middel. Efter tørring af det aflejrede materiale blev planterne inficeret med grupper af 10 2.

trins larver af coleopteren og opbevaret på passende måde. Materiale under afprøvning blev opbevaret under hele afprøvningsforløbet i et konditioneret rum med kontinuerlig belysning.

5

Efter at der var forløbet 72-96 timer fra behandlingen, tilførte man til samtlige larver ubehandlede planter for at forsyne dem med ny føde.

10 Aktiviteten af det produkt, der var under afprøvning, udtrykt som det procentvise antal dødsfald korrigeret i forhold til kontrolgruppen, blev overvåget i 8 dage efter påbegyndelsen af afprøvningen, ved at man optalte antallet af døde larver og af sådanne, der ikke var fuldstændigt vitale, og som forelå i hver af afprøvningsgrupperne
15 (2 dobbeltprøver hver bestående af en plante med 10 larver).

20 Test 4: Aktivitet på larver af Heliothis armigera
(Lepidoptera)

Man behandlede ved mekanisk sprøjtning tobaksplanteblade med en vand-acetone-opløsning af N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-3,5-dichlor-4-(3,3,3-trifluor-2-chlorprop-1-en-1-yl)-phenylurinstof med 10 volumen-% acetone samt indeholdende
25 et overfladeaktivt middel.

Efter fuldstændig afdampning af opløsningsmidlerne blev bladene inficeret med 2. trins larver af lepidopteran. De
30 inficerede blade blev opbevaret i et passende konditioneret lokale gennem hele afprøvningen.

Som kontrolgruppe blev tobaksblade, der udelukkende var behandlet med en vand-acetone-opløsning med 10% acetone
35 og med det overfladeaktive middel, inficeret og opbevaret på samme måde.

10 dage efter inficeringen og efter at have fjernet det behandlede substrat mindst en gang optalte man de døde larver og sammenlignede med kontrolgruppen.

5 I den følgende tabel 1 er anført de opnåede data med hensyn til insecticid-aktiviteten (% dødsfald) ved de respektive indicerede doser udtrykt som dele pr. million (ppm) aktiv bestanddel af forbindelsen med formlen (II) ifølge opfindelsen i sammenligning med resultaterne opnået på 4 analoge forbindelser, der er taget som referenceprodukter (ref. 1, ref. 2, ref. 3, ref. 4), og som er beskrevet i europæisk patentansøgningsskrift nr. 0123 302.

10

15

20

25

30

35

TABEL 1 - INSEKTICID - AKTIVITET

FOR- BINDELSE	TEST 1		TEST 2		TEST 3		TEST 4	
	DOSIS, PPM	DØD	DOSIS, PPM	DØD	DOSIS, PPM	DØD	DOSIS, PPM	DØD
(II)	0,1	100	0,002	100	5,0	100	0,1	98
	0,05	95	0,0002	99	1,0	92	0,05	85
	0,01	70	0,00002	85	0,5	74	0,01	61
	0,005	25	0,000002	40	0,1	14	-	-
Ref. 1	1,0	100	0,01	100	50	93	50	64
	0,5	93	0,005	94	10	53	10	22
	0,1	80	0,002	88	5,0	50	5,0	6
	0,05	61	0,001	60	-	-	-	-
Ref. 2	50	100	0,2	100	100	100	-	-
	10	82	0,02	99	50	97	-	-
	1,0	22	0,002	50	10	45	-	-
	-	-	0,0002	0	1,0	5	-	-
Ref. 3	5,0	100	0,2	99	100	100	-	-
	1,0	37	0,02	93	50	97	-	-
	0,5	20	0,002	88	10	80	-	-
	-	-	0,00002	17	5,0	50	-	-
Ref. 4	5,0	100	0,2	99	50	100	-	-
	1,0	93	0,02	67	10	47	-	-
	0,5	83	0,0002	45	-	-	-	-
	0,1	27	0,00002	14	-	-	-	-
	0,05	10	-	-	-	-	-	-

Reference 1 svarer til forbindelsen N-(2-chlorbenzoyl)-N'-4-(3,3,3-trifluor-2-chlorprop-1-en-1-yl)-phenylurinstof.

5 Reference 2 svarer til forbindelsen N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-4-(3,3,3-trifluor-2-chlorprop-1-en-1-yl)-phenylurinstof; reference 3 svarer til forbindelsen N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-3-chlor-4-(3,3,3-trifluor-2-chlorprop-1-en-1-yl)-phenylurinstof, og reference 4
10 svarer til forbindelsen N-(2-chlorbenzoyl)-N'-3-chlor-4-(3,3,3-trifluor-2-chlorprop-1-en-1-yl)-phenylurinstof.

15

20

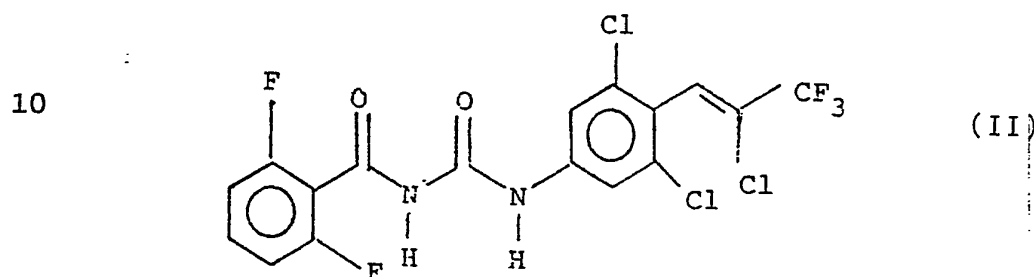
25

30

35

P a t e n t k r a v :

1. N,N'-di-substitueret-phenylurinstof, k e n d e t e g -
 5 n e t ved, at det er N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-3,5-di-
 chlor-4-(3,3,3-trifluor-2-chlorprop-1-en-1-yl)-phenyl-
 urinstof med formlen



15

2. Fremgangsmåde til fremstilling af N,N'-di-substitu-
 eret-phenylurinstof ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
 ved, at man i et inert opløsningsmiddel ved en temperatur
 mellem 0°C og reaktionsblandingens kogepunkt omsætter N-
 20 (2,6-difluorbenzoyl)-isocyanat med 3,5-dichlor-4-(3,3,3-
 trifluor-2-chlorprop-1-en-1-yl)-anilin.

3. Fremgangsmåde til bekæmpelse af skadelige insekter,
 k e n d e t e g n e t ved, at man over det angrebne om-
 25 råde fordeler en effektiv mængde af et N,N'-di-substitu-
 eret-phenylurinstof ifølge krav 1, enten som sådant eller
 i form af et egnet præparat.

4. Insecticidt middel, k e n d e t e g n e t ved, at det
 30 som aktiv bestanddel indeholder N-(2,6-difluorbenzoyl)-
 N'-3,5-dichlor-4-(3,3,3-trifluor-2-chlorprop-1-en-1-yl)-
 phenylurinstof ifølge krav 1 kombineret med faste eller
 flydende bærestoffer og eventuelt andre additiver.

35