



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 0270/84

(51) Int.Cl.5

C 07 C 275/54
A 01 N 47/34

(22) Indleveringsdag: 20 jan 1984

(41) Alm. tilgængelig: 25 jul 1984

(44) Fremlagt: 09 nov 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 24 jan 1983 NL 8300237

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

(72) Opfinder: Marius S. *Brouwer; NL, Arnoldus C. *Grosscurt; NL

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) Benzoylurinstofforbindelser, analogifremgangsmåde til fremstilling af disse, acaricidalt præparat omfattende forbindelserne, fremgangsmåde til fremstilling af præparatet samt en fremgangsmåde til bekæmpelse af mider under anvendelse af præparatet

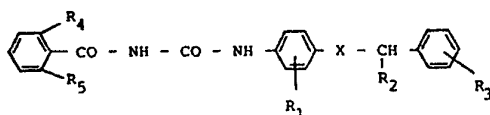
(56) Fremdragne publikationer

DK freml.skrift nr. 155597

(57) Sammendrag:

270-84

En komposition, der er aktiv over for mider, melius og thrips, indeholder, foruden et flydende eller fast indifferent bæremateriale, en benzoylurinstofforbindelse med formlen:

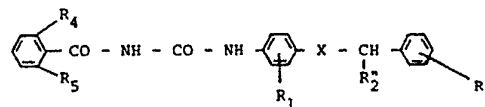


hvor R_1 er H eller repræsenterer 1-2 substituenten valgt blandt Cl, CH_3 og CF_3 , R_2 er $(\text{C}_2\text{-C}_4)$ alkyl eller $(\text{C}_3\text{-C}_4)$ -cycloalkyl, R_3 er H eller repræsenterer 1-3 substituenten valgt blandt halogen og $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ alkyl, -alkoxy, -halogenalkyl og -halogenalkoxy, R_4 og R_5 hver er F, eller R_4 er Cl, og R_5 er H, og X er O eller S.

Kompositionen kan anvendes i doser på 10-5000 g aktivt stof pr.hektar.

En farmaceutisk komposition med antitumor-aktivitet og indeholdende ovennævnte forbindelser.

Endvidere hidtil ukendte benzoylurinstofforbindelser med formlen:

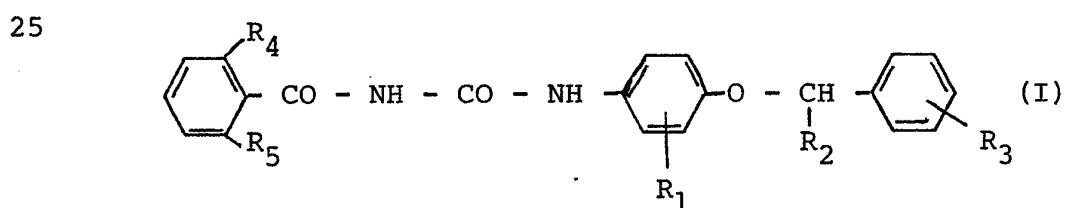


hvor R_2 er en ethyl-, n-propyl-, isopropyl- eller cyclopropylgruppe, og R_3 repræsenterer 1-2 substituenten valgt blandt halogen og $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ alkyl, -alkoxy, -halogenalkyl og -halogenalkoxy, og disse forbindelsers fremstilling.

Opfindelsen angår hidtil ukendte benzoylurinstof-forbindelser, og analogifremgangsmåder til fremstilling af disse forbindelser. Endvidere angår opfindelsen et acaricidalt præparat omfattende de hidtil ukendte forbindelser en fremgangsmåde til fremstilling af præparatet, og en fremgangsmåde til bekæmpelse af mider.

N-Benzoyl-N'-phenylurinstof-forbindelser med insekticid aktivitet kendes fra hollandsk fremlæggelse
 10 ssskrift nr. 177.823. I Chem.Abstacts 91, 20141 (1979) er beskrevet benzoylurinstof-forbindelser med både insekticid og acaricid aktivitet, for eksempel N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-(4-benzyloxyphenyl)urinstof. Denne forbindelse har imidlertid vist sig ikke at have nogen betydelig acaricid aktivitet i praktisk acceptable doser.
 15 To skadelige insekter er mellus og thrips. Disse insekter kan i almindelighed ikke bekæmpes let og indtager derfor en speciel plads blandt insekter. Den ovennævnte benzoylurinstof-forbindelse, nemlig N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-(4-benzyloxyphenyl)urinstof, har heller ingen betydelig aktivitet på mellus og thrips.

Det har overraskende vist sig, at benzoylurinstof-forbindelser med den almene formel I:



30 hvor:

R_1 er et hydrogenatom, et chloratom eller en methylgruppe,

R_2 er en n-propyl, isopropyl eller cyclopropylgruppe,

R_3 repræsenterer 1-2 substituenten valgt blandt halogen
 35 og alkoxy-, fluoralkyl- eller fluoralkoxy-grupper med 1-4 C-atomer,

R_4 og R_5 begge er et fluoratom, eller R_4 er et chloratom, og R_5 er et hydrogenatom,

har en stærk acaricid aktivitet og yderligere er i stand til effektivt at bekæmpe mellus og thrips.

Beslægtede forbindelser er kendt fra hollandsk patentansøgning nr. 7905155 (svarende til dansk patent-
5 ansøgning nr. 2808/79). Forbindelserne omtalt i nævnte patentansøgning har en stærk insekticid aktivitet. En aktivitet over for mider, mellus og thrips er imidlertid ikke påvist. Tværtimod viser en af de forbindelser med den stærkeste insekticide aktivitet, der
10 kendes fra nævnte patentansøgning, nemlig N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-[4-(1-phenylethoxy)phenyl]urinstof, ingen eller i det væsentlige ingen betydelig aktivitet over for mider, mellus og thrips.

Af de ovennævnte hidtil ukendte forbindelser
15 ifølge opfindelsen har N-(2,6-di-fluorbenzoyl)-N'-[4-(α -cyclopropyl-4-chlorbenzyloxy)phenyl]urinstof (1) det bredeste aktivitetsspektrum i hen- seende til mider, mellus og thrips og er derfor at fore- trække.

20 Andre eksempler på benzoylurinstof-forbindelser, der med godt resultat kan anvendes til bekæmpelse af mi- der, mellus og thrips er:

- (2) N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-[4-{1-(4-chlorphenyl)-isobutoxy}phenyl]urinstof,
- 25 (3) N-(2-chlorbenzoyl)-N'-[3-methyl-4-{1-(4-chlorphenyl)isobutoxy}phenyl]urinstof,
- (4) N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-[3-methyl-4-{1-(4-chlorphenyl)isobutoxy}phenyl]urinstof,
- (5) N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-[3-chlor-4-{1-(2,4-di-
30 chlorphenyl)butoxy}phenyl]urinstof,
- (6) N-(2-chlorbenzoyl)-N'-[3-methyl-4-{1-(2,4-dichlorphenyl)butoxy}phenyl]urinstof,
- (7) N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-[3-methyl-4-{1-(2,4-di-
chlorphenyl)butoxy}phenyl]urinstof,
- 35 (8) N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-[3-chlor-4-{1-(4-tri-
fluormethylphenyl)isobutoxy}phenyl]urinstof,
- (9) N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-[3-chlor-4-{1-(4-methoxy-
phenyl)isobutoxy}phenyl]urinstof,

- (10) N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-[3-chlor-4-{1-(4-chlor-phenyl)isobutoxy}phenyl]urinstof,
- (11) N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-[4-{1-(4-fluorphenyl)isobutoxy}phenyl]urinstof,
- 5 (12) N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-[4-{1-(3,4-dichlorphenyl)isobutoxy}phenyl]urinstof,
- (13) N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-[4-{1-(4-1,1,2,2-tetrafluorethoxyphenyl)isobutoxy}phenyl]urinstof,

De aktive forbindelser ifølge opfindelsen kan anvendes
 10 til bekæmpelse af mider, mellus og thrips inden for landbrug, havebrug og skovbrug samt over for mider inden for den veterinære og medicinsk-hygieniske sektor. Forbindelserne er især aktive over for larver og æg af mider, mellus og thrips.

15 Til praktisk pesticid anvendelse bliver de omhandlede forbindelser sædvanligvis forarbejdet til præparater. I sådanne præparater er det aktive stof blandet med fast bæremateriale eller opløst eller dispergeret i flydende bæremateriale, om ønsket i kombination
 20 med hjælpestoffer, for eksempel emulgeringsmidler, befugtningsmidler, dispergeringsmidler og stabiliseringsmidler.

Eksempler på præparater ifølge opfindelsen er vandige opløsninger og dispersioner, olieopløsninger og
 25 oliedispersioner, opløsninger i organiske opløsningsmidler, pastaer, pudderprodukter, dispergerbare pulvere, blandbare olier, granuler, pellets, invert-emulsioner, aerosol-kompositioner og røglys.

Dispergerbare pulvere, pastaer og blandbare olier
 30 er præparater i koncentratform, der fortyndes forud for eller under anvendelse.

Invert-emulsionerne og opløsninger i organiske opløsningsmidler benyttes hovedsageligt ved anvendelse fra luften, nemlig når store arealer behandles med en for-
 35 holdsvist lille kompositionsmængde. Invert-emulsionen kan kort før eller endog under sprøjtningen fremstilles i sprøjteapparatet ved at emulgere vand i en olieopløsning

eller en olie-dispersjon af det aktive stof. Opløsningerne af det aktive stof i organiske opløsningsmidler kan forsynes med et phytotoxicitets-reducerende stof, for eksempel uldfedt, uldfedtsyre eller uldfedtalkohol.

- 5 Nogle få præparatformer vil blive beskrevet mere detaljeret i det følgende som eksempler.

Granulære præparater fremstilles ved for eksempel at optage det aktive stof i et opløsningsmiddel eller dispergere det i et fortyndingsmiddel og imprægnere
10 den resulterende opløsning/suspension, om ønsket i nærværelse af et bindemiddel, på granulært bæremateriale, for eksempel porøse granuler (f.eks. pimpsten og attaler), ikke-porøse mineralgranuler (sand eller formalet mergel), organiske granuler (f.eks. tørret kaffegrums,
15 ituskårne tobaksstammer og formalede majscolber). Et granulært præparat kan også fremstilles ved at komprimere det aktive stof sammen med pulverformige minerale i nærværelse af smøremidler og bindemidler og disintegrere det komprimerede produkt til den ønskede kornstørrelse og sigte det. Granulære præparater kan fremstilles på anden måde ved at blande det aktive stof i pulverform med pulverformige fyldstoffer og derefter glomulere blandingen med væske til den ønskede partikel størrelse.

- 25 Pudderprodukter kan vindes ved grundigt at blande det aktive stof med et indifferent fast pulverformigt bæremateriale, for eksempel talkum.

Dispergerbare pulvere fremstilles ved at blande
10-80 vægtdele af et fast indifferent bærestof, for eksempel kaolin, dolomit, gips, kalk, bentonit, attapulgit,
30 kolloidalt SiO_2 eller blandinger af disse og lignende stoffer, med 10-80 vægtdele af det aktive stof, 1-5 vægtdele af et dispergeringsmiddel, for eksempel de til dette formål kendte ligninsulfonater eller alkylphthalensulfonater, fortrinsvis også 0,5-5 vægtdele af et befugtningsmiddel, for eksempel fedtalkoholsulfater, alkylarylsulfonater, fedtsyrekondensationsprodukter eller polyoxyethylen-forbindelser, og til slut, om ønsket, andre

additiver.

Til fremstilling af blandbare olier opløses den aktive forbindelse i et egnet opløsningsmiddel, der fortrinsvis i ringe grad er blandbart med vand, og ét eller
5 flere emulgeringsmidler sættes til denne opløsning. Eg-
nede opløsningsmidler er for eksempel xylen, toluen, petroleumdestillater, der er rige på aromater, for eksempel opløsningsmiddel-naphtha, destilleret tjæreolie og
blandinger af disse væsker. Som emulgeringsmidler kan
10 for eksempel anvendes polyoxyethylen-forbindelser og/eller alkylarylsulfonater. Koncentrationen af den aktive forbindelse i disse blandbare olier er ikke begrænset til snævre grænser og kan for eksempel variere mellem 2 og 50 vægt%.

15 Foruden en blandbar olie kan også som flydende og højt koncentreret primært præparat nævnes en opløsning af det aktive stof i en med vand let blandbar væske, for eksempel en glycol eller glycolether, til hvilken opløsning der er sat et dispergeringsmiddel og, om ønsket, et
20 overfladeaktivt stof. Ved fortynding med vand kort før eller under sprøjtning opnås derefter en vandig dispersion af det aktive stof.

En aerosol-komposition ifølge opfindelsen vindes på sædvanlig måde ved at inkorporere det aktive stof, om
25 ønsket i et opløsningsmiddel, i en flygtig væske, der skal anvendes som drivmiddel, f.eks. en blanding af chlor-fluor-derivater af methan og ethan, en blanding af lavere carbonhydrider, dimethylether eller gasarter, såsom carbondioxid, nitrogen og dinitrogenoxid.

30 Røglys eller røgpulvere, dvs. præparater der ved forbrænding kan udvikle en pesticid røg, vindes ved at optage det aktive stof i en brændbar blanding, der som brændsel kan indeholde et sukker eller træ, fortrinsvis i formålet form, et forbrændingsnærende stof, for
35 eksempel ammoniumnitrat eller kaliumchlorat, og endvidere et forbrændingsforhalende stof, for eksempel kaolin, bentonit og/eller kolloidal kiselsyre.

Foruden de ovennævnte bestanddele kan de omhandlede midler også indeholde andre stoffer, der er velkendte til brug i denne type midler. For eksempel kan et smøremiddel, såsom calciumstearat eller magnesiumstearat, sæt-
 5 tes til et dispergerbart pulver eller en blanding, der skal granuleres. "Klæbemidler", for eksempel polyvinylalkohol, cellulosederivater eller andre kolloidale materialer, såsom kasein, kan også tilsættes med henblik på at forbedre pesticidets vedhæftning til afgrøden. Endvi-
 10 dere kan der tilsættes et stof med det formål at nedsætte phytotoxiciteten af det aktive stof, bærematerialet eller af hjælpestof, for eksempel uldfedt eller uldfedt-alkohol.

Allerede kendte pesticide forbindelser kan også
 15 inkorporeres i præparaterne ifølge opfindelsen. Som et resultat heraf udvides præparatets aktivitetsspektrum, og der kan forekomme synergisme.

Til anvendelse i et sådan kombinations-præparat kan følgende kendte insekticide, acaricide og fungicide
 20 forbindelser komme i betragtning:

Insekticider, for eksempel:

1. Organiske chlorforbindelser, såsom 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,
- 25 2. carbamater, såsom 2-dimethylamino-5,6-dimethylpyrimidin-4-yl-dimethylcarbammat og 2-isopropoxyphenyl-methylcarbammat,
3. di(m)ethylphosphater, såsom 2-chlor-2-diethylcarbamoyl-1-methylvinyl-, 2-methoxycarbonyl-1-methylvinyl-,
 30 2-chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)vinyl- og 2-chlor-1-(2,4,5-trichlorphenyl)vinyl-di(m)ethylphosphat,
4. 0,0-di(m)ethyl-phosphorthioater, såsom 0(S)-2-methylthioethyl-, S-2-ethylsulfinylethyl-, S-2-(1-methyl-carbamoylethylthio)ethyl-, 0-4-brom-2,5-dichlorphenyl-,
 35 0-3,5,6-trichlor-2-pyridyl-, 0-2-isopropyl-6-methylpyrimidin-4-yl- og 0-4-nitrophenyl-0,0-di(m)-ethyl-phosphorthiat,

5. 0,0-di(m)ethyl-phosphordithioater, såsom S-methyl-carbamoylmethyl-, S-2-ethylthioethyl-, S-(3,4-dihydro-4-oxobenzo[d]-1,2,3-triazin-3-ylmethyl)-, S-1,2-di(ethoxycarbonyl)ethyl-, S-6-chlor-2-oxobenzoxazol-5 in-3-ylmethyl- og S-2,3-dihydro-5-methoxy-2-oxo-1,3,4-thiadiazol-3-ylmethyl-0,0-di(m)ethylphosphordithioat,
6. fosfonater, såsom dimethyl-2,2,2-trichlor-1-hydroxy-ethylfosfonat,
7. naturlige og syntetiske pyrethroider,
- 10 8. amidiner, såsom N'-(2-methyl-4-chlorphenyl)-N,N-dimethylformamidin,
9. mikrobielle insekticider, såsom *Bacillus thuringiensis*,
10. carbamoyl-oximer, såsom S-methyl-N-(methylcarbamoyl-15 oxy)thioacetamidat og
11. andre benzoylurinstof-forbindelser, såsom N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-(4-chlorphenyl)urinstof.

Acaricider, for eksempel:

- 20 1. Organiske tinforbindelser, såsom tricyclohexyltinhydroxid og di[tri-(2-methyl-2-phenylpropyl)tin]oxid,
 2. organiske halogen-forbindelser, såsom isopropyl-4,4'-dibrombenzilat, 2,2,2-trichlor-1,1-di(4-chlorphenyl)-ethanol og 2,4,5,4'-tetrachlordiphenylsulfon,
 - 25 3. syntetiske pyrethroider,
- og endvidere: 3-chlor- α -ethoxyimino-2,6-dimethoxybenzylbenzoat og 0,0-dimethyl-S-methylcarbamoyl-methyl-phosphortioat.

30 Fungicider, for eksempel:

1. Organiske tinforbindelser, såsom triphenyltinhydroxid og triphenyltinacetat,
 2. alkylen-bisdithiocarbamater, såsom zink-ethylenbisdithiocarbamat og mangan-ethylenbisdithiocarbamat,
 - 35 3. 1-acyl- eller 1-carbamoyl-N-benzimidazol(-2)carbamater og 1,2-bis(3-alkoxycarbonyl-2-thiureido)benzen,
- og endvidere: 2,4-dinitro-6-(2-octylphenylcrotonat), 1-[bis(dimethylamino)phosphoryl]-3-phenyl-5-amino-1,2,4-

triazol, N-trichlormethylthiophthalimid, N-trichlor-methylthiotetrahydrophthalimid, N-(1,1,2,2-tetrachlor-ethylthio)-tetrahydrophthalimid, N-dichlorfluormethyl-thio-N-phenyl-N,N'-dimethylsulfamid, tetrachloriso-
 5 phthalonitril, 2-(4'-thiazolyl)-benzimidazol, 5-butyl-2-ethylamino-6-methylpyrimidin-4-yl-dimethylsulfamat, 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)-3-(3,5-dichlor-
 10 phenyl)hydantoin, N-(1,1,2,2-tetrachlorethylethio)-4-cyclohexen-1,2-carboximidin, N-trichlormethylmercapto-4-cyclohexen-1,2-dicarboximidin og N-tridecyl-2,6-di-methylmorpholin.

De doser af det pesticide præparat ifølge op-
 15 findelsen, der ønskes til praktisk anvendelse, vil afhænge af forskellige faktorer, for eksempel anvendelses-område; valgt aktivt stof, anvendelsesform, art og grad af infektion og vejrbetingelserne.

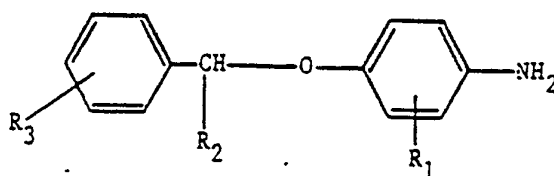
Det gælder i almindelighed, at der opnås gunstige
 20 resultater med en dosis svarende til 10-5000 g af det aktive stof pr.hektar.

De hidtil ukendte forbindelser ifølge opfindelsen kan fremstilles på en måde, der er i og for sig kendt til fremstilling af beslægtede forbindelser, for eksem-
 25 pel ved en af fremgangsmåderne beskrevet i ovennævnte hollandske patentansøgning 7905155 (svarende til dansk patentansøgning nr. 2808/79) eller ved metoderne beskrevet i de hollandske patentansøgninger nr. 7806678 (svarende til DE-A-2.826.893) og 8005588 (svarende til DE-A-
 30 3039069).

De ovennævnte hidtil ukendte forbindelser kan for eksempel fremstille ved at

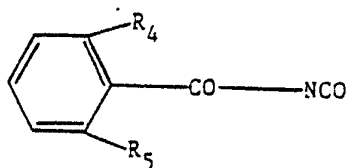
(a) omsætte en substitueret anilin med den almene formel

35



med en benzylisocyanat med den almene formel

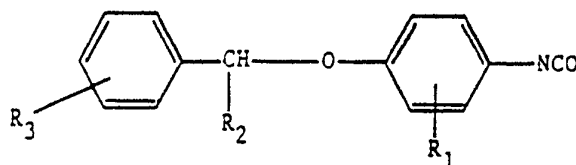
9



5 eller

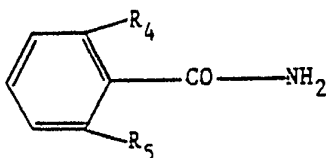
(b) omsætte en isocyanat med den almene formel

10



med en benzamid med den almene formel

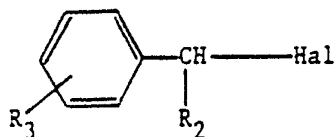
15



eller

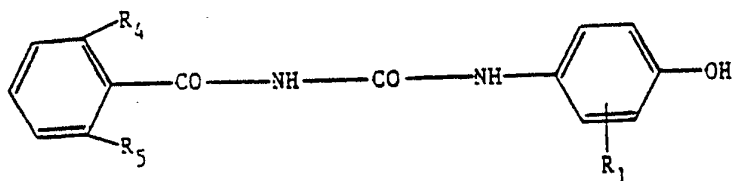
(c) omsætte et halid med den almene formel

20



med en forbindelse med den almene formel

25



30 hvor Hal i de ovenfor angivne formler repræsenterer et halogenatom, og R_1 , R_2 , R_3 , R_4 og R_5 har de i krav 1 angivne betydninger.

Reaktionerne omtalt under (a) og (b) gennemføres fortrinsvis i nærværelse af et organisk opløsningsmiddel, såsom et aromatisk carbonhydrid, et alkylhalogenid, en
 35 cyclisk eller ikke-cyclisk dialkylether eller acetonitril, ved en reaktionstemperatur mellem 0°C og kogepunktet for det anvendte opløsningsmiddel. Den under (c) nævnte reaktion gennemføres fortrinsvis under indvirk-

ning af en base i et polært organisk opløsningsmiddel, der er indifferent i henseende til reaktionskomponenter og slutprodukt. Sidstnævnte reaktion gennemføres også fortrinsvis ved en temperatur mellem 0°C og kogepunktet for det anvendte opløsningsmiddel. Denne reaktion kan også gennemføres i nærværelse af en katalytisk mængde af et metalkompleks.

Opfindelsen beskrives nærmere gennem følgende eksempler.

10

Eksempel 1

Fremstilling af N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-[4-(α -cyclopropyl-4-chlorbenzyloxy)phenyl]urinstof (1).

1,57 g 2,6-Difluorbenzoylisocyanat blev under omrøring sat til en opløsning af 3,35 g 4-(α -cyclopropyl-4-chlorbenzyloxy)anilin i 30 ml tør acetonitril. Efter omrøring i 1 time ved stuetemperatur blev det dannede bundfald frasuget, vasket med acetonitril og tørret. Det ønskede produkt vandtes i et udbytte på 2,90 g, smp. 185-188°C. Strukturen blev bekræftet ved CMR.

20

Den som udgangsmateriale anvendte anilin blev fremstillet ud fra den tilsvarende nitroforbindelse ved reduktion med hydrogen under indvirkning af Raney-nikkel som katalysator, og idet der som opløsningsmiddel anvendtes ethylacetat.

25

1-Nitro-4-(α -cyclopropyl-4-chlorbenzyloxy)benzen blev fremstillet ved at omsætte α -cyclopropyl-4-chlorbenzylalkohol med 1-fluor-4-nitrobenzen i dimethylformamid som opløsningsmiddel og i nærværelse af en natriumhydrid-dispersion. Den substituerede benzylalkohol vandtes ved reduktion af den tilsvarende keton under indvirkning af lithiumaluminiumhydrid.

30

På tilsvarende måde, hvor der, om ønsket, i stedet for acetonitril blev anvendt diethylether som opløsningsmiddel for urinstof-dannelsen, blev der fremstillet de følgende forbindelser, idet forbindelsesnumrene svarer til numrene anvendt ovenfor:

35

	Forbindelse Nr.	Smp. °C	Forbindelse Nr.	Smp. °C
	(2)	166-172	(8)	160-164
	(3)	155-158	(9)	138-141
5	(4)	177-180	(10)	194-197
	(5)	150-153	(11)	153-159
	(6)	118-120	(12)	174-177
	(7)	131-133	(13)	116-121
10				

Eksempel 2

- (a) Fremstilling af en opløsning af en aktiv forbindelse, nemlig N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-[4-(α -cyclopropyl-4-chlorbenzyloxy)phenyl]urinstof, i en med vand blandbar væske ("væske").

Af det ovennævnte aktive stof blev 10 g opløst i en blanding af 10 ml isophoron og ca. 70 ml dimethylformamid, hvorefter der som emulgeringsmiddel blev tilsat polyoxyethylenglycolricinyloether i en mængde på 10 g.

På tilsvarende måde blev de andre aktive stoffer forarbejdet til 10 eller 20% "væsker".

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

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

Af det aktive stof, der skulle undersøges, blev 200 mg opløst i 1000 ml acetone i nærværelse af 1,6 g nonylphenolpolyoxyethylen. Efter udhældning i vand kunne denne opløsning anvendes som en spray-væske.

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

Af det aktive stof, der skulle undersøges, blev
5 10 g opløst i en blanding af 15 ml isophoron og 70 ml
xylen, og til denne opløsning blev der sat 5 g af en
blanding af en polyoxyethylensorbitanester og et alkyl-
benzensulfonat som emulgeringsmiddel.

10 (d) Fremstilling af et dispergerbart pulver (W.P.) af
det aktive stof.

Af det aktive stof, der skulle undersøges, blev
25 g blandet med 68 g kaolin i nærværelse af 2 g natri-
umbutylnaphthalensulfonat og 5 g ligninsulfonat.

15

(e) Fremstilling af et suspensionskoncentrat (strømbart)
af det aktive stof.

En blanding af 10 g af det aktive stof, 2 g lignin-
sulfonat og 0,8 g af et natriumalkylsulfonat blev forsy-
20 net med vand til en total mængde på 100 ml.

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

7,5 g Aktivt stof, 5 g sulfitlud og 87,5 g forma-
let dolomit blev blandet, hvorefter den resulterende
25 blanding blev forarbejdet til en granulær komposition
ved den såkaldte kompressionsmetode.

Eksempel 3

Dværgsnittebønneplanter (*Phaseolus vulgaris*) med to vel-
30 udviklede blade blev inficeret med *Tetranychus cinnabari-*
nus (nellikeedderkopmide) ved at anbringe et fastsat an-
tal voksne hunmider på planterne. To dage efter infice-
ringen blev planterne inklusive de voksne mider sprøjtet
indtil drypning med præparater vundet ifølge Eksempel
35 2(b) i forskellige koncentrationer, idet der yderligere var
tilsat ca. 150 mg af en alkyleret phenolpolyoxyethylen-
forbindelse (Citowett) pr.liter. Fem dage efter sprøjt-
ningen blev de voksne mider fjernet fra planterne.

Planterne blev lagret i to uger i et rum med styret temperatur (T) og fugtighed (RH), idet der anvendtes en vekslende lys/mørke-cyclus med 16 timers lys og 8 timers mørke. Lys: T ca. 24°C, RH ca. 70%, mørke: T ca. 19°C,
 5 RH 80-90%.

Derefter bestemtes reduktionen af bestanden, dvs. dødeligheden af antallet af voksne, larver og æg sammenlignet med planter, der ikke var behandlet med kemikalier. Forsøgene gennemførtes in triplo. Gennemsnitsresultaterne ved forsøgene er anført i nedenstående Tabel A. Betydningerne af de i tabellen anvendte symboler er følgende:

- + = 90-100% reduktion af bestanden, planter frie eller i det væsentlige frie for edderkopmider,
- 15 ± = 50-90% reduktion af bestanden,
- = < 50% reduktion af bestanden.

Med henblik på sammenligning er:

N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-(4-benzyloxyphenyl)urinstof og
 N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-[4-(1-phenylethoxy)phenyl]-
 20 urinstof
 inkluderet i forsøgene.

Tabel A

Aktivitet over for *Tetranychus cinnabarinus* (nøllike-edderkopmide)

kendt: (a) N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-(4-benzyloxyphenyl)-
urinstof

(b) N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]urinstof.

10	Forbindelse Nr.	Koncentration i mg af aktiv bestanddel pr. liter						
		300	100	30	10	3	1	0,3
	(1)	+	+	+	+	-		
	(2)	+	+	+	+	-		
	(3)	+	+	+	+	-		
15	(4)	+	+	+	+	+	-	
	(5)	+	+	+	+	+	-	
	(6)	+	+	+	+	+	-	
	(7)	+	+	+	+	+		
	(8)	+	+	+	+	-		
20	(9)	+	+	+	+	-		
	(10)	+	+	+	+	-		
	(a)	-						
	(b)	-						

25

I praksis anvendes acaricide kompo-
sitioner i mængder på ca. 1000 liter pr.hektar. Dækning-
gen af planterne med præparater er imidlertid betyde-
ligt mindre i praksis end ved laboratorie- eller drivhus-
forsøg som beskrevet ovenfor. Det har derfor vist sig, at
30 dosen i praksis skal forøges med en faktor på 10 for at
opnå samme effektivitet.

Ved praktisk anvendelse svarer de ovennævnte mængder med acaricid aktivitet derfor til fra ca. 10 til ca. 3000 g aktivt stof pr.hektar.

5 Gentagelser af de ovennævnte forsøg, hvor de voksne mider blev fjernet forud for sprøjtningen (metode A), eller hvor sprøjtningen blev gennemført forud for inficeringen (metode B), gav omtrent de samme resultater.

Eksempel 4

10 På samme måde som beskrevet i Eksempel 3, metode A, blev benzoylurinstof-forbindelser ifølge opfindelsen undersøgt på *Panonychus ulmi* (europæisk rød mide). Resultaterne er vist i Tabel B, hvor symbolerne har samme betydninger som i Eksempel 3.

15

Tabel B

Aktivitet over for *Panonychus ulmi* (europæisk rød mide).

20 Forbindelse Nr.	Koncentration i mg af aktiv bestanddel pr. liter				
	300	100	30	10	3
(1)	+	+	+	+	-
(7)	+	+	+	-	
25					

Flydende præparater anvendtes på frugttræer i mængder på ca. 1500 liter pr.hektar. De ovennævnte mængder med acaricid aktivitet svarede her i praksis til fra
30 ca. 150 til ca. 4500 g aktivt stof pr.hektar.

Når sprøjtningen gennemførtes forud for inficeringen af planten (metode B), blev der opnået omtrent de samme resultater.

Eksempel 5

På samme måde som beskrevet i Eksempel 3, metode A, blev benzoylurinstof-forbindelser ifølge opfindelsen undersøgt på *Tetranychus urticae* (to-plettet edderkopmide),
 5 hvorved der blev opnået de i Tabel C anførte resultater. Også her har symbolerne de samme betydninger som i Eksempel 3.

Tabel C

10 Aktivitet over for *Tetranychus urticae* (to-plettet edderkopmide).

Forbindelse Nr.	Koncentration i mg af aktiv bestanddel pr. liter						
	300	100	30	10	3	1	0,3
15 (1)	+	+	+	+	-		

20

Omtrent samme resultater fandtes, når sprøjtningen gennemførtes forud for inficeringen (metode B) og ved undersøgelse på en multiresistent stamme af *Tetranychus urticae*.

25 I praksis svarer de ovennævnte mængder med acaricid aktivitet til fra ca. 10 til ca. 3000 g aktivt stof pr.hektar.

Eksempel 6

30 På samme måde som beskrevet i Eksempel 3, metode B, blev benzoylurinstof-forbindelser ifølge opfindelsen undersøgt under sammenligning med de kendte forbindelser (a) og (b) på *Trialeurodes vaporariorum* (mellus). Resultaterne er anført i Tabel D. Betydningerne af symbolerne
 35 er de samme som i Eksempel 3. Se også Eksempel 3 for betydningen af (a) og (b). Hvor resultaterne ikke ender med et "-"-tegn, er forsøgene ikke ført til ende.

Tabel D

Aktivitet over for *Trialeurodes vaporariorum* (mellus).

Forbindelse Nr.	Koncentration i mg af aktiv bestanddel pr. liter				
	300	100	30	10	3
5 (1)	+	+	+	±	-
(2)	+	±	-		
(a)	-				
(b)	±				

10

I praksis svarer de ovennævnte mængder med aktivitet på mellus til fra ca. 100 til ca. 3000 g aktivt stof pr. hektar.

15

Eksempel 7

På samme måde som beskrevet i Eksempel 3, metode A, blev benzoylurinstof-forbindelser ifølge opfindelsen undersøgt på thrips under sammenligning med de kendte forbindelser (a) og (b). Resultaterne er vist i Tabel E.

20 Betydningerne af symbolerne er de samme som i Eksempel 3. Se også Eksempel 3 for betydningerne af (a) og (b), og Eksempel 6.

25

Tabel E

Aktivitet over for thrips.

Forbindelse Nr.	Koncentration i mg af aktiv bestanddel pr. liter					
	300	100	30	10	3	1
30 (1)	+	+	+	+	+	
(2)	+	+	+	±	±	
(a)	-					
(b)	-					

Omtrent samme resultater blev opnået, når sprøjtingen gennemførtes forud for inficeringen (metode B).

I praksis svarer de ovennævnte mængder med aktivitet på thrips til fra ca. 10 til ca. 3000 g aktivt stof
5 pr. hektar.

Eksempel 8

Dværgsnittebønneplanter (*Phaseolus vulgaris*) med to veludviklede blade blev sprøjtet nedenfra og ovenfra indtil
10 drypning med en komposition fremstillet ifølge Eksempel 2(a), idet yderligere 150 mg Citowett pr.liter var sat til denne komposition.

Kompositionen indeholdt en benzoylurinstof-forbindelse ifølge opfindelsen som det aktive stof i forskellige koncentrationer. Efter at planterne var tørret helt,
15 blev de inficeret med mider af en multiresistent stamme af *Tetranychus urticae* (to-plettet edderkopmide) på samme måde som beskrevet i Eksempel 3. Forsøgene blev gennemført udendørs. Efter 24 timer bestemtes reduktionen
20 af bestanden i forhold til inficeret plantemateriale, der ikke var sprøjtet med et præparat. Forsøgene gennemførtes femdobbel. Gennemsnitsresultaterne er anført i Tabel F.

25

Tabel F

Acaricid aktivitet over for *Tetranychus urticae*.

Forbindelse Nr.	Koncentration i mg af aktiv bestanddel pr.liter	Reduktion af be- standen efter 24 dage
(1)	100	100
30	30	98
	10	86

De i Tabel F anførte mængder svarer til fra ca.100 til ca.1000 g aktivt stof pr.hektar under praktiske betingelser.

5

Eksempel 9

Æbletræer, tilbageskåret til 40 cm, blev sprøjtet nedefra og ovenfra indtil drypning med et præparat fremstillet ifølge Eksempel 2(a), idet yderligere 250 mg af en alkyleret phenolpolyoxyethylen-forbindelse (Neutro-
 10 nix) pr.liter var sat til dette præparat. Præpara-
 tet indeholdt en benzoylurinstof-forbindelse ifølge opfindelsen som aktivt stof. Æbletræerne var forud inficeret, som beskrevet i Eksempel 3, med *Aculus schlechtendali* (æblerustmide), og på sprøjtningstidspunktet forelå
 15 miderne på alle udviklingsstadier. Efter 2 og 4 uger u-
 dendørs blev reduktionen af midebestanden bestemt. Forsøgene gennemførtes seksdobbelte.

Gennemsnitsresultaterne er anført i Tabel G.

20

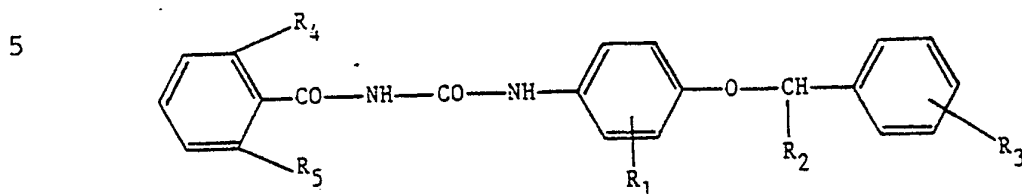
Tabel G

Acaricid aktivitet over for *Aculus schlechtendali*.

25	Forbindelse Nr.	Koncentration i mg af aktiv bestanddel pr. liter	Reduktion af bestanden	
			efter 2 uger	efter 4 uger
	(1)	100	93	62
		30	72	51
30	ubehandlet	-	0	0

P A T E N T K R A V

1. Benzoylurinstofforbindelser, k e n d e t e g-
n e t ved, at de har den almene formel I:



10

hvor:

R_1 er et hydrogenatom, et chloratom eller en methylgruppe,

R_2 er en n-propyl, isopropyl eller cyclopropylgruppe,

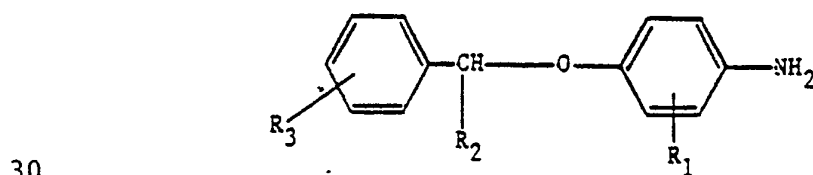
15 R_3 repræsenterer 1 eller 2 substituenten valgt blandt halogen og alkoxy, fluoralkyl og fluoralkoxy med 1-4 carbonatomer, og

R_4 og R_5 er begge fluoratomer, eller R_4 er et chloratom, og R_5 er et hydrogenatom.

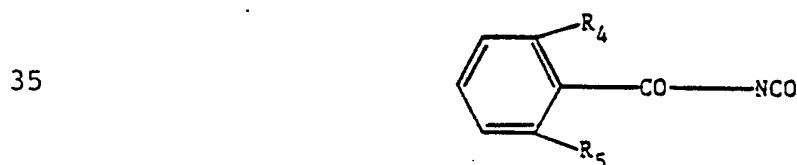
20 2. N-(2,6-Difluorbenzoyl)-N'-[4-(α -cyclopropyl-4-chlorbenzyloxy)phenyl]urinstof.

3. Analogifremgangsmåde til fremstilling af benzoylurinstofforbindelser ifølge krav 1, k e n d e t e g-
n e t ved, at

25 (a) en substitueret anilin med den almene formel

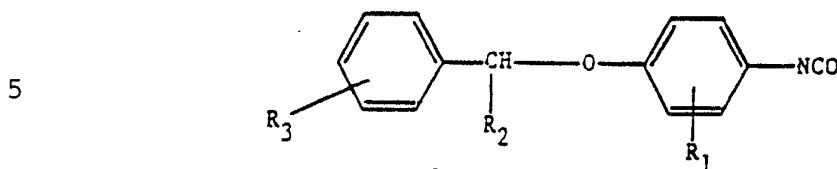


omsættes med en benzylisocyanat med den almene formel

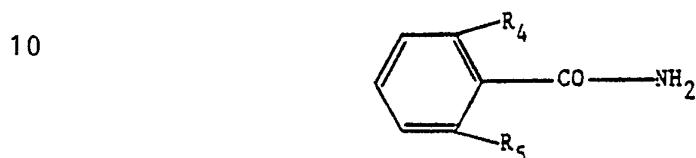


eller

(b) en isocyanat med den almene formel

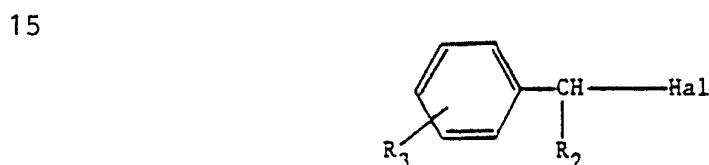


omsættes med en benzamid med den almene formel

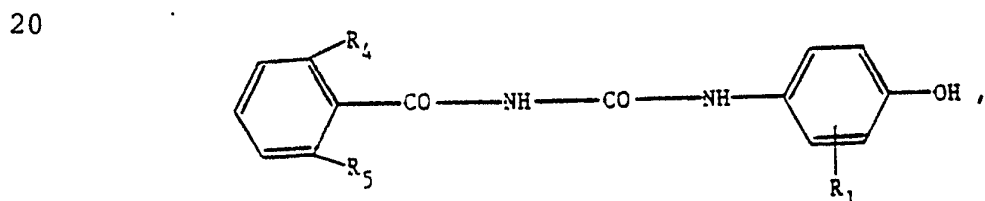


eller

(c) et halid med den almene formel



omsættes med en forbindelse med den almene formel



25 hvor Hal i de ovenfor angivne formler repræsenterer et halogenatom, og R_1 , R_2 , R_3 , R_4 og R_5 har de i krav 1 angivne betydninger.

4. Acaridalt præparat, kendt og tegnet ved, at præparatet udover et væskeformigt eller fast
30 bæremateriale yderligere indeholder en benzoylurinstof-forbindelse ifølge krav 1.

5. Præparat ifølge krav 4, kendt og tegnet ved, at den aktive komponent er N-(2,6-difluorbenzoyl)-N'-[4- α -cyclopropyl-4-chlorbenzyloxy]phenylurinstof.

35 6. Fremgangsmåde til fremstilling af et acaricidalt præparat ifølge krav 4, kendt og tegnet ved, at en forbindelse ifølge krav 1 inkluderes i et væskeformigt eller fast

inert bæremateriale, om ønsket under tilsætning af andre pesticide forbindelser, kunstgødning og/eller hjælpestoffer.

7. Fremgangsmåde til bekæmpelse af mider, k e n -
5 d e t e g n e t ved, at det inficerede område behandles med et præparat ifølge krav 4 eller 5 i en dosis på fra 10 til 5000 g aktivt stof pr. hektar.