



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 71730
UTLÄGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty
Patent beviljades den 30 10 1987

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ C 07 C 127/22, A 01 N 47/34

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

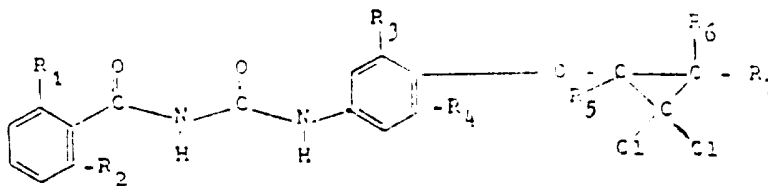
(21) Patentihakemus — Patentansökning 813643
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 17.11.81
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag 17.11.81
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 09.06.82
(44) Nähtäväksiapanon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 31.10.86
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 08.12.80

Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 3046672.9
Toteennäytetty-Styrkt

- (71) Schering Aktiengesellschaft, Berlin/Bergkamen, DE; Müllerstrasse 170-178, Berlin, Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Heinrich Franke, Berlin, Hartmut Joppien, Berlin, Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Asyylivirtsa-aineet, insektisidiset aineet, jotka sisältävät näitä yhdisteitä sekä menetelmä niiden valmistamiseksi - Acylurinäminen, insekticidäminen som innehåller dessa föreningar samt förfarande för deras framställning

(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee uusia asyylivirtsa-aineita, joilla on yleinen kaava,



jossa

R₁ on halogeeni tai C₁-C₆-alkyyli,

R₂ on vety tai halogeeni,

R₃ on vety, halogeeni tai metyyli,

R₄ on vety, halogeeni tai metyyli ja

R₅, R₆ ja R₇ ovat samanlaisia tai erilaisia ja merkitsevät vetyä, C₁-C₆-alkyyliä tai aryyliä,

insektisidisiä aineita, jotka sisältävät näitä yhdisteitä sekä menetelmää niiden valmistamiseksi.

Yhdisteitä käytetään erityisesti kaksisiipisten

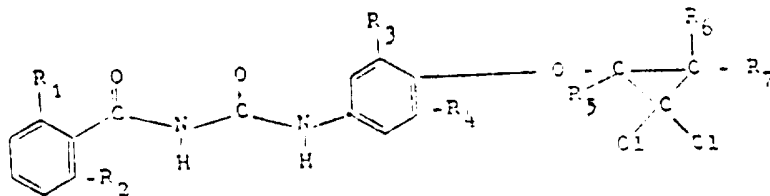
(Diptera), kovakuoriaisten (Coleoptera) sekä perhosten

(Lepidoptera) lahkoon kuuluvien tuholaishyönteisten

torjuntaan.

(57) Sammandrag

Uppfinningen hänför sig till nya acylurinämnen med den allmänna formeln



vari R_1 är halogen eller C_1 - C_6 -alkyl,

R_2 är väte eller halogen,

R_3 är väte, halogen eller metyl,

R_4 är väte, halogen eller metyl, och

R_5 , R_6 och R_7 är lika eller olika och betyder väte, C_1 - C_6 -alkyl eller aryl,

insekticidmedel, vilka innehåller dessa föreningar, och förfarande för deras framställning.

Föreningarna används isynnerhet för bekämpande av skadeinsekter ur ordningen tvåvingar (Diptera), skalbaggar (Coleoptera) och fjärilar (Lepidoptera).

Asyylivirtsa-aineet, insektisidiset aineet, jotka sisältävät näitä yhdisteitä sekä menetelmä niiden valmistamiseksi

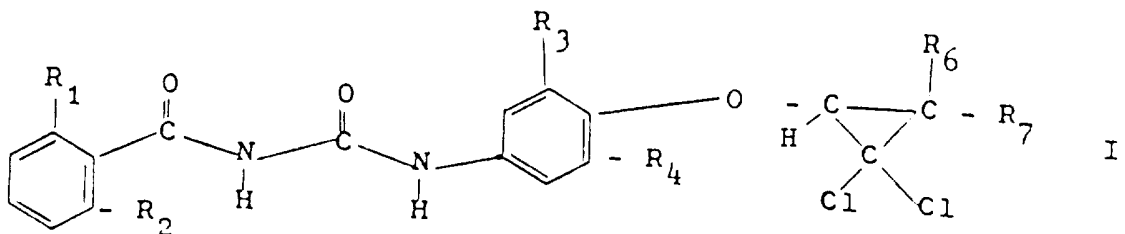
5 Keksintö koskee uusia asyylivirtsa-aineita, insektisidisiä aineita, jotka sisältävät näitä yhdisteitä sekä menetelmää niiden valmistamiseksi.

Ennestään on tunnettua, että 1-asyyli-3-fenyyli-virtsa-aineilla on insektisidistä vaikutusta (saksalaiset patenttijulkaisut 2 123 236 ja 2 726 684). Niiden vaikutus ei kuitenkaan aina ole tyydyttävä.

Esilläolevan keksinnön tehtävänä on tämän johdosta kehittää hyönteismyrkky (insektisidi), joka torjuu hyönteiset menestyksellisemmin kuin tunnetut yhdisteet.

15 Tämä tehtävä ratkaistaan keksinnön mukaisesti insektisidisellä aineella, joka on tunnettu siitä, että se sisältää yhtä tai useampaa yhdistettä, jolla on yleinen kaava,

20



25

jossa R_1 on halogeeni tai metyyli, R_2 on vety tai halogeeni, R_3 on vety, halogeeni tai metyyli, R_4 on vety tai metyyli ja R_6 ja R_7 ovat samoja tai erilaisia ja merkitsevät vetyä tai metyyliä.

Keksinnön mukaisilla yhdisteillä on yllättävää kyllä tunnettuihin, rakenteeltaan vastaavanlaisiin vaikuttaviin aineisiin verrattuna parempi insektisiidinen (hyönteismyrkkymäinen) vaikutus tai muita etuja ja ne torjuvat tarkoitettusti määrättyjä hyönteisiä.

Erinomainen selektiivinen insektisiidinen vaikutus on keksinnönmukaisilla yhdisteillä merkittäviä vahinkohyönteisiä vastaan erityisesti kaksisiipisten (Diptera), kovakuoriaisten (Coleoptera) sekä perhosten (Lepidoptera) lahkoon kuuluvia hyönteisiä vastaan.

Keksinnön mukaisten yhdisteiden käyttö voi tapahtua konsentraatioiden ollessa 0,0005 - 5,0 %, eedullisesti 0,001 - 0,1 %.

Keksinnön mukaisia yhdisteitä voidaan käyttää joko yksinään, seoksena toistensa kanssa tai muiden insektisiidisten (hyönteismyrkkymäisten) vaikuttavien aineiden kanssa. Mahdollisesti voidaan myös lisätä muita kasvien suojele- tai tuholaistentorjunta-aineita kuten esim. akaricidejä (punkkimyrkkyjä) tai fungicidejä (sienimyrkkyjä) aina halutun käyttötarkoituksen mukaan.

Jos on tarkoituksena edistää vaikutusvoimakkuutta ja vaikutusnopeutta, voidaan tämä saavuttaa esim. lisäämällä vaikutusta kohottavia lisäaineita, kuten orgaanisia liuottimia, kostutusaineita ja öljyjä. Tällaisten lisäaineiden käyttö tekee mahdollisesti tämän johdosta mahdolliseksi vaikuttavan aineen annostuksen vähentämisen.

Tarkoituksenmukaisesti käytetään tunnettuja vaikuttavia aineita tai niiden seoksia valmistaina, kuten jauheina, siroteaineina, granulaatteina, liuoksina, emulsoioina tai suspensioina, lisäten nestemäisiä ja/tai kiinteitä kantaja-aineita tai laimennusaineita ja mahdollisesti kostutus-, kiinnitys-, emulgointi- ja/tai dispergointiapuaineita.

Sopivia nestemäisiä kantaja-aineita ovat esim.

vesi, alifaattiset ja aromaattiset hiilivedyt, edelleen sykloheksanoni, isoforoni, dimetyylisulfoksidi, dimetyyliformamidi ja mineraaliöljyfraktiot.

5 Kiinteiksi kantaja-aineiksi soveltuvat mineraalimaat, esim. tonsil, silikageeli, talkki, kaoliini, attaolay, kalkkikivi, piihappo ja kasvistuotteet, esim. jauhot.

10 Pinta-aktiivisista aineista mainittakoon esimerkiksi: kalsiumligniinisulfonaatti, polyoksietyleenialkyylifenyylietteri, naftaliinisulfonihapot ja niiden suolat, enolisulfonihapot ja niiden suolat, formaldehydikondensaatit, rasva-alkoholisulfaattit sekä substituoidut bentseenisulfonihapot ja niiden suolat.

15 Vaikuttavan aineen tai vaikuttavien aineiden osuus eri valmisteissa voi vaihdella suuresti. Esim. sisältävät aineet noin 5-80 paino-% vaikuttavia aineita, noin 95-20 paino-% nestemäisiä tai kiinteitä kantaja-aineita sekä mahdollisesti aina 20 paino-%:iin saakka pinta-aktiivisia aineita.

20 Aineiden levitys voi tapahtua tavanomaisella tavalla, esim. käyttäen vettä kantaja-aineena ruiskutusliuosmäärien ollessa noin 100-3000 litraa/ha. Aineiden käyttö niinsanotulla "Low-Volume-" ja "Ultra-Low-Volume-menetelmällä" on yhtä mahdollista kuin niiden
25 käyttö niinsanottujen mikrogranulaattien muodossa.

Näiden valmisteiden valmistus voidaan suorittaa sinänsä tunnetulla tavalla, esim. käyttäen jauhatusta tai sekoitusmenetelmää. Haluttaessa voidaan yksittäiset komponentit sekoittaa myös juuri ennen niiden käyttöä, kuten suoritetaan esim. käytännössä käytettäessä
30 niinsanottua tankkisekoitusmenetelmää.

Valmisteiden valmistamiseksi käytetään esim. seuraavia aineosia:

- 35 a) 80 paino-% vaikuttavaa ainetta,
15 paino-% kaoliinia
5 paino-% pinta-aktiivisia aineita, joiden

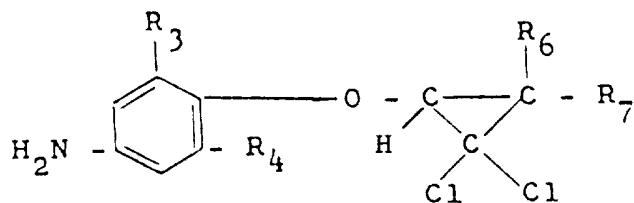
perustana ovat N-metyyli-N-oleyyli-tauriinin natriumsuola ja ligniinisulfonihapon kaliumsuola.

- 5 b) 50 paino-% vaikuttavaa ainetta
 40 paino-% savimineraaleja
 5 paino-% sellupikeä
 5 paino-% pinta-aktiivisia aineita, joiden perustana on seos, joka koostuu ligniini-sulfonihapon kalsiumsuolasta ja alkyylifeno-
 10 liglykolieettereistä.
- c) 20 paino-% vaikuttavaa ainetta
 70 paino-% savimineraaleja
 5 paino-% sellupikeä
 5 paino-% pinta-aktiivisia aineita, joiden
 15 perustana on seos, joka koostuu ligniini-sulfonihapon kalsiumsuolasta ja alkyylifenolipolyglykolieettereistä.
- d) 5 paino-% vaikuttavaa ainetta
 80 paino-% tonsil'ia
 20 10 paino-% sellupikeä
 5 paino-% pinta-aktiivisia aineita, joiden perustana on rasvahappokondensaatiotuote.

Keksinnön mukaisista yhdisteistä on erittäin hyvä
 insektisidinen vaikutus erityisesti sellaisilla, joissa
 25 edelläolevassa yleisessä kaavassa R_1 on kloori tai fluori, R_2 on vety, kloori tai fluori, R_3 on vety, kloori tai metyyli, R_4 on vety tai metyyli ja R_6 ja R_7 ovat samoja tai erilaisia ja merkitsevät vetyä tai metyyliä.

Keksinnön mukaisia yhdisteitä voidaan valmistaa
 30 siten, että

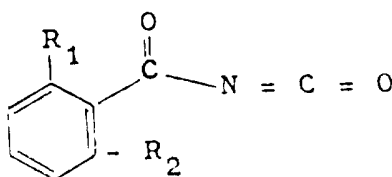
- a) alkoksianiliinien, joilla on yleinen kaava,



5

annetaan reagoida bentsoyyli-isosyanaattien kanssa,
joilla on yleinen kaava,

10

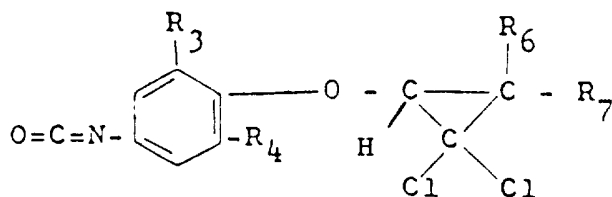


mahdollisesti liuotinta käyttäen tai

15

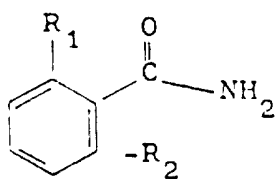
b) alkoksifenyyli-isosyanaattien, joilla on
yleinen kaava,

20



annetaan reagoida bentsamidien kanssa, joilla on yleinen kaava,

25



30

mahdollisesti liuottimen läsnäollessa, jolloin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_6 ja R_7 merkitsevät samaa kuin edellä.

Liuottimiksi soveltuvat reagoivia aineita kohtaan inertit aineet, kuten aromaattiset ja alifaattiset hiilivedyt, mahdollisesti klooratut kuten tolueeni,

klooribentseeni, kloroformi ja heksaani, eetterit, kuten dietyylieetteri ja tetrahydrofuraani, esterit, kuten etikkahappoetyyliesteri, sekä nitriilit kuten asetonitriili ja bentsonitriili.

5 Reaktiolämpötila voi vaihdella suuresti. Edullisena pidetään menetelmävaihtoehdossa a) aluetta: 20 - 100°C ja menetelmävaihtoehdossa b) aluetta: 80-200°C. Reaktiot tapahtuvat yleensä normaalipaineessa.

10 Keksinnön mukaiset asyylivirtsa-aineet ovat värittömiä ja hajuttomia kiteisiä yhdisteitä. Ne liukenevat ainoastaan hyvin huonosti veteen tai tolueeniin, paremmin etikkaesteriin ja hyvin dimetyyliformamidiin.

Seuraava esimerkki selventää keksinnön mukaisten yhdisteiden valmistusta.

15

Esimerkki 1

1-/4-(2,2-dikloorisyklopropyylioksi)-fenyyli/-
3-(2-metyyllibentsoyyli)virtsa-aine

20 6,54 g:aan (0,03 moolia) 4-(2,2-dikloorisyklopropyylioksi)-aniliinia, liuotettuna 50 ml:aan kuivaa tetrahydrofuraania, lisätään sekoittaen ja tipoittain 4,84 g (0,03 moolia) 2-metyyllibentsoyyli-isosyanaattia. Lämpötila kohoaa tällöin hieman. Jäähdyttämisen jälkeen tuote saostetaan pentaanilla, imusuodatetaan, pestään pentaanilla ja kuivataan. Saanto: 8,3 g (73 % teoreettisesta
25 määrästä). Jp.: 175-176°C.

Vastaavalla tavalla voidaan valmistaa seuraavia keksinnön mukaisia yhdisteitä:

	Yhdisteen nimi	Fysikaaliset vakiot
5	1-/3-kloori-4-(2,2-dikloori-3,3-dimetyylisyklopropyylioksi)-fenyylimu/3-(2-klooribentsoyylimu)-virtsa-aine	Jp.: 153°C (hajoten)
	1-/4-(2,2-dikloori-3,3-dimetyylisyklopropyylioksi)-3-metyylimufenyylimu/3-(2,6-diklooribentsoyylimu)-virtsa-aine	Jp.: 186-187°C
10	1-(2-klooribentsoyylimu)-3-/4-(2,2-dikloori-3,3-dimetyylimu-syklopropyylioksi)-3-metyylimufenyylimu/-virtsa-aine	Jp.: 184-185°C
	1-/4-(2,2-dikloori-3,3-dimetyylisyklopropyylioksi)-3-metyylimufenyylimu/3-(2,6-difluoribentsoyylimu)-virtsa-aine	Jp.: 204-205°C
15	1-/3-kloori-4-(2,2-dikloori-3,3-dimetyylisyklopropyylioksi)-fenyylimu/3-(2,6-difluoribentsoyylimu)-virtsa-aine	Jp.: 200-202°C
	1-/4-(2,2-dikloori-3-metyylisyklopropyylioksi)-3-metyylimufenyylimu/3-(2-metyylimubentsoyylimu)virtsa-aine	Jp.: 187-189°C
20	1-(2-klooribentsoyylimu)-3-/4-(2,2-dikloori-3-metyylisyklopropyylioksi)-3-metyylimufenyylimu/-virtsa-aine	Jp.: 170-172°C
	1-/4-(2,2-dikloori-3-metyylisyklopropyylioksi)-3-metyylimufenyylimu/3-(2,6-diklooribentsoyylimu)-virtsa-aine	Jp.: 165-167°C
25	1-(2,6-diklooribentsoyylimu)-3-/4-(2,2-dikloorisyklopropyylioksi)-fenyylimu/-virtsa-aine	Jp.: 199-200°C
	1-/4-(2,2-dikloorisyklopropyylioksi)-fenyylimu/3-(2,6-difluoribentsoyylimu)-virtsa-aine	Jp.: 189-90°C
30	1-(2-klooribentsoyylimu)-3-/4-(2,2-dikloorisyklopropyylioksi)-fenyylimu/-virtsa-aine	Jp.: 160-162°C
	1-(2-klooribentsoyylimu)-3-/4-(2,2-dikloorisyklopropyylioksi)-3,5-dimetyylimufenyylimu/-virtsa-aine	Jp.: 144-146°C
	1-(2-klooribentsoyylimu)-3-/3-kloori-4-(2,2-dikloorisyklopropyylioksi)-fenyylimu/-virtsa-aine	Jp.: 195-197°C
35	1-/4-(2,2-dikloorisyklopropyylioksi)-fenyylimu/3-(2-fluoribentsoyylimu)-virtsa-aine	Jp.: 159-161°C

Yhdisteen nimi	Fysikaaliset vakiot
1-(2-bromibentsoyyli)-3-/4-(2,2-dikloorisyklopropyylioksi)-fenyyl/-virtsa-aine	Jp.: 162-165°C
5 1-/3-kloori-(2,2-dikloorisyklopropyylioksi)-fenyyl/-3-(2,6-diklooribentsoyyli)-virtsa-aine	Jp.: 205-207°C

Lähtöaineina käytettävät bentsamidit ja bentsoyyli-isosyanaatit ovat tunnettuja tai niitä voidaan valmistaa sinänsä tunnettujen menetelmien mukaisesti.

10 Tarvittavia aniliineja saadaan esimerkiksi pelkistämällä vastaavat nitroyhdisteet tunnettujen menetelmien mukaisesti. Näitä nitroyhdisteitä voidaan valmistaa esimerkiksi vastaavista fenoleista eetteröimällä allyylihalogenideilla, minkä jälkeen muodostuvat fe-
15 nyyliallyylieetterit isomerisoidaan vahvoilla emäksillä fenyylilenolieettereiksi. Näistä saadaan sitten tulo-
lokseksi dikloorikarbeenilla ja lopuksi nitraamalla haluttuja nitroyhdisteitä.

20 Erään toisen menetelmän mukaan annetaan nitrofenolien reagoida etikkahappovinyyliesterin kanssa katalyyttisten määrien elohopea-asettaattia ja happoja läsnäollessa vinyylieetteriksi ja sitten annetaan reagoi-
da dikloorikarbeenin kanssa, edullisesti käyttäen faasinsiirto-menetelmää.

25 Mainittuja vinyylieettereitä voidaan valmistaa myös kaksivaihe-reaktiota käyttäen siten, että fenolien annetaan reagoida ensiksi 1,2-dibromietaanin kanssa heikon emäksen läsnäollessa bromietyylieetteriksi ja
30 tämä dehydrobromataan sitten vahvalla emäksellä vinyli-
lieetteriksi.

Seuraavassa kuvataan yhden lähtötuotteista valmistusta.

4-(2,2-dikloorisyklopropyylioksi)-aniliini
104 g (0,75 moolia) 4-nitrofenolia liuote-
35 taan 420 ml:aan (4,5 moolia) etikkahappovinyyliesteriä. Sen jälkeen kun on huuhdeltu typpellä lisätään peräjäl-

keen 3,0 g elohopea-asettaattia ja 0,2 ml BF_3 -eetteraattia. Sitten sekoitetaan 4 tunnin ajan 50°C :ssa. Jäähdyttämisen jälkeen lisätään 2 g natriumasettaattia, haihdutetaan ja jäännös liuotetaan eetteriin. Pestään
5 3 kertaa 2 n natronlipeällä, kolme kertaa vedellä, kuivataan ja haihdutetaan. Jäännös kiteytetään eetteristä. Saadaan 65 g (52 % teoreettisesta määrästä) 4-nitrofenyylietteriä, jonka sp. on $59-61^\circ\text{C}$.

41,3 g (0,25 moolia) vinyylieetteriä ja 0,6 g
10 bentsyylietrietyyliammoniumkloridia liuotetaan 150 ml:aan kloroformia ja voimakkaasti sekoittaen lisätään 150 ml 50 %:sta natronlipeätä. Sekoitetaan 5 tunnin ajan, lämpötila pidetään tällöin, ensiksi jäähdyttämällä, sitten kuumentamalla, välillä $55-60^\circ\text{C}$. Lopuksi lisätään kulloinkin
15 200 ml kloroformia ja vettä ja suodatetaan celiitin läpi. Orgaaninen faasi erotetaan, pestään vedellä, kuivataan ja haihdutetaan. Jäljelle jää 40 g (64 % teoreettisesta määrästä) 4-(2,2-dikloorisyklopropyylioksi-nitroben-
20 tseeniä tummana öljynä, jota käytetään edelleen ilman eri puhdistusta. n_D^{20} : 1,5856

70 ml:aan etanolia lisätään 9,7 ml (0,2 moolia) hydratsiinihydraattia ja 5 g Raney-nikkeliä. Sekoittan tiputetaan sitten 12,4 g (0,05 moolia) syklopropyylioksi-nitroben-
25 tseeniä, liuotettuna 20 ml:aan etanolia; tällöin ei sisälämpötila saisi ylittää 40°C :ta. Sekoite-
taan 1 tunnin ajan, suodatetaan, suodos haihdutetaan ja liuotetaan eetteriin. Tämä liuos pestään kolme kertaa vedellä, kuivataan ja haihdutetaan uudelleen. Jäännök-
30 senä jää jäljelle 9 g (82 % teoreettisesta määrästä) 4-(2,2-dikloorisyklopropyylioksi)-aniliinia, ruskeata öljyä, jota käytetään edelleen ilman eri puhdistusta. n_D^{20} : 1,5773

Seuraavat esimerkit selventävät keksinnön mukais-
ten yhdisteiden käyttömahdollisuuksia, jolloin käyttö
35 tapahtuu niiden valmisteen muodossa.

Esimerkki 2

Keksinnön mukaisia aineita käytettiin vesipi-
toisina suspensioina vaikutusainekonsentraation olles-
sa 0,05 %.

5 Näihin vaikutusainevalmisteisiin upotettiin pri-
määrilehti-asteella olevat pensaspapukasvit (Phaseolus
vulgaris). Kutakin koejäsentä kohden asetettiin 4 kas-
vinvartta, joissa oli yhteensä 8 primäärilehteä, vedel-
lä täytettyihin lasimaljakoihin ja suljettiin lasisy-
10 lintereihin.

Tämän jälkeen laskettiin lasisylintereihin kul-
loinkin 5 meksikolaisen papukuoriaisen (Epilachna vari-
vestis) toukkaa, jotka olivat 3. toukka-asteella ja pi-
dettiin niissä 5 päivän ajan. Kriteerinä vaikutuksenar-
vioinnille oli toukkien kuolleisuus %:ssa viisi päivää
15 kestäneen kokeen jälkeen.

	Keksinnön mukaiset yhdisteet	Vaikutusaine- konsentraa- tio-%	Kuolleisuus %:ssa
20	1-/3-kloori-4-(2,2-dikloori-3,3- dimetyylisyklopropyylioksi)fenyyli- li/-3-(2-klooribentsoyyli)-virtsa- aine	0,05	100
25	1-/4-(2,2-dikloori-3,3-dimetyyli- syklopropyylioksi)-3-metyylifenyyli- li/-3-(2,6-diklooribentsoyyli)- virtsa-aine	0,05	100
	1-(2-klooribentsoyyli)-3-/4-(2,2- dikloori-3,3-dimetyylisyklopro- pyylioksi)-3-metyylifenyyli/- virtsa-aine	0,05	100
30	1-/3-kloori-4-(2,2-dikloori-3,3- dimetyylisyklopropyylioksi)-fe- nyyli/-3-(2,6-difluoribentso- yyli)-virtsa-aine	0,05	100
	1-/4-(2,2-dikloori-3-metyyli- syklopropyylioksi)-3-metyylife- nyyli/-3-(2-metyylibentsoyyli)- virtsa-aine	0,05	100
35	1-(2-klooribentsoyyli)-3-/4- (2,2-dikloori-3-metyylisyklopro- pyylioksi)-3-metyylifenyyli/-virtsa- aine	0,05	100

Keksinnön mukaiset yhdisteet	Vaikutusaine- konsentraatio %:ssa	Kuolleisuus %:ssa
5 1-(2-klooribentsoyyli)-3-/4- (2,2-dikloori-3-metyylisyklo- propyylioksi)-3-metyylifenylyli/- virtsa-aine	0,05	100
10 1-/4-(2,2-dikloori-3-metyylisyklo- propyylioksi)-3-metyylifenylyli/- 3-(2,6-diklooribentsoyyli)-virtsa- aine	0,05	100
15 1-(2,6-diklooribentsoyyli)-3- /4-(2,2-dikloorisyklopropyylioksi)- fenylyli/-virtsa-aine	0,05	100
15 1-/4-(2,2-dikloorisyklopropyyli- oksi)-fenylyli/-3-(2,6-difluori- bentsyyli)-virtsa-aine	0,05	100
20 1-(2-klooribentsoyyli)-3-/4-(2,2- dikloorisyklopropyylioksi)-fe- nylyli/-virtsa-aine	0,05	100
20 1-(2-klooribentsoyyli)-3-/4-(2,2-di- kloorisyklopropyylioksi)-3,5- dimetyylifenylyli/-virtsa-aine	0,05	100
25 1-(2-klooribentsoyyli)-3-/3-kloo- ri-4-(2,2-dikloorisyklopropyyli- oksi)-fenylyli/-virtsa-aine	0,05	100
25 1-(2-brambentsoyyli)-3-/4-(2,2- dikloorisyklopropyylioksi)- fenylyli/-virtsa-aine	0,05	100

Esimerkki 3

Keksinnön mukaisia yhdisteitä käytettiin vesipitoisina suspensioina vaikutusainekonsentraation ollessa 0,01 %. Samoin meneteltiin vertailuaineiden kohdalla. Näillä vaikutusainevalmisteilla ruiskutettiin annostellen kulloinkin kaksi pientä kukkakaalin lehteä kutakin koejäsentä kohden käyttäen 4 mg ruiskutusliuosta/cm² polystyroli-petrimaljoissa. Ruiskutuskerrosten kuivattua laskettiin jokaiseen petrimaljaan 10 kaalikoin (Plutella maculipennis) nuorta toukkaa ja pantiin 8 päivän ajaksi laboratorioon pitkän päivän olosuhteisiin, jolloin ne saivat käsiteltyä ravintoa. Kriteerinä vaikutuksen arvioinnille oli toukkien kuolleisuus 2 päivän kuluttua, toukkien syönnin estyminen %:ssa sekä perhosten kuoriutumisen estyminen %:ssa 8 päivän kuluttua.

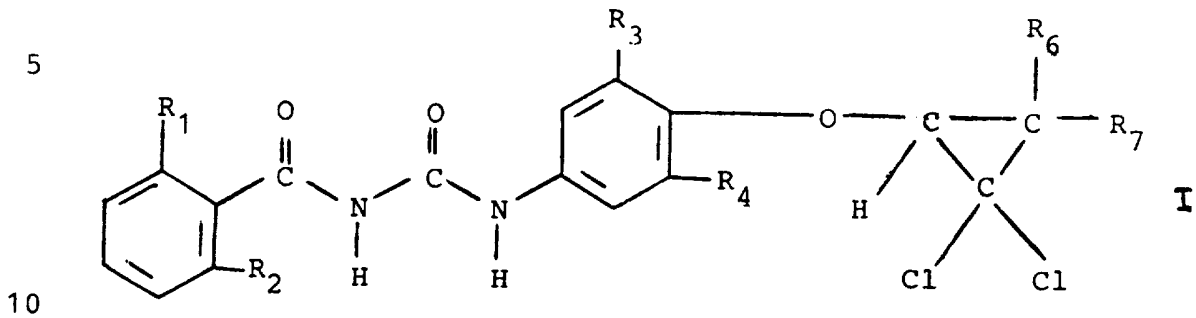
Keksinnön mukaiset yhdisteet	Vaikutusaine- konsentraatio %:ssa	Kuolleisuus %:ssa	Syönninestyminen %:ssa	Perhosten kuoriu- tumisen estyminen %:ssa
1-/4-2,2-dikloorisyklopropyylioksi)fenyyli/- 3-(2,6-difluoribensoyyli)-virtsa-aine	0,01	75	80	100
1-(2-klooribentsoyyli)-3-/4-(2,2-dikloori- syklopropyylioksi)-fenyyli/-virtsa-aine	0,01	85	70	100
Vertailuaine (saksalaisen patenttijulkai- sun 2.123.236 mukainen)				
N-(2,6-difluoribentsoyyli)-N'-(p-kloori- fenyyli)-virtsa-aine	0,01	10	40	100
N-(2,6-diklooribentsoyyli)-N'-(p-kloorife- nyyli)-virtsa-aine	0,01	30	50	100
Käsittelemätön kontrolli	0,0	10	30	0

Esimerkki 4

Keksinnön mukaisia yhdisteitä käytettiin vesipitoisina suspensioina vaikutusainekonsentraation ollessa 0,001 %. Samoin meneteltiin vertailuaineen kohdalla. Kasvimaljat
5 (20 x 20 cm), jotka sisälsivät 25 - 30 primäärilehtiasteella olevaa pensaspapukasvia (*Phaseolus vulgaris*), ruiskutettiin näillä vaikutusainevalmisteilla läpimäriksi. Käsitellyt maljat asetettiin 24 tunnin ajaksi kasvihuoneeseen. Tämän jälkeen kutakin koejäsentä kohden otettiin 4 kasvinvartta,
10 joissa oli 8 primäärilehteä, asetettiin vedellä täytettyihin lasimaljakkoihin ja suljettiin lasisylintereihin. Sen jälkeen kuhunkin lasisylinteriin laskettiin 5 meksikolaisen papukuoriaisen (*Epilachna verivestas*) toukkaa, jotka olivat 3. toukka-asteella, ja pidettiin sylintereissä 6 päivän ajan.
15 Kriteerinä vaikutuksen arvioinnille oli toukkien kuolleisuus ja syönnin estyminen %:eissa 6 päivää kestäneen kokeen jälkeen.

Keksinnön mukaiset yhdisteet	Vaikutusaine- konsentraatio %:ssa	Kuolleisuus %:ssa	Syönninestyminen %:ssa
1-(2-klooribentsoyli)-3- $\sqrt{4}$ -(2,2-dikloori-3-metyylisyklopropyylioksi)-3-metyylifenyli]-virtsa-aine	0,001	100	80
1- $\sqrt{4}$ -(2,2-dikloorisyklopropyylioksi)-fenyli]-3-(2,6-difluoribentsoyli)-virtsa-aine	0,001	100	80
1-(2-klooribentsoyli)-3- $\sqrt{4}$ -(2,2-dikloori-syklopropyylioksi)-fenyli]-virtsa-aine	0,001	100	80
<u>Vertailuaine</u> (saksalaisen patentti-julkaisun 2 123 236 mukainen)			
N-(2,6-difluoribentsoyli)-N'-(p-kloorifenyli)-virtsa-aine	0,001	60	30
Käsitlemätön kontrolli	0,0	0	0

1. Asyylivirtsa-aineet, joilla on kaava



jossa

R_1 on halogeeni tai metyyli,

R_2 on vety tai halogeeni,

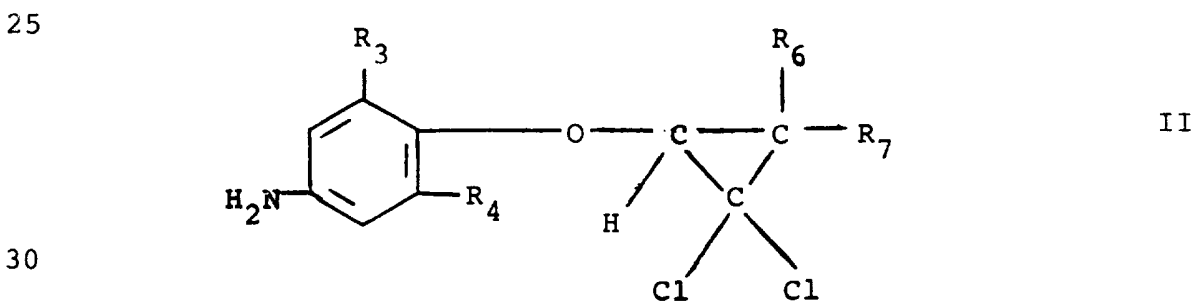
15 R_3 on vety, halogeeni tai metyyli,

R_4 on vety tai metyyli, ja

R_6 ja R_7 ovat samanlaisia tai erilaisia ja merkitsevät vetyä tai metyyliä.

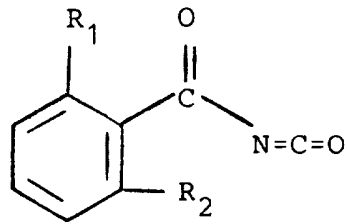
20 2. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisten asyyli-
virtsa-aineiden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä,
että

kaavan II mukaisten alkoksianiliinien



annetaan reagoida kaavan III mukaisten bentsoyyli-isosyanaat-
tien kanssa

71730

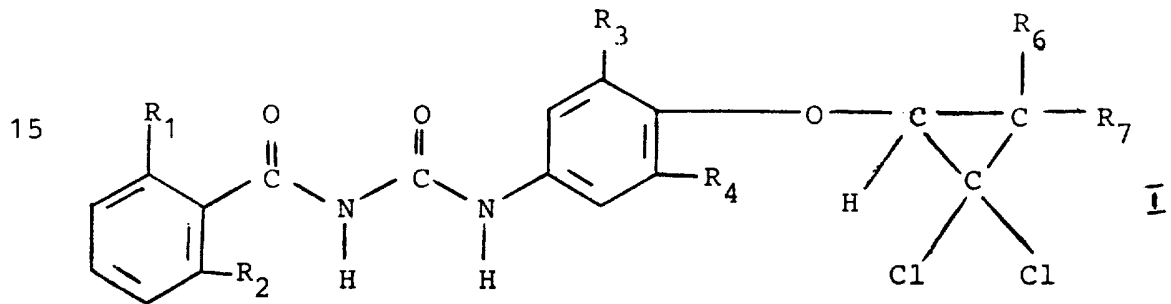


III

5

mahdollisesti liuotinta käyttäen.

3. Insektisidiset aineet, t u n n e t u t siitä, että ne tarvittavien kantaja-aineiden lisäksi sisältävät
10 yhtä tai useampaa kaavan I mukaista asyylivirtsa-ainetta



20

jossa

R_1 on halogeeni tai metyyli,

R_2 on vety tai halogeeni,

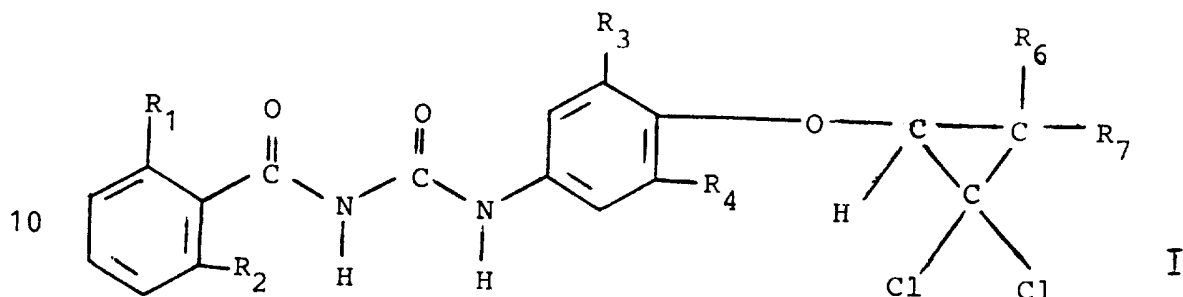
R_3 on vety, halogeeni tai metyyli,

25 R_4 on vety tai metyyli, ja

R_6 ja R_7 ovat samanlaisia tai erilaisia ja merkitsevät vetyä tai metyyliä.

1. Acylurinämnen med formeln

5



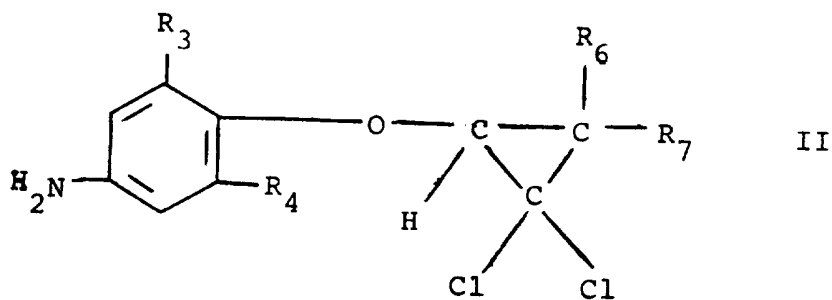
vari

- 15 R_1 är halogen eller metyl,
 R_2 är väte eller halogen,
 R_3 är väte, halogen eller metyl,
 R_4 är väte eller metyl, och
 R_6 och R_7 är lika eller olika och betecknar väte eller metyl.

20

2. Förfarande för framställning av acylurinämnen enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att alkoxianiliner med formeln

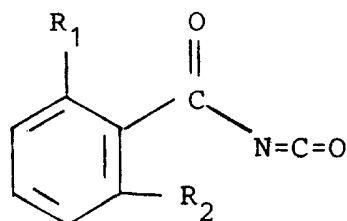
25



reageras med bensoylisocyanater med formeln

71730

5

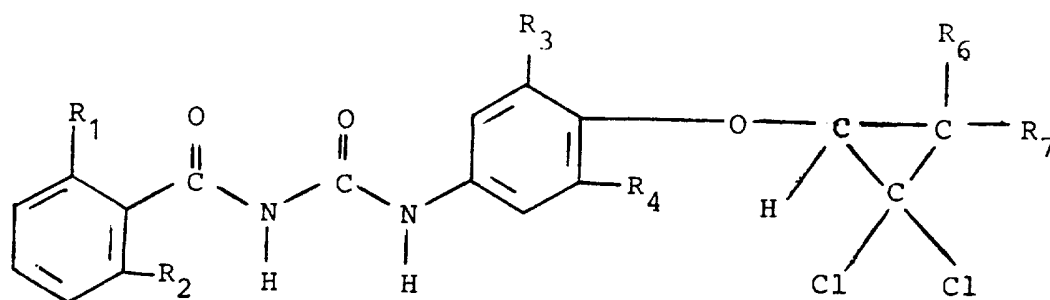


III

eventuellt under användande av ett lösningsmedel.

3. Insekticidmedel, k ä n n e t e c k n a d e
 10 därav, att de utom de nödvändiga bärarämnen innehåller
 en eller flera föreningar enligt formeln I

15



20

I

vari

R_1 är halogen eller metyl,

25 R_2 är väte eller halogen,

R_3 är väte, halogen eller metyl,

R_4 är väte eller metyl,

R_6 och R_7 är lika eller olika och betecknar väte eller metyl.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 726 684 (C 07 C 127/22).