



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 149383

**[C] (45) PATENT MEDDELT
11. APR. 1984**

(51) Int. Cl.³ C 07 C 127/22, A 01 N 47/34

(21) Patentsøknad nr. 752686

(22) Inngitt 30.07.75

(24) Løpedag 30.07.75

(41) Alment tilgjengelig fra 16.02.76

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 02.01.84

(30) Prioritet begjært 13.08.74, 24.09.74, BRD, P 2438747

(54) Oppfinnelsens benevnelse Benzoylureido-difenyletere og deres anvendelse som insekticider.

(71)(73) Søker/Patenthaver BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT,
D-5090 Leverkusen-Bayerwerk,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) Oppfinner INGEBORG HAMMANN, Köln,
JÜRGEN SCHRAMM, Dormagen,
WILHELM SIRRENBORG, Sprockhövel i./W.,
WILHELM STENDEL, Wuppertal-Elberfeld,
Forbundsrepublikken Tyskland.

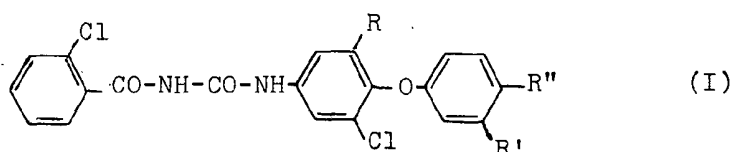
(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Dansk (DK) utl.skrift nr 132753,
J. Agr. Food Chem., Vol. 21, No. 6, 1973,
pp 993-8.

Oppfinnelsen vedrører nye benzoylureidodifenyletere for anvendelse som insekticider.

Det er kjent at bestemte benzoylurinstoffer, som f.eks. N-(2,6-diklorbenzoyl)-N'-(4-klorfenyl- resp. -3,4-diklorfenyl)-urinstoff, har insekticide egenskaper (sammenlign DOS 2.123.236).

Det er funnet at de nye benzoylureido-difenyletere med formel



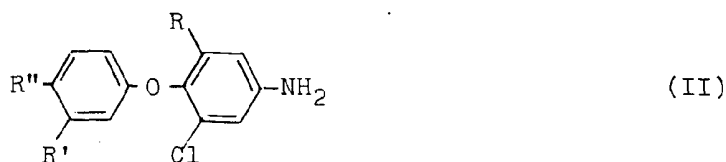
hvor

R og R' er forskjellig fra hverandre og betyr hydrogen eller klor og

R'' betyr nitro eller cyan, har sterke insekticide egenskaper.

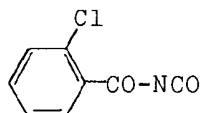
De nye benzoylureidodifenyletere med formel I fås når

a) fenoksyaniliner med formel



hvor

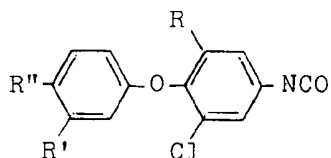
R, R' og R'' har overnevnte betydning, omsettes med 2-klorbenzoylisocyanat med formel



(III)

eventuelt i nærvær av et oppløsningsmiddel eller

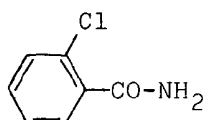
b) 4-isocyanat-difenyletere med formel



(IV)

hvor

R, R' og R'' har overnevnte betydning, omsettes med 2-klorbenzamid med formel

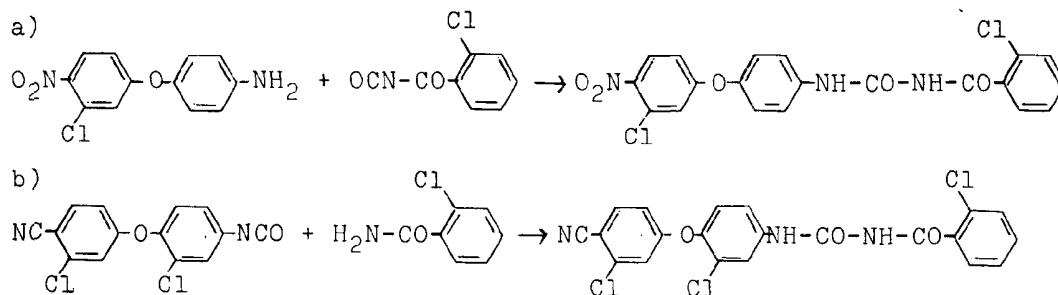


(V)

eventuelt i nærvær av et oppløsningsmiddel.

Overraskende har benzoylureido-difenyletrene ifølge oppfinnelsen en vesentlig bedre insekticid virkning enn de nærmestliggende fra teknikens stand tidligere kjente forbindelser av analog konstitusjon og samme virkningsretning. Stoffene ifølge oppfinnelsen medfører således en ekte berikelse av teknikken.

Anvendes ifølge fremgangsmåte a) 4-(3'-klor-4'-nitrofenoksy)-anilin og 2-klorbenzoylisocyanat og ifølge fremgangsmåten b) 3-klor-4-(3'-klor-4'-cyano-fenoksy)-fenyloisocyanat og 2-klorbenzamid som utgangsmaterialer, så kan reaksjonsforløpet gjengis med følgende formelskjema:



Utgangsstoffene som skal anvendes er generelt definert med formlene II til V. Det som utgangsmaterial anvendbare

2-klorbenzoylisocyanat (III) er kjent fra litteraturen og kan fremstilles etter generelt vanlige fremgangsmåter (sammenlign A.J. Speziale og andre, J. Org. Chem. 30 (12), side 4306-4307 (1965)⁷, likeledes som 2-klorbenzamidet (V) (sammenlign Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, bind 9, side 336). Fenoksyanilinene (II) kan fremstilles etter generelt vanlige fremgangsmåter, eksempelvis fra alkali-aminofenolater og aromatiske nitrohalogenforbindelser i et oppløsningsmiddel, f.eks. dimetylsulfoksyd, likeledes kan amino-fenoksy-benzonitrilene fremstilles (sammenlign Jürgen Schramm, Justus Liebig's Annalen der Chemie 1970, 740, 169-179). Aminogruppen kan etter generelt vanlige fremgangsmåter omdannes i isocyanatgruppen, f.eks. ved omsetning med fosgen.

Som eksempler for de ifølge fremgangsmåten omsettbare fenoksyaniliner (II) og 4-isocyanato-difenyletere (IV) skal det i detalj nevnes:

3-klor-4-(3'-klor-4'-nitro- resp. 3'-klor-4'-cyano-fenoksy)-anilin, 3,5-diklor-4-(4'-nitro- resp. 4'-cyano-fenoksy)-anilin, videre
2,6-diklor-4-isocyanat-4'-nitro-difenyleter, 2,6-diklor-4-isocyanat-4'-cyan-difenyleter, 2-klor-4-isocyanat-3'-klor-4'-nitro-difenyleter og 2-klor-4-isocyanat-3'-klor-4'-cyan-difenyleter.

Fremgangsmåtene til fremstilling av forbindelsene ifølge oppfinnelsen gjennomføres fortrinnsvis under medandvelse av egnede oppløsnings- og fortynningsmidler. Som sådanne kommer det praktisk talt på tale alle inerte organiske oppløsningsmidler. Hertil hører spesielt alifatiske og aromatiske, eventuelt klorerte hydrokarboner, som benzen, toluen, xylen, bensin, metylenklorid, kloroform, karbontetraklorid, klorbenzen eller etere, f.eks. dietyl- og dibutyleter, dioksan, videre ketoner, eksempelvis aceton, metyletyl-, metylisopropyl- og metylisobutylketon, dessuten nitriler som aceto- og propionitril.

Reaksjonstemperaturen kan varieres innen et stort område. Vanligvis arbeider man mellom 0 og 120°C, fortrinnsvis ved 70 til 85°C.

Omsetningen lar man vanligvis forløpe ved normaltrykk.

For gjennomføring av fremgangsmåten anvender man

reaksjonskomponentene, fortrinnsvis i ekvimolare forhold. Et overskudd av den ene eller annen komponent medfører ingen vesentlige fordeler.

De ved fremgangsmåtevariant b) ovenfor anvendbare 4-isocyanat-difenyletere (IV) kan anvendes som sådanne eller uten i mellomtiden å isolere dem i form av deres reaksjonsblanding fra omsetningen amin og fosgen. Denne reaksjonsblanding blandes i et av de overnevnte oppløsningsmidler med 2-klorbenzamid. Reaksjonen gjennomføres under de ønskede betingelser og produktet som utskiller seg isoleres på vanlig måte ved filtrering, vasking og eventuelt omkrystallisering.

Forbindelsene fremkommer i krystallinsk form med skarpt smeltepunkt.

Som allerede nevnt flere ganger utmerker benzoylureido-difenyleteren ifølge oppfinnelsen seg med en fremragende insekticid virkning. De virker ikke bare mot planteskadedyr, men også på den veterinærmedisinske sektor mot dyriske parasitter (Ektoparasitter), som parasiterende fluelarver.

Av denne grunn kan forbindelsen ifølge oppfinnelsen med resultat anvendes i plantebeskyttelse mot gnavende og sugende insekter samt på veterinærsektoren som skadedyrsbekjempelsesmiddel.

Til de sugende insekter hører i det vesentlige bladlus (Aphididae) som den grønne ferskenbladlus (*Myzus persicae*), den svarte bønne- (*Doralis fabae*), havre- (*Rhopalosiphum padi*), ert- (*Macrosiphum pisi*) og potetlus (*Macrosiphum solanifolii*), videre solbærgalle- (*Cryptomyzus korschelti*), meleple- (*Sappaphis mali*), melplomme- (*Hyalopterus arundinis*) og sort kirsebærbladlus (*Myzus cerasi*), dessuten skall- og bløttlus (*Coccina*), f.eks. eføyskall- (*Aspidiotus hederae*) og puteskallus (*Lecanium hesperidum*) såvel som bløttlus (*Pseudococcus maritimus*); blæreføtter (*Thysanoptera*) som *Hercinothrips femoralis* og lus, eksempelvis roe- (*Piesma quadrata*), bomull- (*Dysdercus intermedius*), vegge- (*Cimex lectularius*), rov- (*Rhodnius prolixus*) og chagalus (*Triatoma infestans*), videre sikader, som *Euscelis bilobatus* og *Nephotettix bipunctatus*.

Ved de gnavende insekter er det fremfor alt å nevne sommerfugllarver (*Lepidoptera*) som kålsommerfugl (*Plutella maculipennis*), svampspinner (*Lymantria dispar*), "Gold-

after" (*Euproctis chrysorrhoea*) og ringspinner (*Malacosoma neustria*), videre kål- (*Mamestra brassicae*) og frøfly (*Agrotis segetum*), den store hvite kålsommerfugl (*Pieris brassicae*), liten frostspinner (*Cheimatobia brumata*), ekevikler (*Tortrix viridana*), hær- (*Laphygma frugiperda*) og egyptisk bomullsorm (*Prodenia litura*), videre rognebær- (*Hyponomeuta padella*), mel- (*Ephestia kühniella*) og stor voksmøll (*Galleria mellonella*).

Videre hører til de gnavende insekter biller (*Coleoptera*), f.eks. korn- (*Sitophilus granarius* = *Calandra granaria*), potet- (*Leptinotarsa decemlineata*), syre- (*Gastrophysa viridula*), sjøreddikblad- (*Phaedon cochleariae*), rapseglans- (*Meligethes aeneus*), bringebær- (*Byturus tomentosus*), spisebønne- (*Bruchidius* = *Acanthoscelides obtectus*), flesk- (*Dermestes frischi*), kapra- (*Trogoderma granarium*), rødbrun risemel- (*Tribolium castaneum*), mais- (*Calandra* eller *Sitophilus zeamais*), brød- (*Stegobium paniceum*), felles mel- (*Tenebrio molitor*) og kornplatebille (*Oryzaephilus surinamensis*), men også i jorden levende typer, f.eks. trådorm (*Agriotes spec.*) og engleringe (*Melolontha melolontha*); kakerlakker som den tyske (*Blattella germanica*), amerikanske (*Periplaneta americana*), madeira- (*Leucophaea* ell-r *Rhyparobia maderae*), orientalsk (*Blatta orientalis*), kjempe- (*Blaberus giganteus*) og sort kjempekakelakk (*Blaberus fuscus*) samt *Henschoutedenia flexivitta*; videre orthoptere som f.eks. siriss (*Gryllus domesticus*); termitter som jordtermitt (*Reticulitermes flavipes*) og Hymenoptere som maur, eksempelvis hvitmaur (*Lasius niger*).

De diptere omfatter i det vesentlige fluer som dugg- (*Drosophila melanogaster*), orange- (*Ceratitis capitata*), stue- (*Musca domestica*), liten stue- (*Fannia canicularis*), glans- (*Phormia regina*) og spyflue (*Calliphora erythrocephala*) samt stikkflue (*Stomoxys calcitrans*); videre mygg, f.eks. stikkmygg som gulfeber- (*Aedes aegypti*), hus- (*Culex pipiens*) og malariamygg (*Anopheles stephensi*).

De virksomme stoffer ifølge oppfinnelsen kan overføres i de vanlige formuleringer som oppløsninger, emulsjoner, suspensjoner, pulvere, pastaer, granulater. Disse fremstilles på kjent måte, f.eks. ved sammenblanding av de virksomme stoffer med drøyemidler, altså flytende oppløsnings-

midler, under trykk stående flytendegjorte gasser og/eller faste bærestoffer, eventuelt under anvendelse av overflateaktive midler, altså emulgeringsmidler og/eller dispergeringsmidler og/eller skumfrembringende midler. I tilfellet anvendelse av vann som drøyemiddel kan det f.eks. også anvendes organiske oppløsningsmidler som hjelpeoppløsningsmiddel. Som flytende oppløsningsmiddel kommer det i det vesentlige på tale: Aromater som xylen, toluen, benzen eller alkylnaftaliner, klorerte aromater eller klorerte alifatiske hydrokarboner som klorbenzener, kloretylenner eller metylenklorid, alifatiske hydrokarboner som cykloheksan eller parafiner, f.eks. jordoljefraksjoner, alkoholer som butanol eller glykol samt deres etere og estere, ketoner som aceton, metyletylketon, metylisobutylketon og cykloheksanon, sterkt polare oppløsningsmidler som dimetylformamid og dimetylsulfoksyd samt vann; med flytendegjorte gassformede drøyemidler eller bærestoffer er det ment slike væsker som er gassformet ved normaltemperatur og under normaltrykk, f.eks. aerosoldrivingasser som halogenhydrokarboner, f.eks. freon; som faste bærestoffer: naturlig steinmel som kaoliner, leirjord, talkum, kritt, kvarts, attapulgit, montmorillonit og diatomenjord og syntetisk steinmel som høydispers kiselsyre, aluminiumoksyd og silikater; som emulgerings- og/eller skumfrembringende midler: ikke ionogene og anioniske emulgatorer som polyoksyetylen-fettsyre-estere, polyoksyetylenfettalkohol-etere, f.eks. alkylaryl-polyglykoleter, alkylsulfonater, alkylsulfater, arylsulfonater samt eggehvitelydrolysater; som dispergeringsmidler: f.eks. ligning, sulfitavlut og metylcellulose. De virksomme stoffer ifølge oppfinnelsen kan foreligge i formuleringen i blanding med andre kjente virksomme stoffer.

Formuleringene inneholder vanligvis mellom 0,1 og 95 vekt% virksomt stoff, fortrinnsvis mellom 0,5 og 90%.

De virksomme stoffer kan anvendes som sådanne i form av deres formuleringer eller i de herav tilberedte anvendelsesformer, som bruksferdige oppløsninger, emulsjoner, skum, suspensjoner, pulvere, pasta, oppløselige pulvere, forstøvningmidler og granulater. Anvendelsen foregår på vanlig måte, f.eks. ved sprøyting, vanning, fortåkning, forstøvning, strøing, røking, gassbehandling, helling, beising eller inkrusterings.

De virksomme stoffkonsentrasjoner i de anvendelsesferdige tilberedninger kan varieres innen store områder. Vanligvis ligger de mellom 0,0001 og 10%, fortrinnsvis mellom 0,01 og 1%.

De virksomme stoffer kan også med godt resultat anvendes i Ultra-Low-Volume-fremgangsmåten (ULV), hvor det er mulig å utbringe formuleringer inntil 95% eller sågar det 100%-ige virksomme stoff alene.

Eksempel A.

Plutella-prøve.

Oppløsningsmiddel: 3 vektdeler dimetylformamid.

Emulgator : 1 vektdel alkylarylpolyglykoleter.

For fremstilling av en egnet virksom stofftilberedning sammenblander man 1 vektdel virksomt stoff med den angitte oppløsningsmiddelmengde og den angitte emulgatormengde og fortynner konsentratet med vann til den ønskede konsentrasjon.

Med den virksomme stofftilberedning sprøyter man kålblader duggfuktige (*Brassica oleracea*) og befenger dem med larver av kålkakelakk (*Plutella maculipennis*).

Etter de angitte tider bestemmes utryddelsen i %. Herved betyr 100% at alle larver ble utryddet; 0% betyr at ingen larver ble utryddet.

Virksomme stoffer, virksomme stoffkonsentrasjoner, vurderingstider og resultater fremgår av følgende tabell 1.

149383

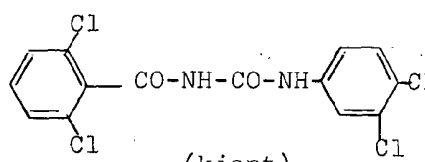
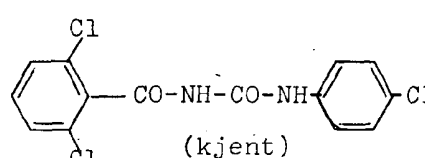
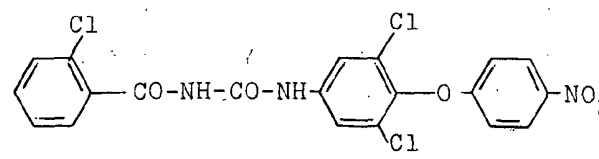
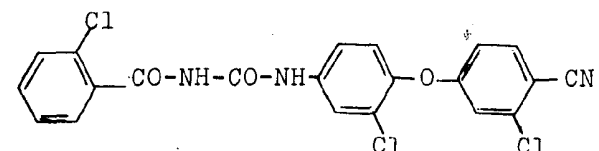
8

Tabell 1.

Plutella-prøve.

Virksomme stoffer

 Virksomme stoff- Utrydnings-
 konsentrasjoner grad i %
 i % etter 8
 dager

 (kjent)	0,1	100
	0,01	100
	0,001	15
 (kjent)	0,1	65
	0,01	0
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100

Eksempel B.

Prøve med parasitterende fluelarver.

Oppløsningsmidler: 35 vektdeler etylenpolyglykolmonometyleter.

35 vektdeler nonylfenolpolyglykoleter.

For fremstilling av en egnet virksom stofftilberedning sammenblander man 30 vektdeler av det angjeldende aktive stoff med den angitte oppløsningsmiddelmengde som inneholder overnevnte emulgatormengde og fortynner det således dannede konsentrat med vann til den ønskede konsentrasjon.

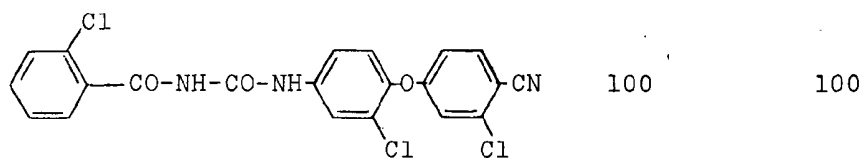
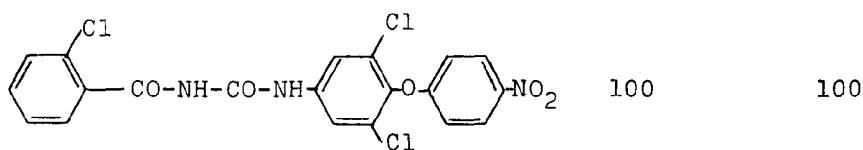
Ca. 20 fluelarver (*Lucilia cuprina*) bringes i et lite prøverør som inneholder ca. 2 cm³ hestemusculatur. På dette hestekjøtt bringes 0,5 ml av den virksomme tilberedning. Etter 24 timer bestemmes utrydningsgraden i %. Herved betyr 100% at alle, og 0% at ingen larver ble utryddet.

Virksomme stoffer, virksomme stoffkonsentrasjoner og resultater fremgår av følgende tabell 2:

Tabell 2.

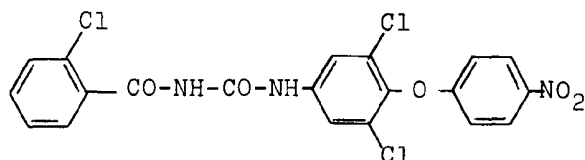
Prøve med parasitterende fluelarver.

Virksomt stoff	Virksom stoff-konsentrasjon i ppm	Utrydningsgrad i % Lucilia cuprina res.
----------------	-----------------------------------	--



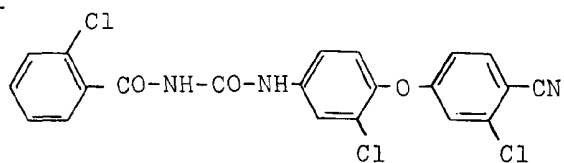
Fremstillingseksempler:

Eksempel 1.



Til 9 g (0,03 mol) 3,5-diklor-4-(4'-nitrofenoksy)-anilin i 150 cm³ toluen drypper man ved 80°C en oppløsning av 5,5 g (0,03 mol) 2-klorbenzoylisocyanat i 50 cm³ toluen. Blandingen omrøres 1 time ved 80°C og etter avkjøling frasuger utfelt produkt som først vaskes med toluen og deretter med petrol-eter. Etter tørkning får man 10 g (69% av det teoretiske) av analyserent 4-nitro-2',6'-diklor-4'-N-(N'-(o-klorbenzoyl))-ureido-7-difenyleter med smeltepunkt på 184°C.

Eksempel 2.



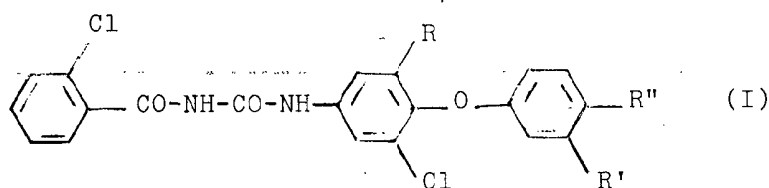
Til en oppløsning av 10,2 g (0,04 mol) 3-klor-4-(3'-klor-4'-cyano-fenoksy)-anilin i 100 cm³ toluen drypper man

ved 80°C en oppløsning av 7,3 g (0,04 mol) 2-klorbenzoyliso-
cyanat i 50 cm³ toluen. Blandingen omrøres 1 time ved 80°C
og stoffet som utskiller seg blir etter avkjøling frasuget
fra reaksjonsblandingen ved 20°C, vasket med toluen og petrol-
eter og etter tørking får man 12 g (65% av det teoretiske)
3-klor-4-cyano-2'-klor-4'-[N-(N'-o-klorbenzoyl))-ureido]-
difenyleter med smeltepunkt på 209°C.

Stoffene kan også fåes av de tilsvarende 4-
isocyanato-difenyletere ved omsetning med 2-klorbenzamid.

P a t e n t k r a v

1. Benzoylureidodifenyletere for anvendelse som
insekticider, k a r a k t e r i s e r t v e d formel I



hvor

R og R' er forskjellige og betyr hydrogen
eller klor og

R'' betyr nitro eller cyan.

2. Insekticid middel, k a r a k t e r i s e r t
v e d et innhold av minst en benzoylureidodifenyleter
ifølge formel (I) i krav 1.