(19) DANMARK

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **156426 B**

PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: **4893/77**

(22) Indleveringsdag: **03 nov 1977**

(41) Alm. tilgængelig: **23 jun 1978**

(44) Fremlagt: **21 aug 1989**

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: **22 dec 1976 DE 2658074** **30 mar 1977 DE 2714042**

(51) Int.Cl.[4] **C 07 C 69/743**
A 01 N 53/00

(71) Ansøger: ***BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; 5090 Leverkusen, DE**

(72) Opfinder: **Klaus *Naumann; DE, Wolfgang *Behrenz; DE, Ingeborg *Hammann; DE, Erich *Klauke; DE, Albrecht *Marhold; DE**

(74) Fuldmægtig: **Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.**

(54) Insekticide og acaricide cyclopropancarboxylsyreestere af halogenerede benzylalkoholer, insekticide og acaricide midler indeholdende disse forbindelser, og fremgangsmåde til bekæmpelse af insekter og acarider

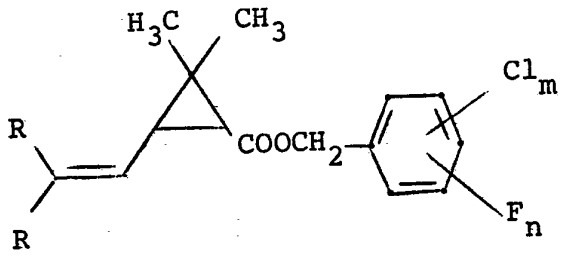
(56) Fremdragne publikationer

FR off.g.skrift nr. 2290415
GB off.g.skrift nr. 1413491
US pat. nr. 2258011
JP pat. nr. 50-3370

Den foreliggende opfindelse angår hidtil ukendte insekticide og acaricide cyclopropancarboxylsyreestere af halogenerede benzylalkoholer, insekticider og acaricider indeholdende disse forbindelser og en fremgangsmåde til bekæmpelse af insekter og acarider.

Det er allerede kendt, at estere af 2,2-dimethyl-3-(β,β-dichlorvinyl)-cyclopropancarboxylsyre med polychlorerede benzylalkoholer (jf FR patentskrift nr. 2.290.415) og 2,2-dimethyl-3-(2-methylbuten-1-yl)-cyclopropancarboxylsyre-pentafluorbenzylester (jf. DE offentliggørelsesskrift nr. 1.542.985) har insekticide og acaricide egenskaber. Disse stoffers virkninger er med hensyn til deres virkningshastighed, -højde og -varighed ikke altid tilfredsstillende.

Opfindelsen angår hidtil ukendte insekticide og acaricide cyclopropancarboxylsyreestere af halogenerede benzylalkoholer med den almene formel I



(I)

hvori R betyder fluor, chlor eller brom, m betyder et helt tal på 0-5, og n betyder et helt tal på 0-5, under den forudsætning, at m og n ikke samtidig kan være 0, undtagen forbindelser, hvori R betyder chlor, og n betyder 0.

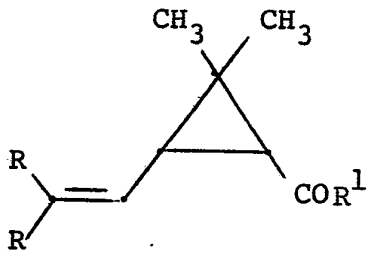
Opfindelsen angår desuden insekticide og acaricide midler, der er ejendommelige ved, at de indeholder mindst én cyclopropancarboxylsyreester med den almene formel I.

Opfindelsen angår endvidere en fremgangsmåde til bekæmpelse af insekter og acarider, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at man lader cyclopropancarboxylsyreestere med den almene formel I indvirke på insekter eller acarider

og/eller deres omgivelser.

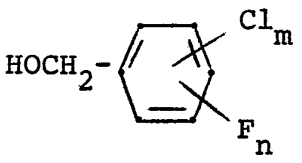
Forbindelserne med den almene formel I kan fremstilles ved, at man

a) eventuelt i nærværelse af et indifferent fortyndingsmiddel omsætter en forbindelse med den almene formel II



(II)

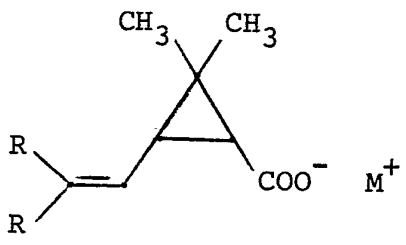
hvori R har den ovenfor angivne betydning, R^1 betyder halogen, OH eller C_{1-4}-alkoxy, med en forbindelse med den almene formel III



(III)

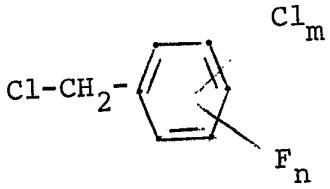
hvori m og n har de ovenfor angivne betydninger, ved temperaturer mellem 20° og 120°C, eller

b) i et polært opløsningsmiddel ved temperaturer mellem 20° og 100°C omsætter et salt med den almene formel IV



(IV)

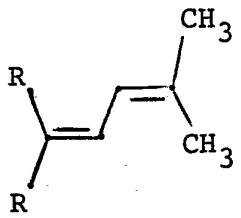
hvori R har ovennævnte betydning, og M^+ betyder en alkalimetal- eller jordalkalimetalkation, eller også en primær, sekundær eller tertiær ammoniumion, med en forbindelse med den almene formel V



(V)

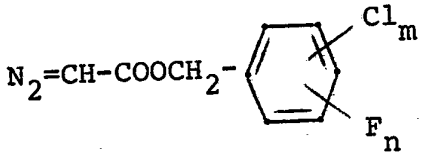
hvori m og n har ovennævnte betydning, eller ved at man

c) ved temperaturer mellem 50° og 120°C i nærværelse af kobber eller kobberforbindelser omsætter en forbindelse med formlen VI



(VI)

hvori R har ovennævnte betydning, med en forbindelse med formlen VII



(VII)

hvori m og n har ovennævnte betydninger.

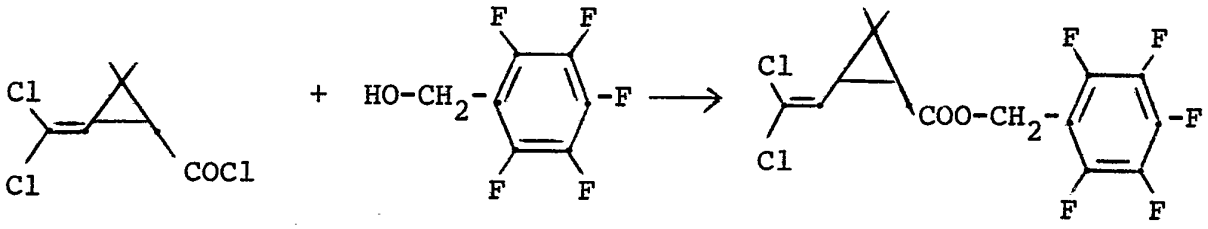
Det har overraskende vist sig, at forbindelserne ifølge opfindelsen har en stærkere og hurtigere indtrædende insekticid og akaricid virkning end de ovennævnte kendte forbindelser. Forbindelserne ifølge opfindelsen udgør således et værdifuldt teknisk fremskridt.

De her omhandlede forbindelser er alment definerede ved formlen I. I formlen er R ens eller forskellige og betyder fluor, chlor eller brom, fortrinsvis chlor eller brom, m betyder fortrinsvis et helt tal på 2-4, og n betyder fortrinsvis et helt tal på 3-5.

Forbindelserne forekommer i forskellige stereoisomere former. Substituenterne i cyclopropanringen kan stå cis eller trans i forhold til hinanden. Carbonatomerne C_1 og C_3 kan henholdsvis have R- og/eller S-konfiguration og således føre til optisk aktive eller racemiske cis- og/eller trans-isomere.

De nævnte estere omfatter både de racemiske og de optisk aktive, samt de cis- og/eller trans-isomere.

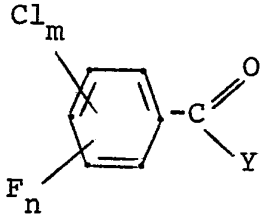
Anvendes der som forbindelse med formlen II 2,2-dimethyl-3-dichlorvinylcyclopropancarboxylsyrechlorid og som benzylalkohol med formlen III pentafluorbenzylalkohol kan reaktionsforløbet ved fremgangsmådevariant a) gengives ved følgende reaktionsskema:



Forbindelserne med den almene formel II er kendte, jf. DE offentliggørelsesskrift nr. 2.439.177.

Alkoholerne med den almene formel III er delvis kendte, jf. J. Chem. Soc. C, 1967, 293, J. Chem. Soc., 1962, 3227, J. Chem. Soc. 1961, 808, J. Chem. Soc., 1959, 166 og J. med. Chem. 11, 814 (1968).

Hidtil ukendte alkoholer med formlen III kan fremstilles ifølge kendte metoder, f.eks. ved reduktion af de tilsvarende carbonylforbindelser med den almene formel VIII



(VIII)

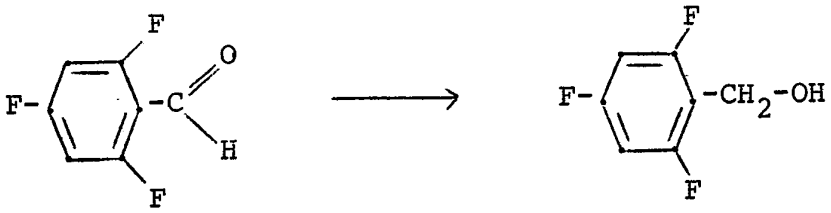
hvori m og n har ovennævnte betydning, og Y betyder hydroxy, alkoxy, chlor, fluor eller hydrogen, med komplekse metalhydrider.

Ved anvendelse af et overskud af $LiAlH_4$ kan der derved samtidigt ligeledes reduktivt fjernes et eller to fluoratomer fra kernen.

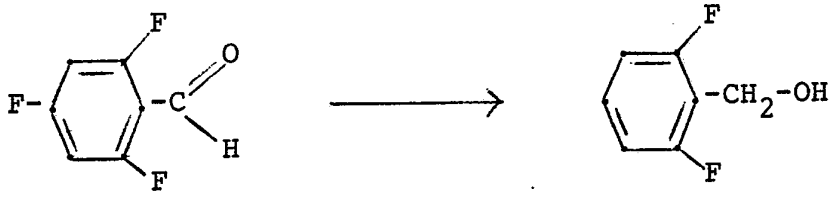
De til reduktionen nødvendige carbonylforbindelser med formlen VIII er delvis kendte. Nye forbindelser kan fremstilles på kendt måde, jf. Synthesis 1976, side 652.

Reduktionen af aldehyderne eller syrehalogeniderne med formlen VIII kan ved anvendelse af 2,4,6-trifluorbenzaldehyd gengives ved følgende formelskema:

1)



2)



Skema 1) viser reduktionen af carbonylfunktionen, der gennemføres med metalhydrider, såsom $NaBH_4$ og $LiAlH_4$. Reduktionen gennemføres i nærværelse af indifferente, organiske fortyndingsmidler ved temperaturer på 0-100°C.

Som fortyndingsmiddel egner sig ved gennemførelsen af reduktionen med $NaBH_4$ foruden indifferente, organiske fortyndingsmidler, såsom ethere (f.eks. diethylether, dioxan og THF), alkoholer (ethyl- og methylalkohol) og disses blandinger med vand, også vand.

Som fortyndingsmidler egner sig ved gennemførelsen af reduktionen med andre komplekse metalhydrider, såsom $LiAlH_4$,

aprotiske, indifferente, organiske fortyndingsmidler, såsom ethere (f.eks. diethylether, dioxan og THF).

Forbindelserne med den almene formel VIII, der skal reduceres, opløses i et af de nævnte fortyndingsmidler, og reduktionsmidlet tilsættes. Man kan dog også ved lav temperatur (-30°C- -50°C) i et opløsningsmiddel blande forbindelserne, der skal reduceres, med reduktionsmidlet, og ved langsom temperaturstigning (eventuelt op til 50-60°C) indlede og gennemføre reduktionen.

Omsætningen gennemføres sædvanligvis ved normalt tryk.

Oparbejdningen gennemføres eventuelt ved, at man til reaktionsblandingen sætter en vandmængde, der svarer til det anvendte reduktionsmiddel, hvorefter den organiske fase destilleres.

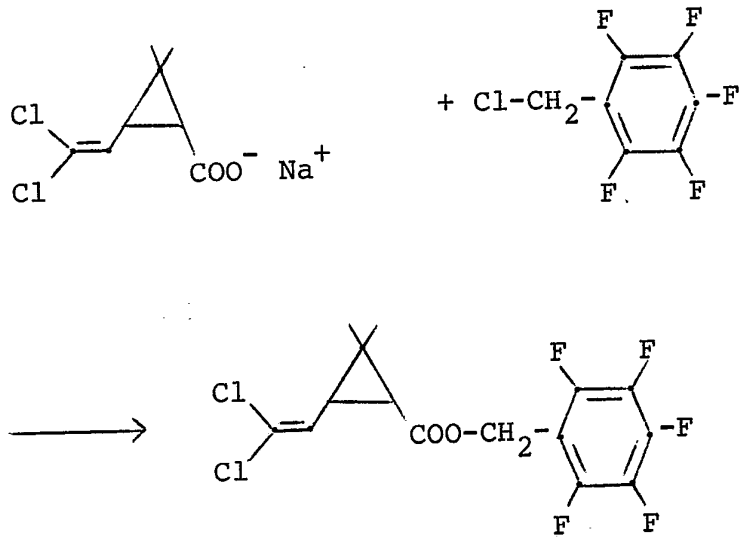
Ved anvendelse af $LiAlH_4$ må der, når kun carbonylfunktionen skal reduceres, kun anvendes den dertil nødvendige støkiometriske mængde $LiAlH_4$. Ved anvendelse af svagere reducerende metalhydrider som reduktionsmiddel er et overskud af metalhydrid uden betydning for reaktionsforløbet.

Skema 2) viser reduktionen af carbonylfunktionen under samtidig reduktiv fjernelse af en fluorsubstituent i p-stillingen i kernen. Til denne omsætning er det nødvendigt at anvende $LialH_4$ som reduktionsmiddel. Dertil behøves der foruden den til reduktionen af carbonylfunktionen nødvendige mængde et reduktionsækvivalent $LiAlH_4$ for hver fluor-substituent, der skal fjernes.

Det har vist sig, at ethere, især THF, er særligt egnede som fortyndingsmidler.

Reduktionen med $LiAlH_4$ gennemføres ved temperaturer mellem 20° og 100°C, fortrinsvis mellem 50° og 70°C. Gennemførelsen af omsætningen og oparbejdningen sker på den ovenfor beskrevne måde.

Anvendes der som salt med den almene formel IV natrium-2,2-dimethyl-3-dichlorvinylcyclopropan-1-carbonat og som benzylchlorid med den almene formel V pentafluorbenzylchlorid, kan reaktionsforløbet ved fremgangsmådevariant b) gengives ved følgende reaktionsskema:



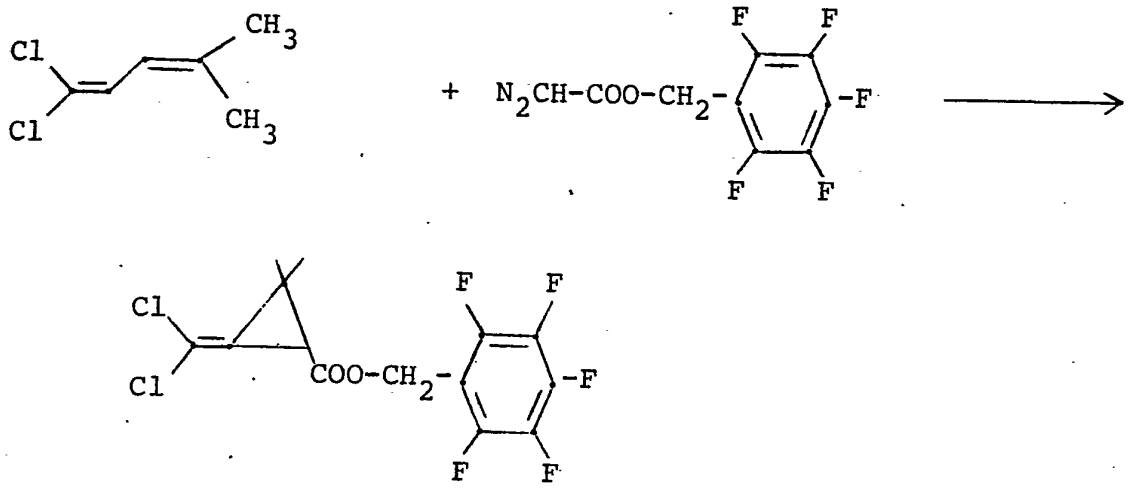
De til gennemførelsen af fremgangsmådevariant b) som udgangsstoffer anvendte salte med formlen IV er kendte, jf. DE-offentliggørelsesskrift nr. 2.436.178. De som reaktionspartnere anvendte benzylhalogenider med formlen V er delvis kendte, jf. J. Chem. Soc. 1962, 3277.

Benzylchloriderne med den almene formel V kan fremstilles på i og for sig kendt måde ved halogenering af de tilsvarende toluener eller ved omsætning af de tilsvarende benzylalkoholer med formlen III med chloreringsmidler, såsom $SOCl_2$. Som eksempel på disse benzylchlorider kan der nævnes pentafluorbenzylchlorid.

Fremgangsmåden ifølge b) gennemføres i polære, organiske fortyndingsmidler, såsom ketoner (f.eks. acetone), nitriler (f.eks. acetonitril), syreamider (f.eks. dimethylformamid, hexamethylphosphorsyretriamid) eller disses blandinger med vand. Der arbejdes ved temperaturer mellem 20° og 100°C.

Der arbejdes i nærværelse eller fraværelse af egnede katalysatorer. Sådanne katalysatorer er peralkylerede polyaminer, f.eks. tetramethyl-ethylendiamin. Reaktionen gennemføres som beskrevet i Synthesis 1975, side 805.

Anvendes der som forbindelse med den almene formel VI 1,1-dichlor-4-methyl-pentadien-1,3 og som forbindelse med formlen VII diazoeddikesyrepentafluorbenzylester, kan reaktionsforløbet ved fremgangsmådevariant c) gengives ved følgende reaktionsskema:



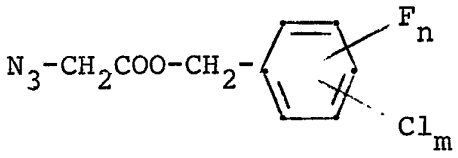
De som udgangsforbindelser ved fremgangsmådevariant c) anvendelige forbindelser med den almene formel VI er kendte, jf. Coll. Czech. Chem. Comm. 24, 2230 (1959).

Forbindelserne med den almene formel VII er nye. De kan fremstilles på i og for sig kendt måde, ved at man omdanner benzylalkoholerne med den almene formel III til deres tilsvarende diazoeddikesyreestere. Dette sker ved, at man på i og for sig kendt måde diazoterer hydrochloriderne af de tilsvarende glycinestere med natriumnitrit, jf. DE offentliggørelsesskrift nr. 2.400.188.

De dertil anvendte glycinestere kan fremstilles ved, at man på i og for sig kendt måde (jf. J. Am. Chem. Soc. 91, 1135 (1969)) omsætter glycin med benzylalkoholer med

den almene formel III i nærværelse af vandfri syrer, fortrinsvis hydrogenchlorid, og isolerer glycinestersaltene ved udfældning med ether eller et opløsningsmiddel, i hvilket produkterne ikker er opløselige, men hvor udgangsstofferne er.

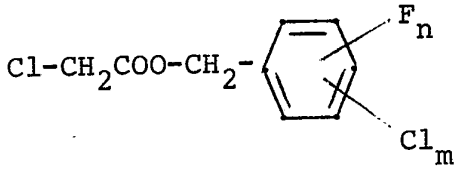
Glycinesterne kan også fremstilles ved reduktion af azidoeddikesyreestere med den almene formel IX



(IX)

hvori m og n har ovennævnte betydninger, med katalytisk aktiveret hydrogen eller et andet reduktionsmiddel, som det er kendt fra Ann. 498, side 50 (1932) og Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, bind XI/2, side 354.

Azidoesterne med formlen IX fremstilles på i og for sig kendt måde ved omsætning af natriumazid med chloreddikesyreestere med den almene formel X



(X)

hvori n og m har de ovenfor angivne betydninger, i et polært, organisk opløsningsmiddel, jf. Soc. 93, side 669, (1908).

Olefinet med formlen VI anvendes sædvanligvis i mindst dobbelt, fortrinsvis 10-20-dobbelt overskud.

Omsætningen til forbindelserne med formlen I ifølge opfindelsen gennemføres ved, at man dråbevis sætter forbindelserne med formlen VII hensigtsmæssigt som blanding med

et olefin med formlen VI ved temperaturer mellem 50° og 150°C til en suspension af kobber eller forbindelser deraf (eller andre tungmetalforbindelser) og olefinet med formlen VI. Reaktionens begyndelse indiceres ved fraspaltning af nitrogen. Produkterne fås ved destillativ adskillelse. Det derved fremkomne i overskud anvendte olefin kan i et kontinuerligt reaktionsforløb sammen med de hidtil ukendte diazoestere atter føres tilbage til reaktionszonen.

Forbindelserne med formlen I egner sig ved god planteforenelighed og gunstig varmblodstoksicitet til bekæmpelse af skadedyr, især insekter og spindlere, der forekommer inden for landbrug, skovbrug, forråds- og materialebeskyttelse samt inden for hygiejnesektoren. De er virksomme mod normalt sensible og resistente arter samt mod alle eller enkelte udviklingsstadier. Til ovennævnte skadedyr hører:

Fra ordenen Isopoda, f.eks. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare og Porcellio scaber.

Fra ordenen Diplopoda, f.eks. Blaniulus guttulatus.

Fra ordenen Chilopoda, f.eks. Geophilus carpophagus og Scutigera spec.

Fra ordenen Symphyla, f.eks. Scutigerella immaculata.

Fra ordenen Thysanura, f.eks. Lepisma saccharina.

Fra ordenen Collembola, f.eks. Onychiurus armatus.

Fra ordenen Orthoptera, f.eks. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica, Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus differentialis og Schistocerca gregaria.

Fra ordenen Dermaptera, f.eks. Forficula auricularia.

Fra ordenen Isoptera, f.eks. Reticulitermes spp..

Fra ordenen Anoplura, f.eks. Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp. og Linognathus spp..

Fra ordenen Mallophaga, f.eks. Trichodectes spp. og Damalinea spp..

Fra ordenen Thysanoptera, f.eks. Hercinothrips femoralis og Thrips tabaci.

Fra ordenen Heteroptera, f.eks. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus og Triatoma spp.

Fra ordenen Homoptera, f.eks. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Doralis fabae, Doralis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephottix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp. og Psylla spp..

Fra ordenen Lepidoptera, f.eks. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocelletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Laphygma exigua, Mamestra brassicae, Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera spp., Trichoplusie ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima og Tortrix viridana.

Fra ordenen Coleoptera, f.eks. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajalus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus

spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes Spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis og Costelytra zealandica.

Fra ordenen Hymenoptera, f.eks. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis og Vespa spp..

Fra ordenen Diptera, f.eks. Aëdes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hypobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae og Tipula paludosa.

Fra ordenen Siphonaptera, f.eks. Xenopsylla cheopis og Ceratophyllus spp..

Fra ordenen Arachnida, f.eks. Scorpio maurus og Lactrodectus mactans.

Fra ordenen Acarina, f.eks. Acarus sire, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp. og Tetranychus spp..

Forbindelserne ifølge opfindelsen anvendes i gængse præparater, såsom opløsninger, emulsioner, sprøjtepulvere, suspensioner, pulvere, forstøvningsmidler, skum, pastaer, opløselige pulvere, granulater, aerosoler, suspensions-emulsionskoncentrater, såsædspuddere, naturlige og syntetiske stoffer, der er imprægnerede med aktivt stof, finindkapslinger i polymere stoffer og i overtræksmasser til såsæd,

endvidere præparater med tændsatser, såsom rygepatroner, -dåser, -spiraler o.lign. samt ULV-kold- og varmtågepræparater.

Disse præparater fremstilles på kendt måde, f.eks. ved sammenblanding af de aktive forbindelser med strækkemidler, altså flydende opløsningsmidler, under tryk stående flydende gasser og/eller faste bærestoffer, eventuelt under anvendelse af overfladeaktive midler, altså emulgeringsmidler og/eller dispergeringsmidler og/eller skumfremkaldende midler. Når der anvendes vand som strækkemiddel, kan der f.eks. også anvendes organiske opløsningsmidler som hjælpeopløsningsmiddel. Som flydende opløsningsmidler kan der hovedsagelig anvendes: aromater, såsom xylen og toluen, eller alkylnaphthalener, chlorerede aromater eller chlorerede aliphatiske carbonhydrider, såsom chlorbenzener, chlorethylener eller methylenchlorid, aliphatiske carbonhydrider, såsom cyclohexan eller paraffiner, f.eks. jordoliefraktioner, alkoholer, såsom butanol eller glycol samt disses ethere og estere, ketoner, såsom acetone, methylethylketon, methylisobutylketon eller cyclohexanon, stærkt polære opløsningsmidler, såsom dimethylformamid og dimethylsulfoxid, samt vand. Med flydende gasformige strækkemidler eller bærestoffer menes sådanne væsker, der ved normal temperatur og under normalt tryk er gasformige, f.eks. aerosol-drivgasser, såsom carbonhydridhalogenider, samt butan, propan, nitrogen og carbondioxid. Som faste bærestoffer kan der anvendes naturligt stenmel, såsom kaoliner, lerjord, talkum, kridt, kvarts, attapulgit, montmorillonit eller diatoméjord, og syntetisk stenmel, såsom højdispers kiselsyre, aluminiumoxid og silikater. Som faste bærestoffer for granulater kan der anvendes brudte og fraktionerede, naturlige sten, såsom calcit, marmor, pimpsten, sepiolith og dolomit, samt syntetiske granulater af uorganisk og organisk mel, samt granulater af organisk materiale, såsom savsmuld, kokosnøddeskaller, majskolber og tobaksstængler. Som emulgerings- og/eller skumfremkaldende midler kan der anvendes ikke-ionogene og anioniske

emulgatorer, såsom polyoxyethylen-fedtsyre-estere, polyoxyethylen-fedtalkoholethere, f.eks. alkylaryl-polyglycol-ethere, alkylsulfonater, alkylsulfater, arylsulfonater samt æggehvidehydrolysater. Som dispergeringsmidler kan der f.eks. anvendes lignin, sulfitlud og methylcellulose.

I præparaterne kan der anvendes adhæsionsmidler, såsom carboxymethylcellulose, naturlige og syntetiske pulverformige, kornede eller latexformige polymere, såsom gummiarabicum, polyvinylalkohol og polyvinylacetat.

Der kan anvendes farvestoffer, såsom uorganiske pigmenter, f.eks. jernoxid, titanoxid og ferrocyanblåt, og organiske farvestoffer, såsom alizarin-, azo-metalphthalocyaninfarvestoffer og spornæringsstoffer, såsom salte af jern, mangan, bor, kobber, cobalt, molybden og zink.

Præparaterne indeholder sædvanligvis mellem 0,1 og 95 vægt-% aktiv forbindelse, fortrinsvis mellem 0,5 og 90 vægt-%.

Anvendelsen af de aktive forbindelser ifølge opfindelsen sker i form af i handelen gængse præparater og/eller de ud fra disse præparater fremstillede anvendelsesformer.

Indholdet af aktiv forbindelse i de anvendelsesformer, der er fremstillet ud fra de i handelen gængse præparater, kan varieres inden for vide grænser. Koncentrationen af aktiv forbindelse i anvendelsesformerne kan ligge på 0,0000001-100 vægt-% aktiv forbindelse, fortrinsvis mellem 0,01 og 10 vægt-%.

Anvendelsen sker på en til anvendelsesformerne tilpasset gængs måde.

Ved anvendelse mod hygiejne- og forrådsskadedyr udmærker de aktive forbindelser sig ved en fremragende residualvirkning på træ og ler samt ved en god alkalistabilitet på kalkede underlag.

Eksempel A

Aerosol-forsøg

Forsøgsdyr: Musca domestica (phosphorsyreester-resistent)

Opløsningsmiddel: acetone

Til fremstilling af et hensigtsmæssigt præparat opløses de aktive stoffer i den ønskede mængde i acetone.

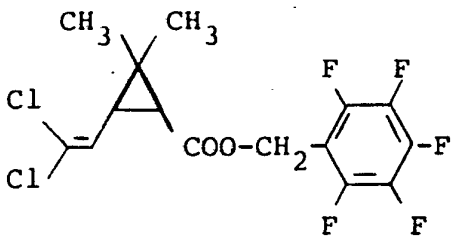
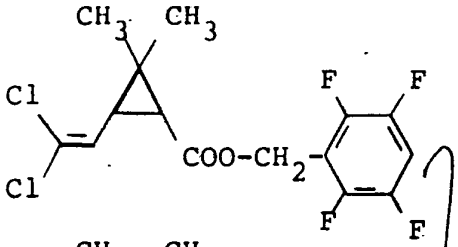
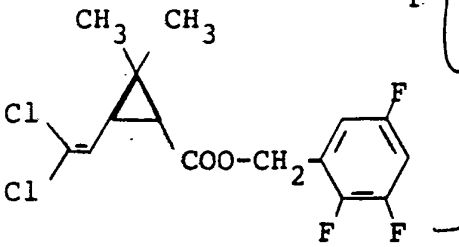
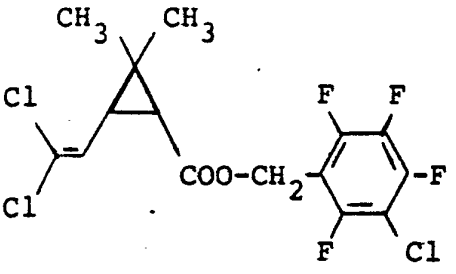
Midt i en gastæt glasbeholder på 1 m^3 hænges et trådbur, hvori der befinder sig 25 forsøgsdyr. Efter at beholderen atter er lukket, forstøver man deri 2 ml præparat af aktivt stof. Forsøgsdyrenes tilstand kontrolleres til stadighed udefra gennem glasvæggene, og man bestemmer den tid, der er nødvendig for en 100%'s udryddelse af dyrene.

Aktive stoffer, anvendte mængder aktivt stof og tidsrum, efter hvilke der foreligger en 100%'s udryddelse, fremgår af nedenstående tabel I. I denne og de følgende tabeller er der anvendt følgende forkortelser for tidsangivelser: ' = min., h = timer.

Tabel I

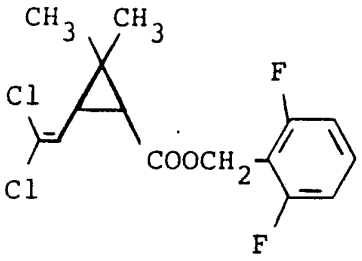
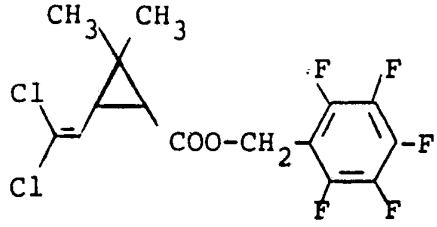
Aerosol-forsøg

(Musca domestica, resistent)

Aktivt stof	Anvendt mængde aktivt stof i 2 ml acetone/ m^3 i mg	LT_{100}
	1	55'
 +  1:1	15	55'
	5	25'

Tabel I (fortsat)

Aerosol-forsøg
(Musca domestica, resistent)

Aktivt stof	Anvendt mængde aktivt stof i 2 ml acetone/ m^3 i mg	LT_{100}
	15	60'=47%
	1	36'

(±) trans-isomere

Eksempel B

Laphygma-forsøg

Opløsningsmiddel: 3 vægtdele dimethylformamid

Emulgator: 1 vægtdel alkylarylpolyglycolether

Til fremstilling af et hensigtsmæssigt præparat af aktivt stof blandes 1 vægtdel aktivt stof med den angivne mængde opløsningsmiddel og den angivne mængde emulgator, og koncentratet fortyndes med vand til den ønskede koncentration.

Med præparatet af aktivt stof sprøjter man bomuldsblade (Gossypium hirsutum) dugvåde, hvorpå man anbringer larver af Laphygma exigua på bladene.

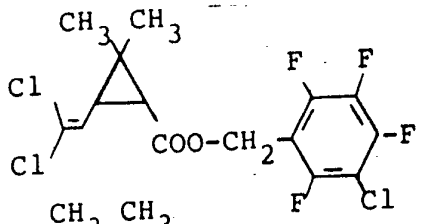
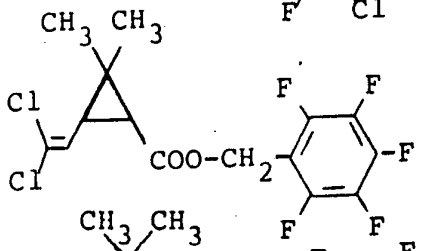
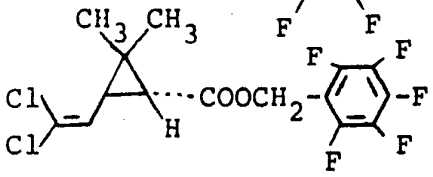
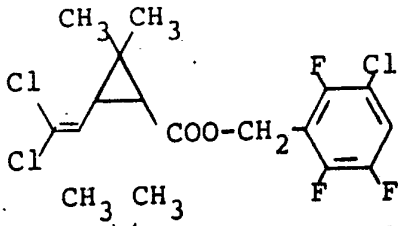
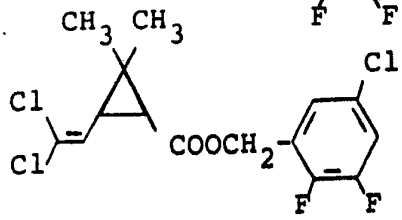
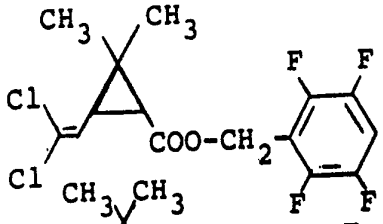
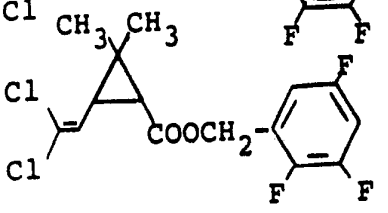
Efter de angivne tidsrum bestemmes udrydelsen i %. Derved betyder 100%, at alle larver er udryddet, og 0% betyder, at ingen larver er udryddet.

Aktive stoffer, koncentrationer af aktivt stof, bedømmelsestidspunkter og resultater fremgår af nedenstående tabel:

Tabel II

(planteskadelige insekter)

Laphygma-forsøg

Aktivt stof		Koncentration af aktivt stof i %	Udryddelsesgrad i % efter 3 dage
		0,1	100
		0,01	100
		0,1	100
		0,01	100
		0,1	100
		0,01	100
		0,1	100
		0,01	100
	1:1	0,001	90
		0,1	100
		0,01	100
	1:1	0,001	100

Eksempel C.

LT_{100}-forsøg for Diptera

Forsøgsdyr: Aëdes aegypti
Opløsningsmiddel: acetone

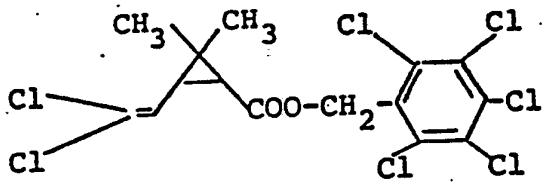
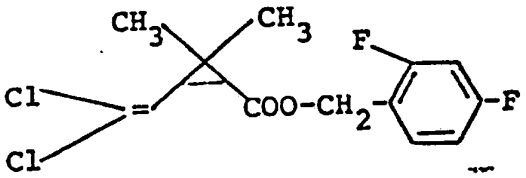
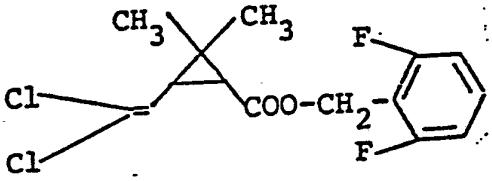
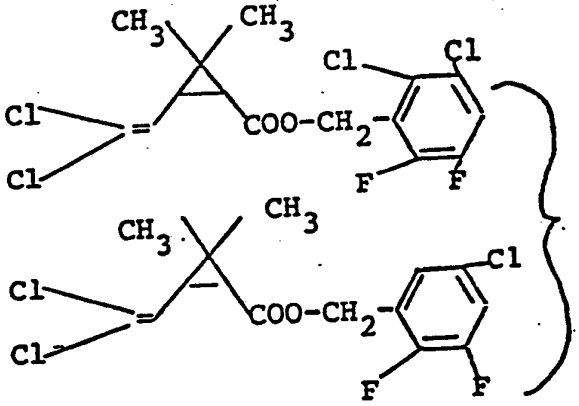
2 Vægtdele aktivt stof optages i 1000 volumendele opløsningsmiddel. Den således fremkomne opløsning fortyndes med yderligere opløsningsmiddel til de ønskede ringere koncentrationer.

2,5 ml opløsning af aktivt stof pipetteres i en petriskål. På bunden af petriskålen befinder der sig et filtrerpapir med en diameter på ca. 9,5 cm. Petriskålen står åben, indtil opløsningsmidlet er fuldstændig fordampet. Afhængigt af koncentrationen af opløsningen af aktivt stof er mængden af aktivt stof pr. m^2 filtrerpapir forskelligt stor. Dernæst anbringes forsøgsdyrene i petriskålen, der dækkes med et glaslåg.

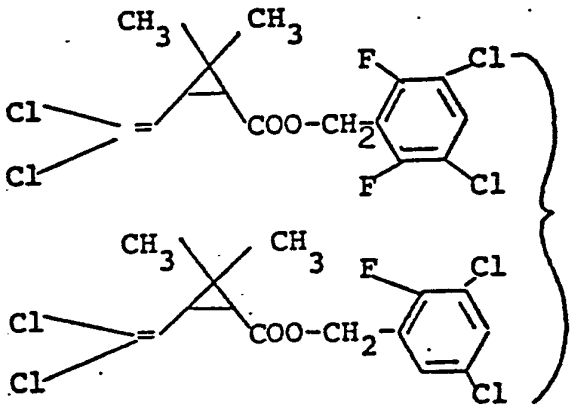
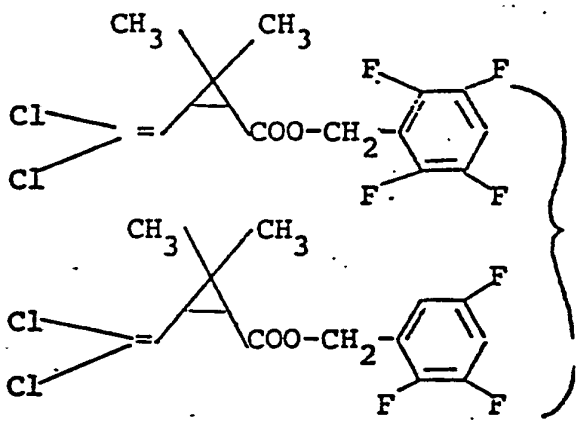
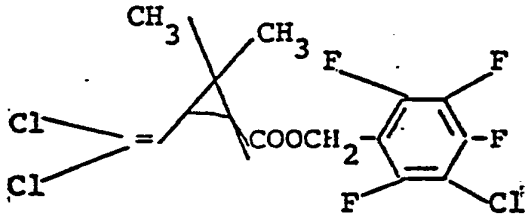
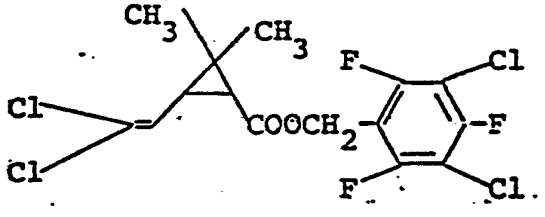
Forsøgsdyrenes tilstand kontrolleres løbende. Man bestemmer den tid, der er nødvendig til en 100%'s knock-down-effekt.

Ved dette forsøg udviser f.eks. følgende forbindelser ifølge opfindelsen en overlegen virkning i forhold til kendt teknik:

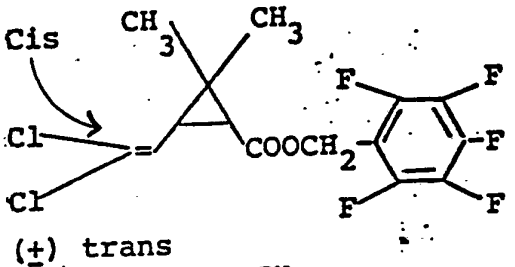
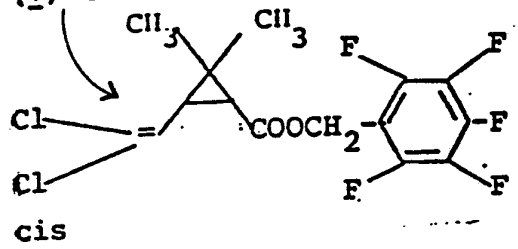
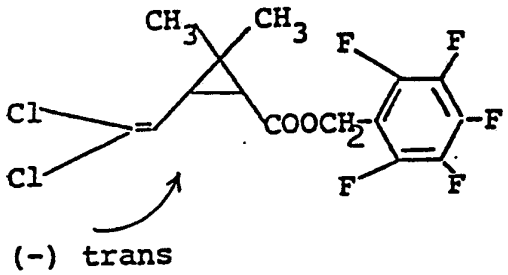
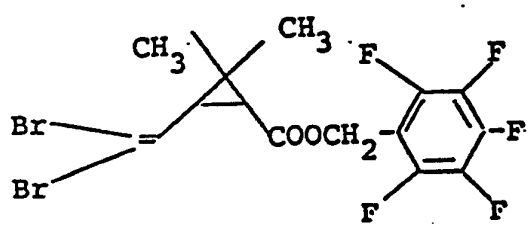
Tabel III

Aktivt stof	Koncentration af aktivt stof i % i opløsningen	LT_{100}
(kendt fra FR 22 90 415) 	0,002	3^h=80%
ifølge opfindelsen: 	0,0002	120'
	0,0002	120'
	1:1 0,002	120'

Tabel III (fortsat)

Aktivt stof	Koncentration af aktivt stof i % i opløsningen		LT_{100}
	40:60	0,002	120'
	1:1	0,0002	120'
		0,00002	180'
		0,00002	120'

Tabel III (fortsat)

Aktivt stof	Koncentration af aktivt stof i % i opløsningen	LT_{100}
 Cis (±) trans	0,00002	180'
 cis	0,00002	180'
 (-) trans	0,000002	60'
	0,0002	180'

Eksempel D

Myggelarve-forsøg.

Forsøgsdyr:	Aedes aegypti
Opløsningsmiddel:	99 vægtdele acetone
Emulgator:	1 vægtdel benzylhydroxydiphenyl-polyglycol

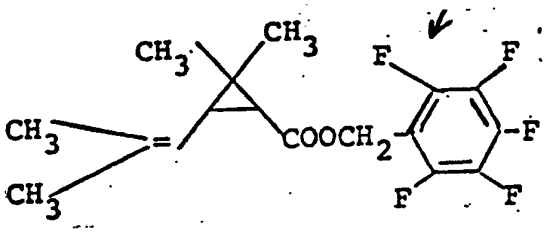
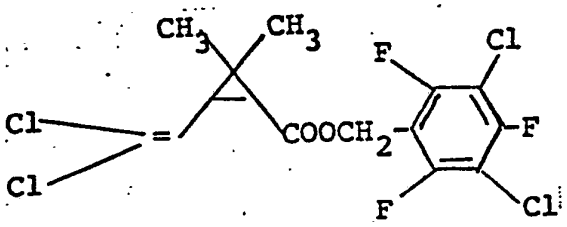
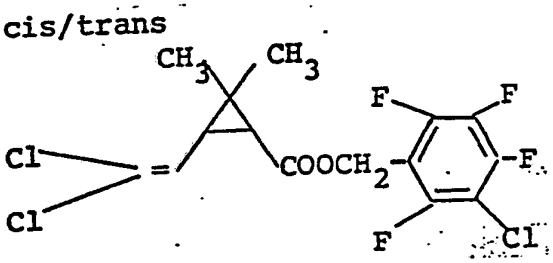
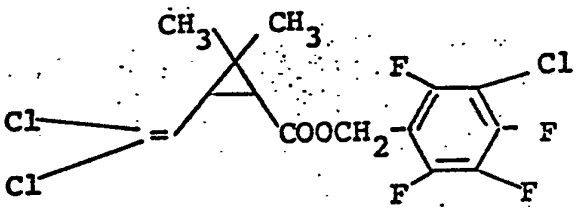
Til fremstilling af et hensigtsmæssigt præparat af virksomt stof opløses 2 vægtdele virksomt stof i 1000 volumendele opløsningsmiddel, der indeholder den angivne mængde emulgator. Den således fremkomne opløsning fortyndes med vand til de ønskede ringere koncentrationer.

De vandige præparater af virksomt stof fyldes i glas, og derefter anbringes der ca. 25 myggelarver i hvert glas.

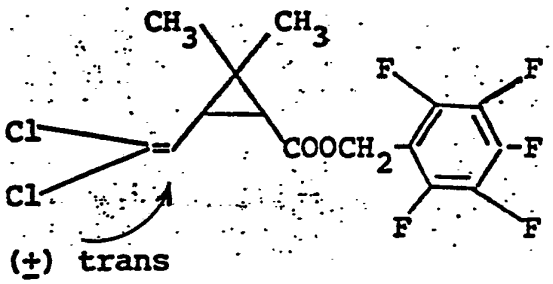
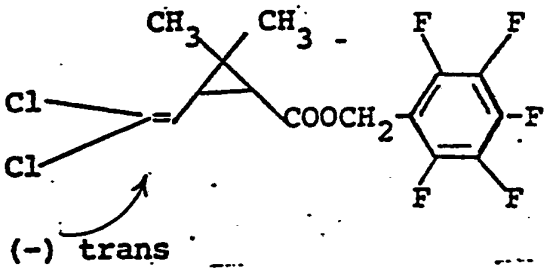
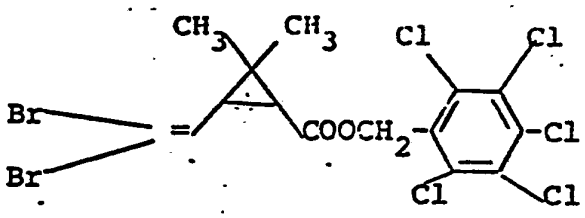
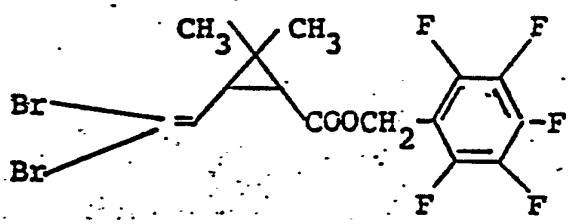
Efter 21 dage bestemmes udryddelsen i procent. Derved betyder 100%, at alle larver er dræbt, og 0% betyder, at ingen larver er dræbt.

Ved dette forsøg udviser f.eks. følgende forbindelser ifølge opfindelsen en overlegen virkning i forhold til kendt teknik:

Tabel IV

Virksomt stof	Koncentration af virksomt stof i % i opløsningen	Udryddelsesgrad i %
kendt fra DE 15 42 985) 	0,1 0,01	100 0
ifølge opfindelsen 	0,001	100
cis/trans 	0,01	90
	0,01	80

Tabel IV (fortsat)

Virksomt stof	Koncentration af virksomt stof i % i opløsningen	Udryddelsesgrad i %
 (±) trans	0,01	80
 (-) trans	0,001	100
	0,01	100
	0,01	90

Eksempel E.

LT_{100}-forsøg for Diptera

Forsøgsdyr: Musca domestica
Opløsningsmiddel: acetone

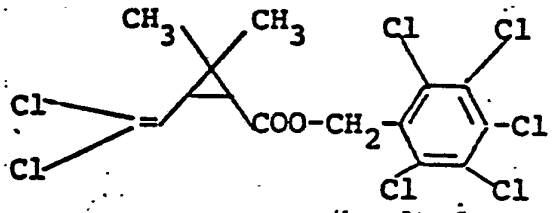
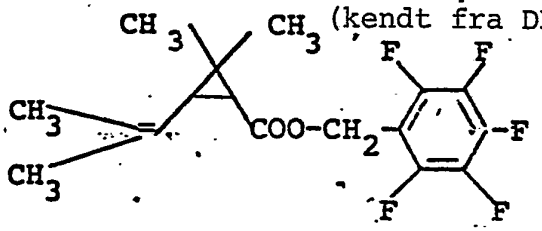
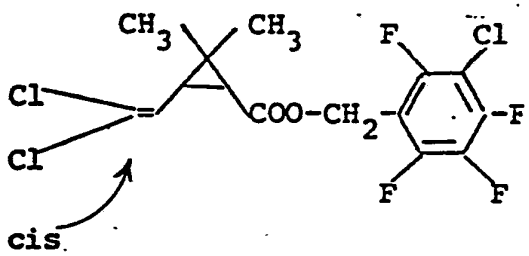
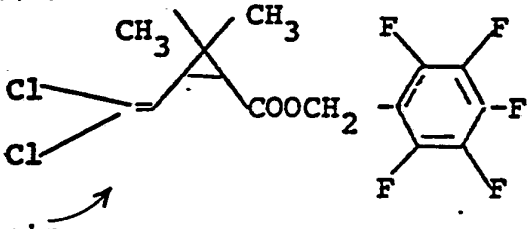
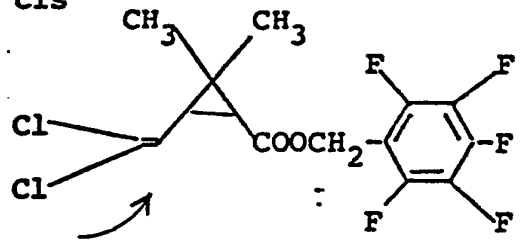
2 Vægtdele aktivt stof optages i 1000 volumendele opløsningsmiddel. Den således fremkomne opløsning fortyndes med yderligere opløsningsmiddel til de ønskede ringere koncentrationer.

2,5 ml opløsning af aktivt stof pipetteres i en petriskål. På bunden af petriskålen befinder der sig et filtrerpapir med en diameter på ca. 9,5 cm. Petriskålen står åben, indtil opløsningsmidlet er fuldstændig fordampet. Afhængigt af koncentrationen af opløsningen af aktivt stof er mængden af aktivt stof pr. m^2 filtrerpapir forskelligt stor. Dernæst anbringes forsøgsdyrene i petriskålen, der dækkes med et glaslåg.

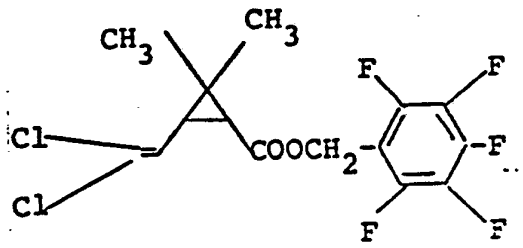
Forsøgsdyrenes tilstand kontrolleres løbende. Man bestemmer den tid, der er nødvendig til en 100%'s knock-down-effekt.

Ved dette forsøg udviser f.eks. følgende forbindelser ifølge opfindelsen en overlegen virkning i forhold til kendt teknik:

Tabel V

virksomt stof	Koncentration af virksomt stof i % i opløsningen	LT_{100}
(kendt fra FR 22 90 415) 	0,02	6^h=80 %
(kendt fra DE 15 42 985) 	0,002	120'
ifølge opfindelsen:  cis	0,002	80'
 cis	0,002	25'
 (±) trans	0,002	50'

Tabel V (fortsat)

Virksomt stof	Koncentration af virksomt stof i % i opløsningen	LT_{100}
 (-) trans	0,002	15'

Eksempel F.

Drosophila-forsøg

Opløsningsmiddel: 3 vægtdele acetone

Emulgator: 1 vægtdel alkylarylpolyglycol-ether

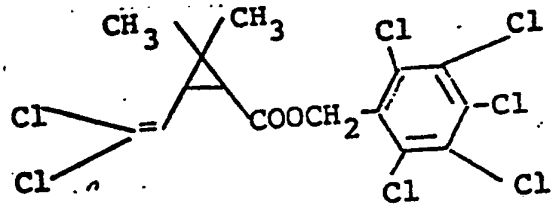
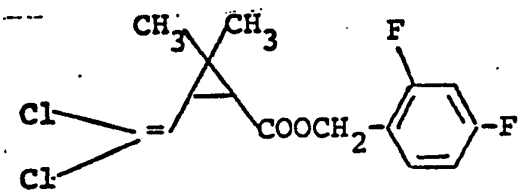
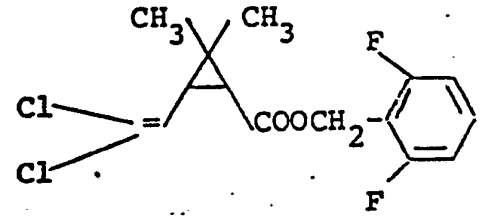
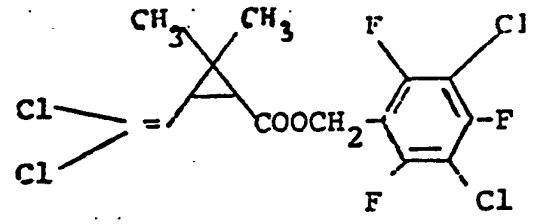
Til fremstilling af et hensigtsmæssigt præparat af aktivt stof blandes 1 vægtdel aktivt stof med den angivne mængde opløsningsmiddel og den angivne mængde emulgator, og koncentratet fortyndes med vand til den ønskede koncentration.

1 cm^3 af præparatet af aktivt stof pipetteres på en filtrerpapirskive (7 cm diameter). Denne lægges våd på åbningen af en glasbeholder, hvori der befinder sig 50 bananfluer (Drosophila melanogaster), og glasbeholderen dækkes med en glasplade.

Efter den ønskede tid bestemmes udryddelsen i %. Derved betyder 100%, at alle fluer er udryddet, og 0%, at ingen fluer er udryddet.

Ved dette forsøg udviser f.eks. følgende forbindelser ifølge opfindelsen en overlegen virkning i forhold til kendt teknik:

Tabel VI

Aktivt stof	Koncentration af aktivt stof i %	Udryddelsesgrad i % efter 1 dag
 (kendt fra FR 22 90 415)	0,1 0,01	100 20
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100
 cis/trans	0,1 0,01	100 100

Eksempel G.

Laphygma-forsøg

Opløsningsmiddel: 3 vægtdele acetone
Emulgator: 1 vægtdel alkylarylpolyglycolether

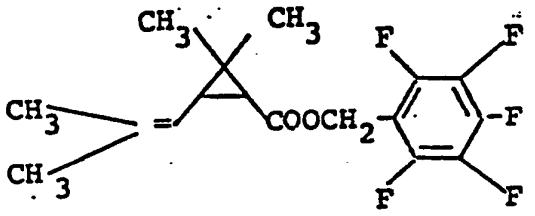
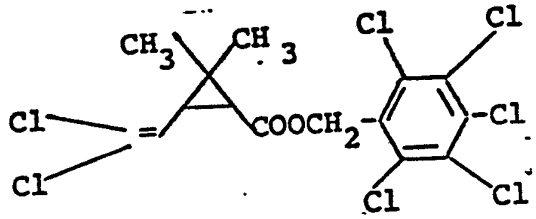
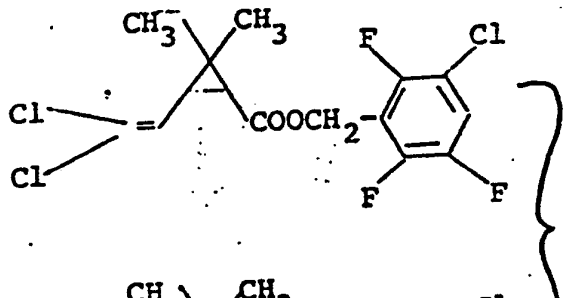
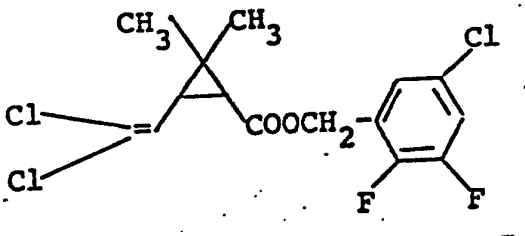
Til fremstilling af et hensigtsmæssigt præparat af aktivt stof blandes 1 vægtdel aktivt stof med den angivne mængde opløsningsmiddel og den angivne mængde emulgator, og koncentratet fortyndes med vand til den ønskede koncentration.

Kålblade (Brassica oleracea) behandles ved neddypning i præparatet af aktivt stof med den ønskede koncentration og inficeres med larver af Laphygma frugiperda, så længe bladene endnu er fugtige.

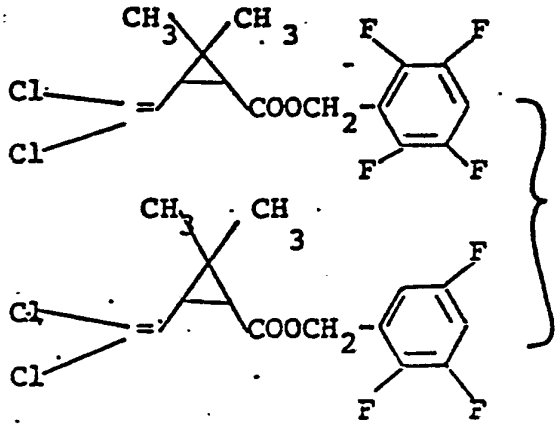
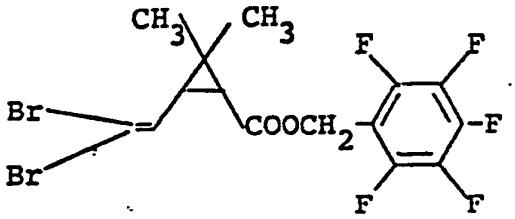
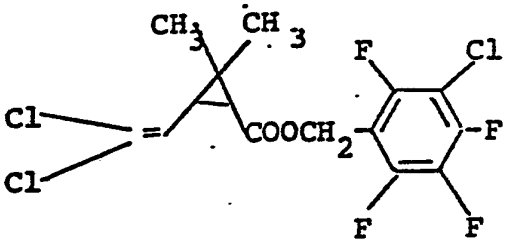
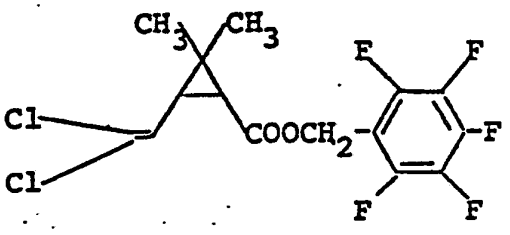
Efter den ønskede tid bestemmes udryddelsen i %. Derved betyder 100%, at alle larver er udryddet, og 0% betyder, at ingen larver er udryddet.

Ved dette forsøg udviser f.eks. følgende forbindelser ifølge opfindelsen en overlegen virkning i forhold til kendt teknik:

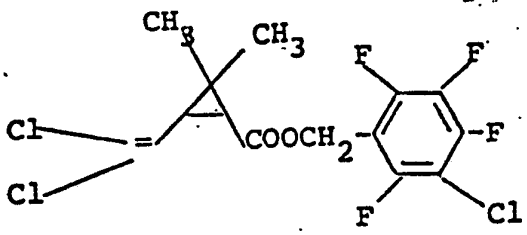
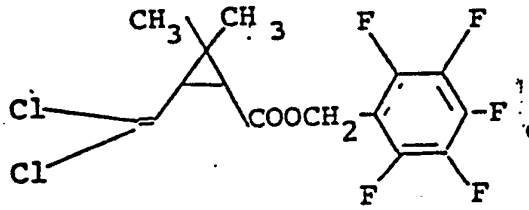
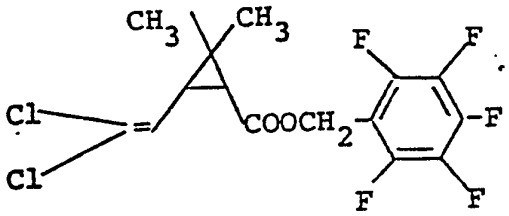
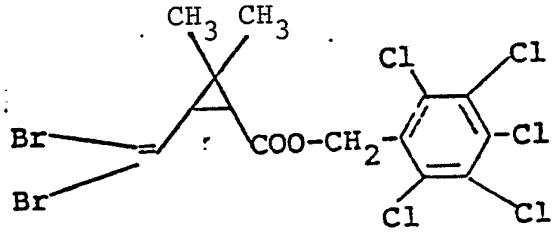
Tabel VII

Aktivt stof		Koncentration af aktivt stof i %	Udryddelsesgrad i % efter 3 dage
 (kendt fra DE 15 42 985)		0,01 0,001	100 0
 (kendt fra FR 22 90 415)		0,01 0,001	100 0
	1:1	0,01 0,001	100 90
			

Tabel VII (fortsat)

Aktivt stof		Koncentration af aktivt stof i %	Udryddelsesgrad i % efter 3 dage
	1:1	0,01 0,001	100 100
		0,01 0,001	100 100
	(+) trans isomer	0,01 0,001	100 100
	cis	0,01 0,001	100 100

Tabel VII (fortsat)

Aktivt stof	Koncentration af aktivt stof i %	Udryddelsesgrad i % efter 3 dage
	0,01 0,001	100 85
 cis	0,01 0,001	100 85
 (-) trans	0,01 0,001	100 100
	0,01 0,001	100 80

Eksempel 4

Tetranychus-forsøg (resistent)

Opløsningsmiddel:	3 vægtdele acetone
Emulgator:	1 vægtdel alkylarylpolyglycolether

Til fremstilling af et hensigtsmæssigt præparat af virksomt stof blandes 1 vægtdel virksomt stof med den angivne mængde opløsningsmiddel og den angivne mængde emulgator, og koncentratet fortyndes med vand til den ønskede koncentration.

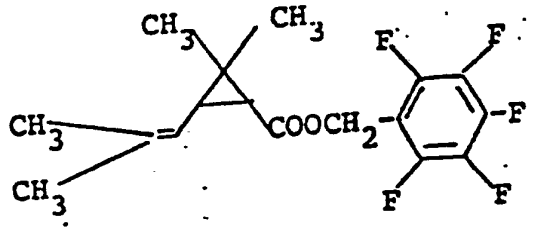
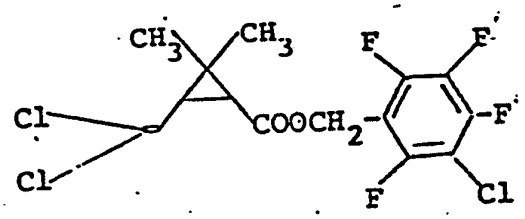
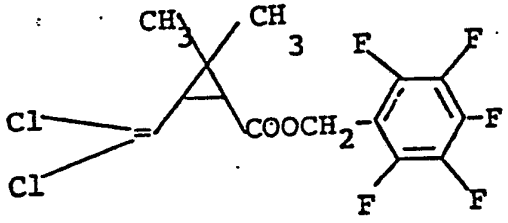
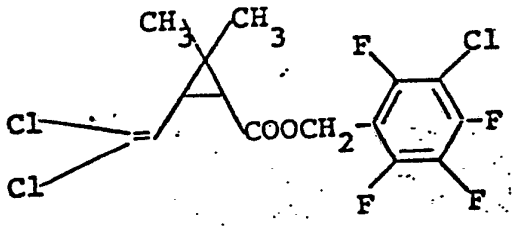
Bønneplanter (Phaseolus vulgaris), der er stærkt angrebet af alle udviklingsstadier af den almindelige spindemide eller bønnespindemiden (Tetranychus urticae), behandles ved neddypning i præparatet af virksomt stof med den ønskede koncentration.

Efter det ønskede tidsrum bestemmes udryddelsen i procent. Derved betyder 100%, at alle spindemider er udryddet. 0% betyder, at ingen spindemider er udryddet.

Ved dette forsøg udviser f.eks. følgende forbindelser ifølge opfindelsen en overlegen virkning i forhold til teknikkens stade:

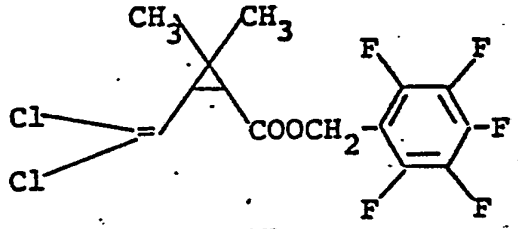
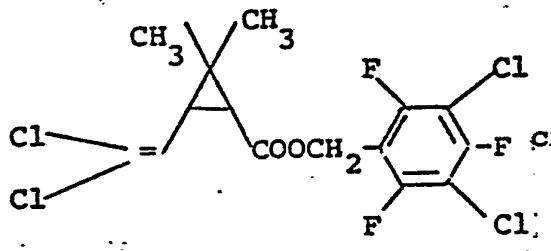
Tabel VIII

Plantebeskadigende mider

Virksomt stof	Koncentration af virksomt stof i %	Udryddelsesgrad i % efter 2 dage
 (kendt fra DE 15 42 985)	0,1	0
	0,1	95
 cis	0,1	100
 cis	0,1	100

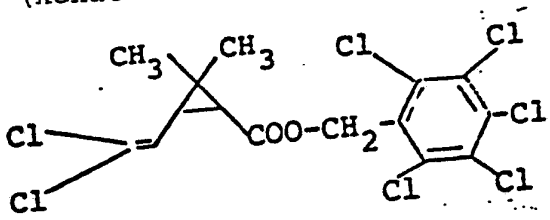
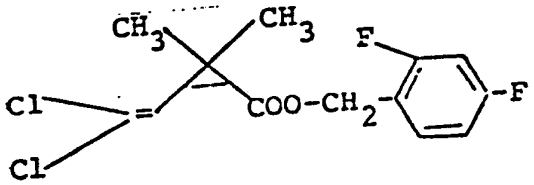
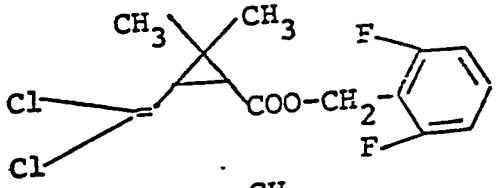
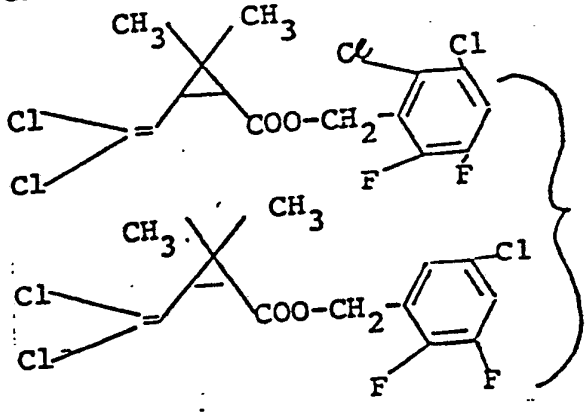
Tabel VIII (fortsat)

Plantebeskadigende mider

Virksomt stof	Koncentration af virksomt stof i %	Udryddelsesgrad i % efter 2 dage
 (-) trans	0,1	90
 cis/trans	0,1	100

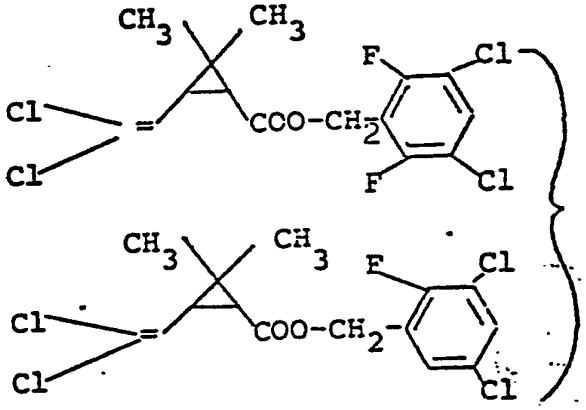
Tabel IX

LT_{100}-forsøg for Diptera

Aktivt stof	Koncentration af aktivt stof i % i opløsning	LT_{100}
(kendt fra FR 22 90 415) 	0,002	3^h=80 %
ifølge opfindelsen: 	0,0002	120'
	0,0002	120'
	1:1 0,0002	120'

Tabel IX (fortsat)

LT_{100}-forsøg for Diptera

Aktivt stof	Koncentration af aktivt stof i % i opløsning		LT_{100}
	40:60	0,002	120'

Eksempler

1.) 2,2-Dimethyl-3-dichlorvinyl-cyclopropancarboxylsyre--pentafluorbenzylester

0,1 Mol 2,2-dimethyl-3-dichlorvinyl-cyclopropancarboxylsyrechlorid (cis/trans) sættes ved 70°C dråbevis til 0,1 mol pentafluorbenzylalkohol. Derefter opvarmes blandingen i nogle minutter til 120°C, indtil gasudviklingen er afsluttet. Udbyttet af tyndtlagschromatografisk ren olie er kvantitativt.

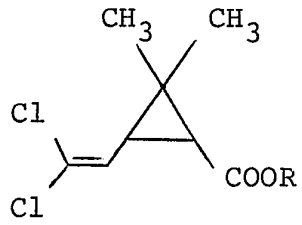
Spektroskopiske data:

IR (cm^{-1}): 2900, 1740, 1660, 1510, 1460, 1415, 1385, 1355, 1310, 1220, 1161, 1130, 1080, 1050, 995, 970, 940, 850, 810, 780

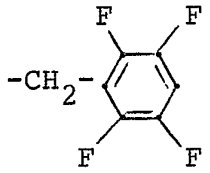
MS (m/e): 181, 163, 165, 91, 127, 109, 191, 207, 353, 388 (M)

NMR (ppm): 6,6 og 5,6 d (1), 5,2 s (2), 0,8 - 2,4 m (8)

På samme måde kan man fremstille andre estere af den samme syre, hvilke er karakteriseret ved nedenstående spektroskopiske data:



Forbindelse nr. 2

R= 

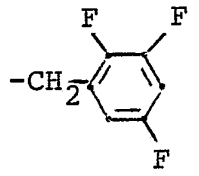
IR (cm^{-1}): 1730, 1630

MS (m/e): 163, 91, 127, 207, 335, 370 (M)

NMR (ppm): 7 (1), 6,2, 5,6 d (1), 5,2 s (2), 0,9-2,5 m (8)

Forbindelse nr. 3

R=



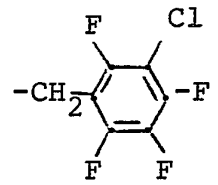
IR (cm^{-1}): 1730, 1630

MS (m/e): 145, 163, 165, 129, 191, 317, 352 (M)

NMR (ppm): 7 m (2), 6,2 5,6 d (1), 5,1 s (2), 0,9-2,5 m (8)

Forbindelse nr. 4

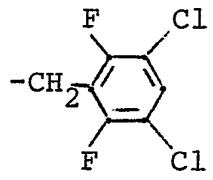
R=



IR (cm^{-1}): 2950, 1740, 1650, 1630, 1500, 1420, 1390, 1350, 1280, 1230, 1160, 1135, 1100, 1020, 940, 870, 820, 780

Forbindelse nr. 5

R=

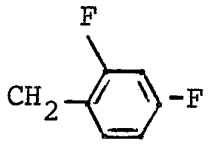


IR (cm^{-1}): 1735, 1630

MS (m/e): 195, 163, 165, 127, 91, 191, 207, 367, 402 (M)

Forbindelse nr. 6

R=

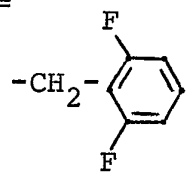


IR (cm^{-1}): 2950, 1735, 1620, 1515, 1460, 1350, 1280, 1230, 1160, 1140, 1100, 1090, 1055, 990, 965, 920, 885, 850, 820

MS (m/e): 127, 109, 163, 165, 91, 191, 207, 251, 229 (M-Cl)

Forbindelse nr. 7

R=



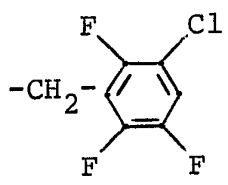
IR (cm^{-1}): 2950, 1735, 1635, 1600, 1485, 1280, 1230, 1170, 1140, 1120, 1055, 920

MS (m/e): 127, 109, 163, 165, 91, 191, 207, 251, 299, 334 (M

NMR (ppm): 6,7-7,6 m (3), 6,2 og 5,6 d (1), 5,2 s (2), 0,7-2,4 m (8)

Forbindelse nr. 8

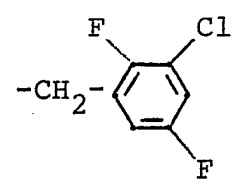
R=



IR (cm^{-1}): 1730, 1620

MS (m/e): 163, 165, 179, 127, 91, 191, 207, 351, 386 (M)

Forbindelse nr. 9

R= 

IR (cm^{-1}): 1730, 1620

MS (m/e): 161, 163, 165, 91, 191, 207, 333, 368 (M)

Forbindelse nr. 10

($\pm$) trans-2,2-dimethyl-3-dichlorvinyl-cyclopropan-carboxylsyre-pentafluorbenzylester

0,1 Mol kalium-($\pm$)-trans-2,2-dimethyl-3-dichlorvinyl--cyclopropancarboxylat og 0,1 mol pentafluorbenzylchlorid opvarmes i acetonitril, indtil reaktionen er afsluttet. Efter inddampning, optagelse med vand/petroleumsether og inddampning af den organiske fase fås der en farveløs olie, i hvis NMR-spektrum den i eksempel 1 nævnte dublet for vinylprotonen i cis-esteren mangler.

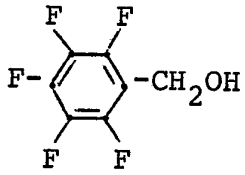
Udgangsforbindelser

Almen fremgangsmåde til fremstilling af polyfluorbenzylalkoholer:

a) Reduktion af polyfluorbenzoylfluorider under opretholdelse af kernesubstitueringen.

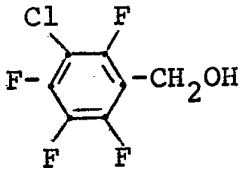
0,1 Mol polyfluorbenzoylfluorid og 0,08 mol natriumborhydrid opvarmes i 5 timer ved 50°C i 80 ml absolut dioxan under kraftig omrøring. Derpå hældes blandingen på vand, og der ekstraheres med ether, hvorved de ønskede alkoholer i et udbytte på 95% fås som farveløse olier med uændret halogenindhold i den aromatiske kerne.

På denne måde kan man f.eks. fremstille og spektroskopisk karakterisere:



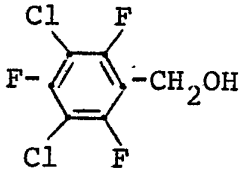
IR (cm^{-1}): 3400, 2900, 1670, 1510, 1310, 1300, 1220, 1120, 1050, 1030, 950, 930, 870

NMR, $CDCl_3$ (ppm): 4,7 s (2), 2,4 s (1)



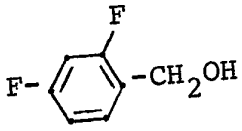
IR (cm^{-1}): 3300, 1650, 1490, 1380, 1280, 1230, 1130, 1090, 1030, 1000, 930, 860, 750

NMR: 4,7 s (2), 2,8 s (1)



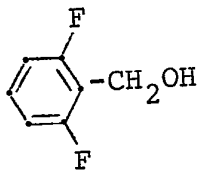
NMR (ppm) $CDCl_3$: 4,7 s (2), 2,6 s (1)

MS (m/e): 230 (M)



IR (cm^{-1}): 3300, 2900, 1620, 1510, 1430, 1280, 1230, 1140, 1100, 1040, 1010, 960, 860, 820

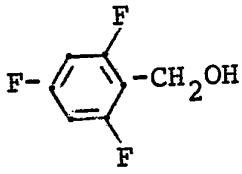
NMR: 6,5-7,5 m (3), 4,6 s (2), 3,0 s (1)

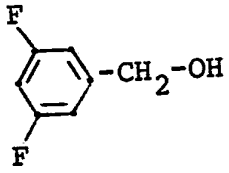


IR (cm^{-1}): 3300, 2950, 2870, 1630, 1600, 1470, 1380, 1270, 1220, 1200, 1190, 1110, 1020, 910, 830, 790

NMR: 6,7-7,5 m (3), 4,7 s (2), 3,2 s (1)

Analogt hermed fremstilles:

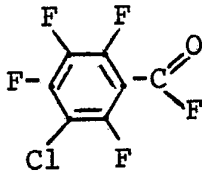




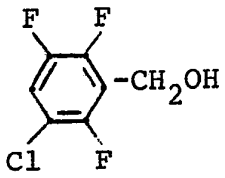
b) Reduktion af polyfluorbenzoesyrefluorider under ændring af kernesubstitueringen.

0,01 mol polyfluorbenzoylfluorid og 0,0075 mol $LiAlH_4$ koges i 5 timer i 80 ml absolut THF. Efter sønderdeling med noget mere end den beregnede mængde vand fraskilles hydroxidbundfaldet ved sugning, og den i p-stillingen defluorerede benzylalkohol isoleres i et udbytte på 80-90%. På denne måde kan fremstilles:

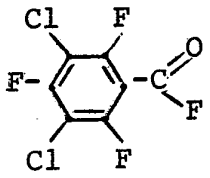
Udgangsforbindelse

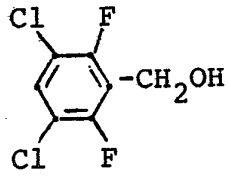


Benzylalkohol



NMR ($CDCl_3$), ppm:
7 m (1), 4,65 (2),
3,3 (1) MS m/e 196,
75, 142, 147, 161,
167, 178, 113, 98, 71



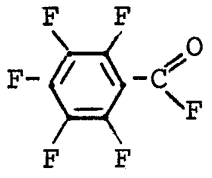


NMR ($CDCl_3$), ppm:
7,2 (1), 4,6 (2),
2,9 (1) MS

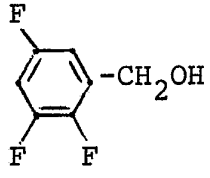
0,01 Mol polyfluorbenzoylfluorid og 0,12 mol $LiAlH_4$ koges i 5 timer i 100 ml absolut THF. Ved oparbejdning som ovenfor beskrevet isoleres de i o- og p-stillingen defluorerede benzylalkoholer.

På denne måde kan man fremstille:

Udgangsforbindelse

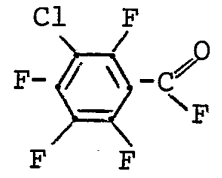


Benzylalkohol

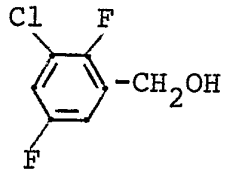


NMR (CDCl), ppm
7 m (2) S, 4,6 (2)
S 2,8 (1)

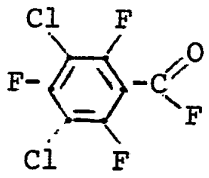
Udgangsforbindelse

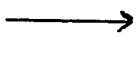


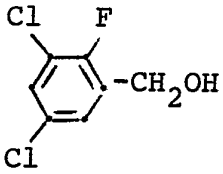
Benzylalkohol



MS (M/e): 178, 113, 115, 143, 148, 161, 129, 125



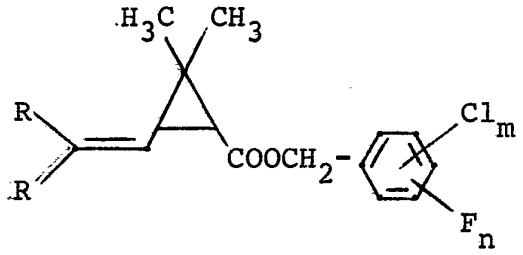




NMR ($CDCl_2$) (ppm)
7,2 m (2), 4,7 (2),
S 2,8 (1)

P a t e n t k r a v.

1. Insecticide og acaricide cyclopropancarboxylsyreestere af halogenerede benzylalkoholer, k e n d e t e g n e t ved, at de har den almene formel (I)



(I)

hvori
R betyder fluor, chlor eller brom, m betyder et helt tal på 0-5, og n betyder et helt tal på 0-5, under den forudsætning, at m og n ikke samtidig kan være 0, og n ikke kan være 0, når R betyder chlor, og n betyder 0.

2. Insekticide og akaricide midler, k e n d e t e g n e t ved, at de indeholder mindst en cyclopropancarboxylsyreester med den almene formel I ifølge krav 1.

3. Fremgangsmåde til bekæmpelse af insekter og akarider, k e n d e t e g n e t ved, at man lader cyclopropancarboxylsyreestere med den almene formel I ifølge krav 1 indvirke på insekter eller akarider og/eller deres omgivelser.