



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 07 C 127/22
A 01 N 47/34

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 PATENTSCHRIFT A5

11

642 623

21 Gesuchsnummer: 9453/79

73 Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

22 Anmeldungsdatum: 22.10.1979

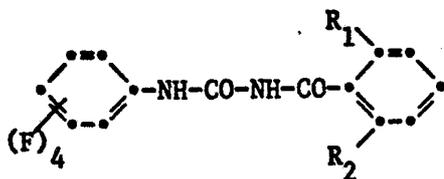
24 Patent erteilt: 30.04.1984

45 Patentschrift
veröffentlicht: 30.04.1984

72 Erfinder:
Dr. Josef Ehrenfreund, Allschwil

54 N-Tetrafluorphenyl-N'-halogenbenzoylharnstoffe.

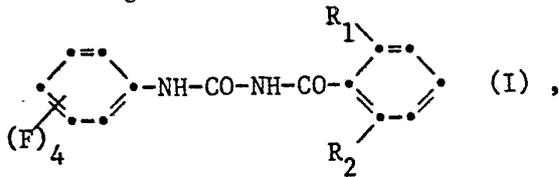
57 Substituierte N-Tetrafluorphenyl-N'-halogenbenzoylharnstoffe der Formel



worin R₁ Fluor oder Chlor und R₂ Wasserstoff, Fluor oder Chlor bedeuten; Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen sowie diese enthaltende Mittel zur Verwendung in der Schädlingsbekämpfung, insbesondere zur Bekämpfung von Pflanzen und Tiere befallenden Insekten. Die neuen Verbindungen weisen ferner frasshemmende Wirkung gegenüber pflanzenschädigenden Insekten auf und besitzen günstige ovizide und ovarizide Eigenschaften.

PATENTANSPRÜCHE

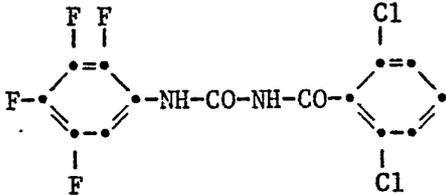
1. Verbindung der Formel I



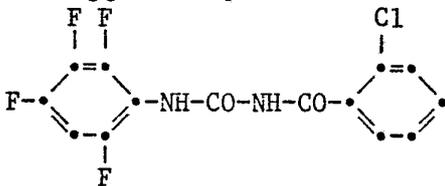
worin R₁ Fluor oder Chlor und R₂ Wasserstoff, Fluor oder Chlor bedeuten.

2. Verbindung gemäss Anspruch 1 der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass R₁ und R₂ Fluor bedeuten.

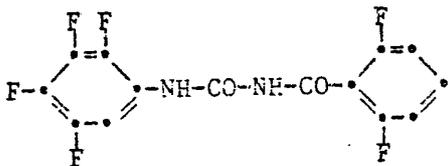
3. Verbindung gemäss Anspruch 1 der Formel



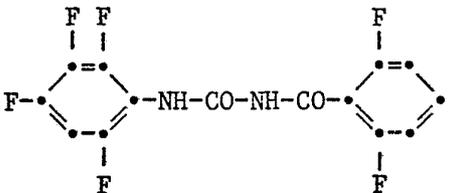
4. Verbindung gemäss Anspruch 1 der Formel



5. Verbindung gemäss Anspruch 2 der Formel

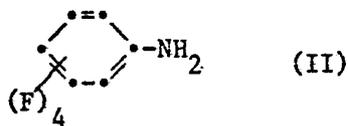


6. Verbindung gemäss Anspruch 2 der Formel

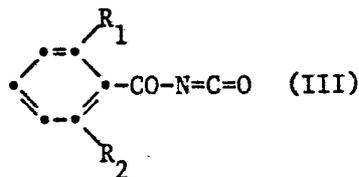


7. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäss den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) eine Verbindung der Formel II

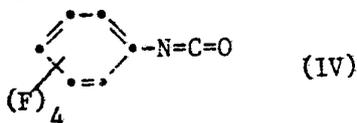


mit einer Verbindung der Formel III

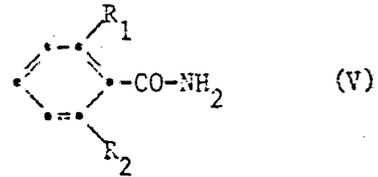


oder

b) eine Verbindung der Formel IV



mit einer Verbindung der Formel V



bei einer Temperatur von 0 bis 120 °C umsetzt, wobei in den Formeln III und V die Reste R₁ und R₂ die unter Anspruch 1 und 2 angegebenen Bedeutungen haben.

8. Schädlingsbekämpfungsmittel, welches als aktive Komponente eine Verbindung gemäss den Ansprüchen 1 bis 6 zusammen mit geeigneten Träger- und/oder Zuschlagstoffen enthält.

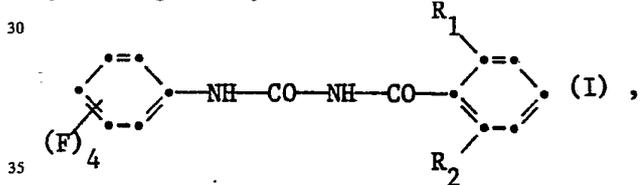
9. Verwendung einer Verbindung gemäss den Ansprüchen 1 bis 6 zur Bekämpfung von Insekten.

10. Verwendung nach Anspruch 9 einer Verbindung gemäss den Ansprüchen 1 bis 6 als Ovizid oder Ovolarvizid.

20

Die vorliegende Erfindung betrifft neue N-Tetrafluorphenyl-N'-halogenbenzoylharnstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung, diese Verbindungen enthaltende Mittel und ihre Verwendung in der Schädlingsbekämpfung.

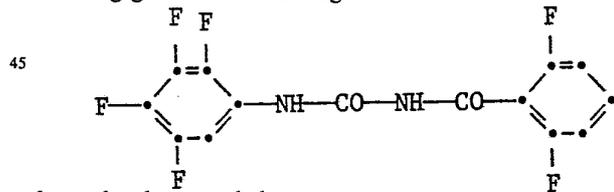
Die erfindungsgemässen substituierten N-Tetrafluorphenyl-N'-halogenbenzoylharnstoffe haben die Formel I



worin R₁ Fluor oder Chlor und R₂ Wasserstoff, Fluor oder Chlor bedeuten.

Wegen ihrer Wirkung als Schädlingsbekämpfungsmittel bevorzugt sind erfindungsgemäss die Verbindungen der Formel I, worin R₁ und R₂ Fluor bedeuten.

Aufgrund ihrer guten insektiziden Wirksamkeit ist die erfindungsgemässe Verbindung der Formel

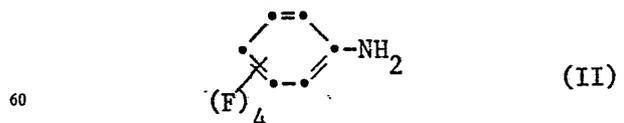


50 besonders hervorzuheben.

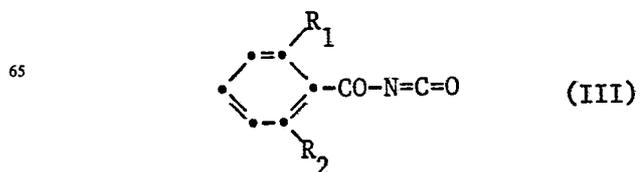
Die Verbindungen der Formel I können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. u. a. die deutschen Offenlegungsschriften Nr. 2 123 236, 2 601 780).

So kann man z. B. eine Verbindung der Formel I erhalten durch Umsetzung

a) einer Verbindung der Formel II



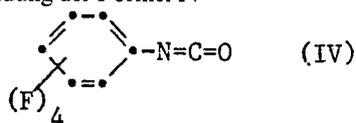
mit einer Verbindung der Formel III



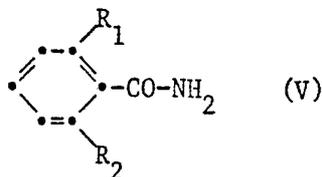
65

oder

b) einer Verbindung der Formel IV



gegebenenfalls in Gegenwart einer basischen Substanz mit einer Verbindung der Formel V



In den obigen Formeln II, III, IV und V haben die Reste R₁ und R₂ die unter Formel I vorstehend angegebenen Bedeutungen.

Die erwähnten Verfahren a) und b) können vorzugsweise unter normalem Druck und in Gegenwart eines organischen Lösungs- oder Verdünnungsmittels durchgeführt werden. Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel eignen sich z. B. Äther und ätherartige Verbindungen, wie Diäthyläther, Dipropyläther, Dibutyläther, Dioxan, Dimethoxyäthan und Tetrahydrofuran; N,N-dialkylierte Carbonsäureamide; aliphatische, aromatische sowie halogenierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform, Methylchlorid, Tetrachlorkohlenstoff und Chlorbenzol; Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril; Dimethylsulfoxid sowie Ketone, z. B. Aceton, Methyläthylketon, Methylisopropylketon und Methylisobutylketon. Verfahren a) wird im allgemeinen bei einer Temperatur von -10 bis 100 °C, vorzugsweise zwischen 15 und 25 °C, gegebenenfalls in Gegenwart einer organischen Base, z. B. Triäthylamin, durchgeführt. Die Durchführung von Verfahren b) erfolgt bei einer Temperatur von 0 bis 120 °C, vorzugsweise beim Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels, und gegebenenfalls in Gegenwart einer organischen Base, wie Pyridin, und/oder unter Zusatz eines Alkali- oder Erdalkalimetalls, vorzugsweise Natrium.

Die Ausgangsstoffe der Formeln II, III, IV und V sind bekannt oder können analog bekannten Verfahren hergestellt werden. Beispielsweise sind die Tetrafluorisocyanate der Formel IV durch Phosgenisierung der entsprechenden Tetrafluoranine der Formel II nach allgemein üblichen Verfahren erhältlich.

Es ist bereits bekannt, dass bestimmte N-Phenyl-N'-benzoylharnstoffe insektizide Eigenschaften besitzen (vgl. deutsche Offenlegungsschriften 2 123 236, 2 504 982, 2 537 413 und 2 601 780 sowie die belgischen Patentschriften 832 304, 843 906 und 844 066).

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die erfindungsgemässen N-Tetrafluorphenyl-N'-halogenbenzoylharnstoffe der Formel I bei guter Pflanzenverträglichkeit und geringer Warmblüttoxizität ausgezeichnete Wirksamkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel aufweisen. Sie eignen sich vor allem zur Bekämpfung von Pflanzen und Tiere befallenden Schädlingen.

Insbesondere eignen sich die Verbindungen der Formel I zur Bekämpfung von Insekten der Ordnungen: Lepidoptera, Coleoptera, Homoptera, Heteroptera, Diptera, Thysanoptera, Orthoptera, Anoplura, Siphonaptera, Mallophaga, Thysanura, Isoptera, Psocoptera und Hymenoptera.

Wegen ihrer sehr günstigen Wirkung als ovizide und ovolarvizide Wirkstoffe eignen sich die Verbindungen der Formel I auch zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Frassinsekten in Zier- und Nutzpflanzungen, insbesondere in Baumwollkulturen (z. B. gegen Spodoptera littoralis und

Heliolithis virescens) sowie in Gemüsekulturen (z. B. gegen Leptinotarsa decemlineata und Myzus persicae).

Die Wirkung der erfindungsgemässen Verbindungen bzw. der sie enthaltenden Mittel lässt sich durch Zusatz von anderen Insektiziden wesentlich verbreitern und an gegebene Umstände anpassen.

Als Zusätze kommen z. B. folgende Wirkstoffe in Betracht: organische Phosphorverbindungen, Nitrophenole und Derivaten, Formamidine, Harnstoffe, Carbamate und chlorierte Kohlenwasserstoffe.

Mit besonderem Vorteil kann man die Verbindungen der Formel I auch mit Substanzen kombinieren, welche einen pestizid verstärkenden Effekt ausüben. Beispiele solcher Verbindungen sind u. a.: Piperonylbutoxid, Propinyläther, Propinylloxime, Propinylcarbamate und Propinylphosphonate, 2-(3,4-Methylenedioxyphenoxy)-3,6,9-trioxaundecan oder S,S,S-Tributylphosphorotrithioate.

Die Verbindungen der Formel I können für sich allein oder zusammen mit geeigneten Trägern und/oder Zuschlagstoffen eingesetzt werden. Geeignete Träger und Zuschlagstoffe können fest oder flüssig sein und entsprechen den in der Formulierungstechnik üblichen Stoffen, wie z. B. natürlichen oder regenerierten Stoffen, Lösungs-, Dispergier-, Netz-, Haft-, Verdickungs-, Binde- und/oder Düngemitteln. Zur Applikation können die Verbindungen der Formel I zu Stäubemitteln, Emulsionskonzentraten, Granulaten, Dispersionen, Sprays, zu Lösungen oder Aufschlämmungen in üblicher Formulierung, die in der Applikationstechnik zum Allgemeinwissen gehören, verarbeitet werden. Ferner sind «cattle dips», d. h. Viehbäder, und «spray races», d. h. Sprühgänge, in denen wässrige Zubereitungen verwendet werden, zu erwähnen: Diese Zubereitungsformen sind insbesondere zur Bekämpfung tierparasitärer Schädlinge geeignet.

Die Herstellung erfindungsgemässer Mittel erfolgt in an sich bekannter Weise durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen von Wirkstoffen der Formel I, mit geeigneten Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Zusatz von gegenüber den Wirkstoffen inerten Dispergier- und Lösungsmitteln. Die Wirkstoffe können in den folgenden Aufarbeitungsformen vorliegen und angewendet werden:

Feste Aufarbeitungsformen:

Stäubemittel, Streumittel, Granulate (Umhüllungsgranulate, Imprägnierungsgranulate und Homogengranulate);

Flüssige Aufarbeitungsformen:

a) in Wasser dispergierbare Wirkstoffkonzentrate: Spritzpulver (wetable powders), Pasten, Emulsionen; b) Lösungen.

Der Gehalt an Wirkstoff in den oben beschriebenen Mitteln liegt zwischen 0,1 bis 95%.

Die Wirkstoffe der Formel I können beispielsweise wie folgt formuliert werden:

Stäubemittel:

Zur Herstellung eines a) 5%igen und b) 2%igen Stäubemittels werden die folgenden Stoffe verwendet:

a) 5 Teile Wirkstoff
95 Teile Talkum;
b) 2 Teile Wirkstoff
1 Teil hochdisperse Kieselsäure
97 Teile Talkum.

Der Wirkstoff wird mit den Trägerstoffen vermischt und vermahlen.

Granulate:

Zur Herstellung eines 5%igen Granulates werden die folgenden Stoffe verwendet:

- 5 Teile Wirkstoff
- 0,25 Teile epoxidiertes Pflanzenöl
- 0,25 Teile Cetylpolyglykoläther
- 3,50 Teile Polyäthylenglykol
- 91 Teile Kaolin (Korngrösse 0,3–0,8 mm).

Die Aktivsubstanz wird mit Epichlorhydrin vermischt und mit 6 Teilen Aceton gelöst, hierauf wird Polyäthylenglykol und Cetylpolyglykoläther zugesetzt. Die so erhaltene Lösung wird auf Kaolin aufgesprüht und anschliessend das Aceton im Vakuum verdampft.

Spritzpulver:

Zur Herstellung eines a) 40%igen, b) und c) 25%igen, d) 10%igen Spritzpulvers werden folgende Bestandteile verwendet:

- a) 40 Teile Wirkstoff
 - 5 Teile Ligninsulfonsäure-Natriumsalz
 - 1 Teil Dibutylnaphthalinsulfonsäure-Natriumsalz
 - 54 Teile Kieselsäure;
- b) 25 Teile Wirkstoff
 - 4,5 Teile Calcium-Ligninsulfonat
 - 1,9 Teile Champagne-Kreide/Hydroxyäthylcellulose-Gemisch (1:1)
 - 1,5 Teile Natrium-dibutyl-naphthalinsulfonat
 - 19,5 Teile Kieselsäure
 - 19,5 Teile Champagne-Kreide
 - 28,1 Teile Kaolin;
- c) 25 Teile Wirkstoff
 - 2,5 Teile Isooctylphenoxy-polyäthylen-äthanol
 - 1,7 Teile Champagne-Kreide/Hydroxyäthylcellulose-Gemisch (1:1)
 - 8,3 Teile Natriumaluminiumsilikat
 - 16,5 Teile Kieselgur
 - 46 Teile Kaolin;
- d) 10 Teile Wirkstoff
 - 3 Teile Gemisch der Natriumsalze von gesättigten Fettalkoholsulfaten
 - 5 Teile Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensat
 - 82 Teile Kaolin.

Der Wirkstoff wird in geeigneten Mischern mit dem Zuschlagstoff innig vermischt und auf entsprechenden Mühlen und Walzen vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

Emulgierbare Konzentrate:

Zur Herstellung eines a) 10%igen, b) 25%igen und c) 50%igen emulgierbaren Konzentrates werden folgende Stoffe verwendet:

- a) 10 Teile Wirkstoff
 - 3,4 Teile epoxidiertes Pflanzenöl
 - 3,4 Teile eines Kombinationsemulgators, bestehend aus Fettalkoholpolyglykoläther und Alkylarylsulfonat-Calcium-Salz
 - 40 Teile Dimethylformamid
 - 43,2 Teile Xylol;
- b) 25 Teile Wirkstoff
 - 2,5 Teile epoxydiertes Pflanzenöl
 - 10 Teile eines Alkylarylsulfonat/Fettalkoholpolyglykoläther-Gemisches
 - 5 Teile Dimethylformamid
 - 57,5 Teile Xylol;

- c) 50 Teile Wirkstoff
 - 4,2 Teile Tributylphenol-Polyglykoläther
 - 5,8 Teile Calcium-Dodecylbenzolsulfonat
 - 20 Teile Cyclohexanon
 - 20 Teile Xylol.

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

Sprühmittel:

Zur Herstellung eines a) 5%igen und b) 95%igen Sprühmittels werden die folgenden Bestandteile verwendet:

- a) 5 Teile Wirkstoff
 - 1 Teil Epichlorhydrin
- 94 Teile Benzin (Siedegrenzen 160–190 °C);
- b) 95 Teile Wirkstoff
 - 5 Teile Epichlorhydrin.

Beispiel 1

Zu einer Lösung von 4,95 g N-2,3,4,5-Tetrafluoranilin in 20 ml absolutem Äther werden bei Raumtemperatur und unter Ausschluss von Feuchtigkeit 5,8 g 2,6-Difluorbenzoylisocyanat zugesetzt. Der nach kurzer Zeit ausfallende Niederschlag wird abgesaugt; durch Umkristallisation aus Toluol erhält man N-2,3,4,5-Tetrafluorphenyl-N'-2,6-difluorbenzoylharnstoff vom Schmelzpunkt 198–202 °C.

Beispiel 2

Es werden 4,95 g 2,3,4,6-Tetrafluoranilin in 20 ml absolutem Äther gelöst und die Lösung bei Raumtemperatur und unter Ausschluss von Feuchtigkeit mit 5,8 g 2,6-Difluorbenzoylisocyanat versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und aus Toluol umkristallisiert. Man erhält N-2,3,4,6-Tetrafluorphenyl-N'-2,6-difluorbenzoylharnstoff vom Schmelzpunkt 178–182 °C.

Beispiel 3

Analog den vorstehend beschriebenen Arbeitsweisen werden auch die folgenden Verbindungen der Formel I hergestellt:

(F) ₄ Stellung der F-Substituenten	R ₁	R ₂	Schmelzpunkt [°C]
2.3.4.5	Cl	Cl	215 –217
2.3.4.5	Cl	H	199 –206
2.3.4.5	F	H	179,5–181
2.3.4.5	F	Cl	213 –215
2.3.4.6	Cl	Cl	179 –182
2.3.4.6	Cl	H	173 –176
2.3.4.6	F	H	152 –155
2.3.4.6	F	Cl	179 –181
2.3.5.6	F	F	199 –200
2.3.5.6	Cl	Cl	182 –185
2.3.5.6	Cl	H	174 –177
2.3.5.6	F	H	138 –145
2.3.5.6	F	Cl	190 –194

Beispiel 4

Ovicide Wirkung auf *Heliothis virescens* und *Spodoptera littoralis*

Entsprechende Mengenanteile einer benetzbaren pulverförmigen Formulierung, enthaltend 25 Gew.-% des zu prüfenden Wirkstoffes, wurden mit jeweils so viel Wasser verdünnt, dass sich wässrige Emulsionen von ansteigender Wirkstoffkonzentration ergaben.

In diese wirkstoffhaltigen Emulsionen wurden eintägige, auf Fliesspapier abgelegte Eigelege von *Heliothis* bzw. *Spo-*

doptera während drei Minuten eingetaucht und dann auf Rundfiltern abgenutscht. Die so behandelten Gelege wurden in Petrischalen ausgelegt und in der Dunkelheit aufbewahrt. Nach 6 bis 8 Tagen wurde die Schlupfrate im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen festgestellt. Zur Auswertung wurde die zur 100%igen Abtötung der Eier erforderliche minimale Wirkstoffkonzentration bestimmt.

Die Verbindungen gemäss den Beispielen 1 bis 3 zeigten in diesem Test gute ovizide Wirkung gegen die geprüften Schädlinge.

Beispiel 5

Wirkung gegen *Spodoptera littoralis*-Larven (Blattpenetration)

Auf die Unterseite der Blätter von ca. 40 cm hohen eingetopften *vicia faba*-Pflanzen wurden pro Pflanze etwa 50 *Spodoptera*-Larven im ersten larvalen Stadium angesetzt, wobei verhindert wurde, dass die Tiere auf die Blattoberseite gelangen konnten. Auf die Blattoberseiten wurden sodann mit einem Pinsel eine acetonische Lösung des zu prüfenden Wirkstoffes aufgetragen.

Die so behandelten und infestierten Pflanzen wurden 24 Std. bei 28 °C und 60% relativer Luftfeuchtigkeit gehalten. Danach wurde der prozentuale Frass-Schaden im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen (100% Frass) festgestellt.

Die Verbindungen gemäss den Beispielen 1 bis 3 zeigten in diesem Test gute Wirkung.

Beispiel 6

Wirkung auf *Spodoptera littoralis* (Adulte)

Gefässe mit einem Volumen von 20 Litern enthaltend jeweils drei ca. 30 cm hohe Baumwoll-Pflanzen wurden mit ei-

ner Lösung des zu prüfenden Wirkstoffes besprüht, bis die Lösung von den Pflanzen abtropfte. Die so behandelten Pflanzen wurden 12 Tage bei 30–35 °C und 60–70% relativer Luftfeuchtigkeit gehalten. Nach Ablauf dieses Zeitraumes wurden die Gefässe mit je 10 zwei- bis dreitägigen adulten Weibchen von *Spodoptera* belegt und für zwei Tage bei 28 °C und 60% relativer Luftfeuchtigkeit gehalten.

Danach erfolgte Auswertung hinsichtlich der Mortalität der adulten Falter, der Anzahl der abgelegten Eier sowie des Frasses geschlüpfter Larven im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen.

Verbindungen gemäss den Beispielen 1 bis 3 zeigten gute Wirkung in diesem Test.

Beispiel 7

Wirkung gegen *Spodoptera littoralis* und *Heliothis virescens* (Larven, Frass- und Kontaktwirkung)

Eingetopfte ca. 30 cm hohe Baumwoll- bzw. Soja-Pflanzen wurden mit einer verdünnten, wässrigen Emulsions-Zubereitung des zu prüfenden Wirkstoffes bis zum Abtropfen besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages wurden die Baumwoll-Pflanzen mit je 5 dreitägigen Larven von *Spodoptera* und die Soja-Pflanzen mit je 10 dreitägigen Larven von *Heliothis* besetzt. Die Ansätze wurden 5 Tage bei künstlichem Licht, einer Temperatur von etwa 26 °C und 50–60% relativer Luftfeuchtigkeit gehalten.

Die Auswertung erfolgte hinsichtlich prozentualer Mortalität, Frasshemmung, Deformationen und Entwicklungshemmungen im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen.

Die Verbindungen gemäss den Beispielen 1 bis 3 zeigten in diesem Test gute Wirkung.