



Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz
der DDR vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) ~~A 01 N 37/52~~
A 01 N 43/72
A 01 N 43/48

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD A 01 N / 321 852 4	(22)	16.11.88	(44)	17.10.90
(31)	263,604	(32)	31.10.88	(33)	US
	121,839		17.11.87		

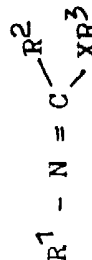
(71) siehe (73)
(72) Broadhurst, Michael D., US
(73) ICI Americas INC., Wilmington, US
(74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Insektizid wirksame Zusammensetzung

(55) neue heterocyclische Verbindungen; starke insektizide Wirkung; Anwendung zur Schädlingsbekämpfung Land- und Forstwirtschaft; Hygiene- und veterinärmedizinischer Sektor

(57) Die Erfindung betrifft insektizid wirksame Zusammensetzungen. Erfindungsgemäß enthalten die neuen Zusammensetzungen (A) eine insektizid wirksame Menge einer Verbindung der Formel (I), worin R¹, R², R³ und X die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben und (B) ein in Insektiziden geeignetes Verdünnungs- oder Trägermittel. Die erfindungsgemäßen insektiziden Zusammensetzungen werden angewandt zur Schädlingsbekämpfung in der Land- und Forstwirtschaft sowie auf dem Hygiene- und veterinärmedizinischen Sektor. Formel (I)

(I)



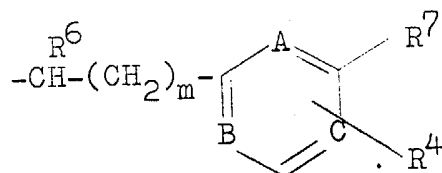
Patentansprüche:

1. Insektizid wirksame Zusammensetzungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie bestehen aus einer als Insektizid wirksamen Menge einer Verbindung mit der Formel

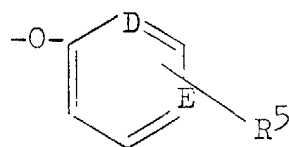


worin R^1 eine heterocyclische Gruppierung wie eine Pyridyl-, Chinolyl-, Isochinolyl-, Oxazolyl-, Isoxazolyl-, Thiazolyl-, Isothiazolyl-, Thiadiazolyl-, Furanyl-, Pyrazolyl- oder Benzoxazolylgruppe oder eine Benzthiazolylgruppe, die an den Imidat/Amidin-Stickstoff über ein aromatisches Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die heterocyclische Gruppierung gegebenenfalls durch 1 bis 4 Gruppen substituiert sein kann, die Halogene, C_1 - C_6 -Alkyl-, C_1 - C_4 -Halogenalkyl-, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy-, C_1 - C_4 -Alkylthio-, Methoxycarbonyl- oder Phenylgruppen sein können, unter der Voraussetzung, daß R^1 keine 3-Chlor-5-trifluormethylpyrid-2-yl-gruppe ist, R^2 eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, C_3 - C_7 -verzweigte Alkyl-, C_3 - C_4 -Cycloalkyl-, C_2 - C_6 -Alkenyl-, C_2 - C_6 -Halogenalkenyl-, C_1 - C_6 -Halogenalkyl-, C_2 - C_6 -Alkoxyalkyl- oder eine durch bis zu vier Methylgruppen oder bis zu zwei Halogene substituierte Cyclopropylgruppe bedeutet; X Sauerstoff, Schwefel oder eine -NH-Gruppierung darstellt; und wenn X Sauerstoff bedeutet, R^3 eine

(a)



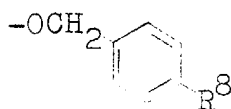
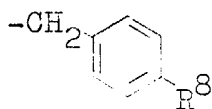
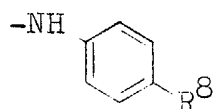
worin m 0 oder 1 ist, A, B und C jeweils Kohlenstoff- oder Stickstoffatome darstellen, unter der Voraussetzung, daß A, B und C nicht alle Stickstoff bedeuten und wenn zwei der Atome A, B und C Stickstoff darstellen, daß dann A und C Stickstoffatome sind, R^4 Wasserstoff, Monohalogen oder Dihalogen, R^6 Wasserstoff, eine Methylgruppe, Fluor oder eine Ethinylgruppe und R^7 (i) eine



Gruppierung, worin D und E jeweils Kohlenstoff oder Stickstoff bedeuten, unter der Voraussetzung, daß beide E Atome nicht Stickstoffatome darstellen und unter der weiteren Voraussetzung, daß wenn entweder A, B oder C Stickstoff bedeuten, D und E jeweils Kohlenstoff bedeuten, und

R^5 Wasserstoff, eine C_1 - C_4 -Alkyl-, C_1 - C_4 -Alkoxy-, Trifluormethyl-, Cyan-, C_1 - C_4 -Alkylthio-, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl-gruppe oder ein Mono- oder Polyhalogensubstituent sind;

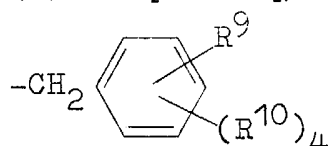
(ii)



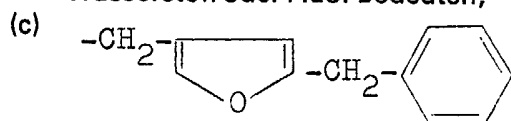
worin R^8 Wasserstoff oder Halogen ist; oder

(iii) $-O-CH_2-CH=CH_2$;

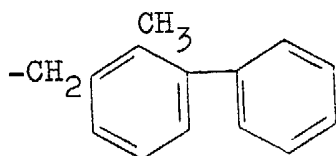
(b)



worin (i) R⁹ 4-Fluor-, 4-Methoxymethyl- oder 4-Propargyl und R¹⁰ Fluor bedeutet oder (ii) R⁹ 3- oder 4-Allyl, 3- oder 4-Propargyl- oder 3- oder 4-(Mono- oder Dihalogen)-allyl und R¹⁰ Wasserstoff oder Fluor bedeuten;

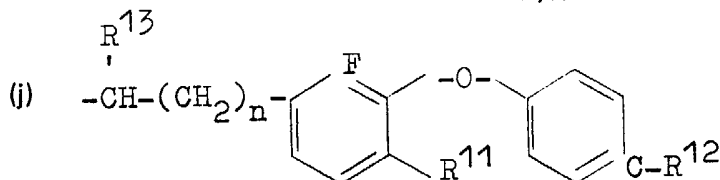


- (d) 4-Phenoxy-2-buten-2-yl,
- (e) 3-Brom-4-fluorbenzyl,
- (f) 4-(Benzyloxy)benzyl,
- (g) 4-(4-Fluorbenzyloxy)benzyl oder
- (h)



und

wenn X Schwefel oder -NH- bedeutet, R³

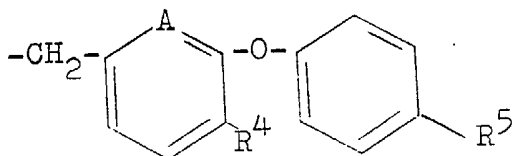


worin n gleich 0 oder 1 ist, F und G unabhängig voneinander Stickstoff oder Kohlenstoff bedeuten, unter der Voraussetzung, daß F und G nicht gleichzeitig Stickstoff darstellen, R¹¹ Wasserstoff oder Halogen ist, R¹² Wasserstoff, Mono- oder Dihalogen, eine C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, Trifluormethyl-, Cyan-, C₁-C₄-Alkylthio-, C₁-C₄-Alkylsulfonylgruppe darstellt und R¹³ Wasserstoff oder eine Methylgruppe ist;

- (k) Pentafluorbenzylgruppen; oder
- (l) 2-Methyl-3-phenylbenzylgruppen

und (B) einem in Insektiziden geeigneten Verdünnungsmittel oder Trägermittel.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie Verbindungen der Formel (I) enthalten, worin R² eine mono- oder disubstituierte Pyridylgruppe darstellt, in der die Substituenten Halogene, Trifluormethyl-, Methoxy-, Ethoxy-, 2,2,2-Trifluoerhoxy-, Methylthio- oder Methylgruppen sind.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß in den Verbindungen der Formel (I) R³ die Formel



worin R Stickstoff oder Kohlenstoff bedeutet und R⁴ und R⁵ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen bedeuten, aufweist.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß in den Verbindungen der Formel (I) A ein Kohlenstoffatom und R⁴ sowie R⁵ jeweils Wasserstoff bedeuten.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß in den Verbindungen der Formel (I) A ein Kohlenstoffatom darstellt, R⁴ Wasserstoff und R⁵ Fluor oder Chlor bedeutet.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß in den Verbindungen der Formel (I) A ein Kohlenstoffatom, R⁴ Fluor und R⁵ Wasserstoff bedeuten.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß in den Verbindungen der Formel (I) R⁴ Fluor und R⁵ Chlor darstellen.
8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **gekennzeichnet dadurch**, daß in den Verbindungen der Formel (I) R² eine Isopropylgruppe bedeutet.
9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **gekennzeichnet dadurch**, daß in den

Verbindungen der Formel (I) R^2 eine Isopropenylgruppe und X Sauerstoff darstellen.

10. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten, **gekennzeichnet dadurch**, daß auf das Insekt, auf den Ort, an dem sich das Insekt befindet oder auf den Ort, an dem eine Bekämpfung mit Insektiziden erwünscht ist, eine als Insektizid wirksame Menge einer Verbindung oder Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 angewendet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft insektizid wirksame Zusammensetzungen, die aus einer als Insektizid wirksamen Menge einer erfindungsgemäßen Verbindung und einem als in Insektiziden geeigneten Verdünnungs- oder Trägermittel bestehen. Ein weiterer Erfindungsgegenstand beinhaltet ein Verfahren zur Bekämpfung von Insekten durch Verabreichung von als Insektizide wirksamen Mengen erfindungsgemäßer Verbindungen oder Zusammensetzungen auf den Ort, an dem die Bekämpfung erwünscht ist. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden angewandt in der Land- und Forstwirtschaft sowie auf dem Hygiene- und veterinärmedizinischen Sektor.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es sind keine Angaben darüber bekannt, welche Verbindungen bisher in insektizid wirksamen Zusammensetzungen für die Bekämpfung von Insekten in der Land- und Forstwirtschaft sowie auf dem Hygiene- und veterinärmedizinischen Sektor angewandt wurden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von neuen Zusammensetzungen mit starker insektizider Wirkung, die vorteilhaft eingesetzt werden können für die Schädlingsbekämpfung in der Land- und Forstwirtschaft sowie auf dem Hygiene- und veterinärmedizinischen Sektor.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen aufzufinden, die als Wirkstoff in insektiziden Zusammensetzungen mit den gewünschten Eigenschaften geeignet sind.

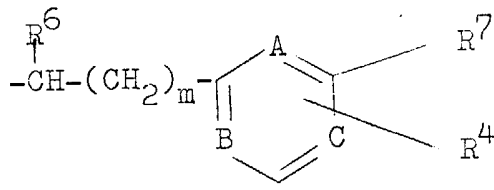
Erfindungsgemäß werden in den neuen insektizid wirksamen Zusammensetzungen als insektizid wirksame Verbindung heterocyclische Verbindungen mit der allgemeinen Formel



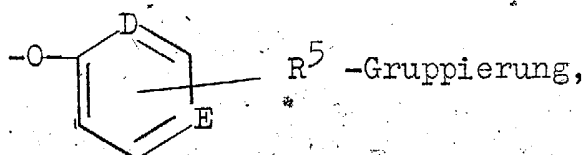
angewandt, worin R^1 eine gegebenenfalls substituierte heterocyclische Gruppierung, R^2 eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkenylgruppe, X Sauerstoff, Schwefel oder eine -NH-Gruppe und R^3 (a) eine ggf. substituierte 3-Phenoxyphenalkyl-, 3-Phenoxypyridylalkyl-, 3-Pyridyloxyphenylalkyl-, 3-Phenylaminophenalkyl-, 3-Benzylphenalkyl- oder 3-Benzoyloxyphenalkylgruppe, (b) eine Benzylfuranylmethylgruppierung, (c) eine 3- oder 4-substituierte Benzyl- oder Tetrafluorbenzylgruppierung, (d) eine 4-Phenoxy-2-buten-2-yl-Gruppierung oder (e) eine 2-Methyl-3-phenylbenzylgruppierung bedeuten.

Insbesondere bedeuten R^1 eine heterocyclische Gruppe wie eine Pyridyl-, Chinolyl-, Isochinolyl-, Oxazolyl-, Isoxazolyl-, Thiazolyl-, Isothiazolyl-, Thiadiazolyl-, Furanyl-, Pyrazolyl- oder Benzoxazolyl-gruppe oder eine Benzthiazolylgruppe, die an den Imidat-Amidinstickstoff über ein aromatisches Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei diese heterocyclische Gruppierung ggf. durch 1 bis 4 Gruppen substituiert sein kann, die Halogene, C_1-C_6 -Alkyl-, C_1-C_4 -Halogenalkyl-, C_1-C_4 -Halogenalkoxy-, C_1-C_4 -Alkoxy-, C_1-C_4 -Alkylthio-, Methoxycarbonyl- oder Phenylgruppen sein können, unter der Voraussetzung, daß R^1 nicht eine 3-Chlor-5-trifluormethyl-pyrid-2-yl-gruppe ist; R^2 eine Methyl-, Ethyl-, Propyl-, verzweigte C_3-C_7 -Alkyl-, C_3-C_4 -Cycloalkyl-, C_2-C_6 -Alkenyl-, C_2-C_6 -Halogenalkenyl-, C_1-C_6 -Halogenalkyl-, C_2-C_6 -Alkoxyalkyl- oder eine Cyclopropylgruppe, die durch bis zu vier Methylgruppen oder bis zu zwei Halogenatome substituiert ist; X Sauerstoff, Schwefel oder eine -NH-Gruppierung; wenn X Sauerstoff ist, dann bedeutet R^3

(a)

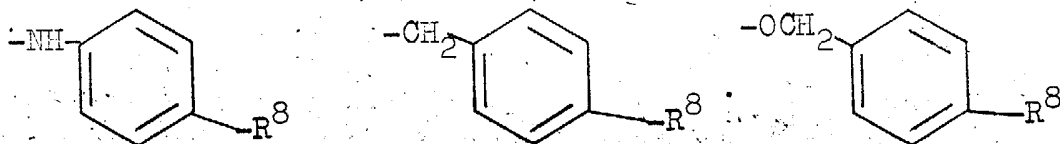


worin m 0 oder 1 bedeutet, A, B und C jeweils Kohlenstoff oder Stickstoff darstellen, vorausgesetzt, daß alle A, B und C nicht Stickstoff bedeuten und wenn zwei der Atome A, B und C Stickstoff darstellen, dann sind A und C Stickstoff, R^4 Wasserstoff, ein Halogen oder zwei Halogene bedeutet, R^6 Wasserstoff, eine Methylgruppe, Fluor oder eine Ethinylgruppe darstellt und R^7 (i) eine



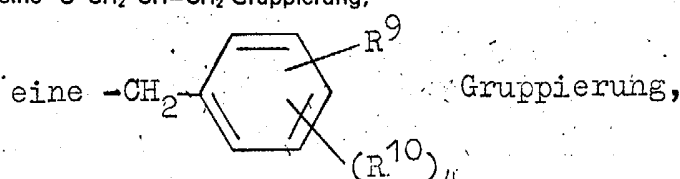
in der D und E jeweils Kohlenstoff oder Stickstoff bedeuten, vorausgesetzt, daß nicht beide Atome D und E Stickstoff darstellen und weiter vorausgesetzt, daß, wenn eines der Atome A, B oder C Stickstoff bedeutet, sowohl D als auch E Kohlenstoff darstellen, und R^5 Wasserstoff, eine C_1 - C_4 -Alkyl-, C_1 - C_4 -Alkoxy-, Trifluormethyl-, Cyan-, C_1 - C_4 -Alkylthio-, C_1 - C_4 -Alkylsulfonylgruppe oder ein oder mehrere Halogene bedeutet;

(ii)



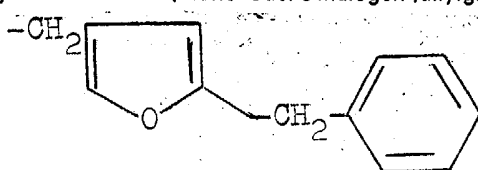
worin R_8 Wasserstoff oder Halogen darstellt, oder (iii) eine $-O-CH_2-CH=CH_2$ -Gruppierung;

(b)



in der (i) R^9 4-Fluor-, 4-Methoxymethyl- oder 4-Propargylgruppen und R^{10} Fluor oder (ii) R^9 eine 3- oder 4-Allyl-, 3- oder 4-Propargyl- oder 3- oder 4-(Mono- oder Dihaloge-)allylgruppe und R^{10} Wasserstoff oder Fluor bedeuten;

(c)

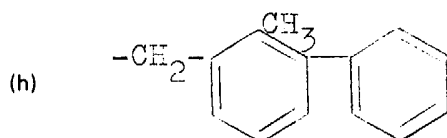


(d) eine 4-Phenoxy-2-buten-2-yl-gruppe,

(e) eine 3-Brom-4-fluorbenzylgruppe,

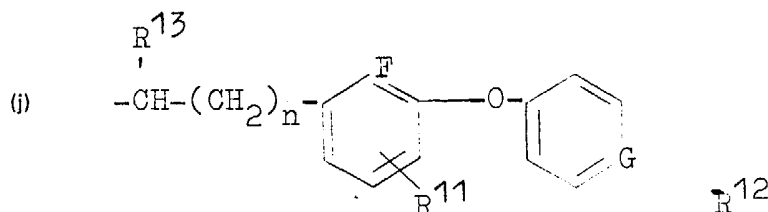
(f) eine 4-(Benzyloxy)benzylgruppe,

(g) eine 4-(4-Fluorbenzyloxy)benzylgruppe oder



und

wenn X Schwefel oder eine -NH-Gruppierung darstellt, dann ist R^3



worin n 0 oder 1 ist, F und G unabhängig voneinander Stickstoff oder Kohlenstoff darstellen, vorausgesetzt, daß F und G nicht gleichzeitig beide Stickstoff bedeuten, R^{11} Wasserstoff oder Halogen, R^{12} Wasserstoff, Mono- oder Dihaloge, eine C_1 - C_4 -Alkyl-, C_1 - C_4 -Alkoxy-, Trifluormethyl-, Cyan-, C_1 - C_4 -Alkylthio-, C_1 - C_4 -Alkylsulfonylgruppe und R^{13} Wasserstoff oder eine Methylgruppe bedeuten,

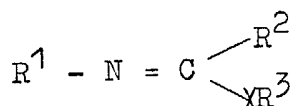
(k) eine Pentafluorbenzylgruppe oder

(l) eine 2-Methyl-3-phenylbenzylgruppe bedeuten.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind bei der Bekämpfung verschiedener Arten von Insekten wirksam, insbesondere bei der Anwendung als Blattspritzmittel.

Der Begriff „Insekten“, wie er hierin verwendet wird, bezieht sich auf die Breite und allgemeine Anwendung des Begriffes und nicht nur auf jene Lebewesen, die im Sinne der Biologie streng als Insekten klassifiziert sind. Zusätzlich zu jenen, die zu der Klasse der Insekten gehören, kann dieser Begriff einige Klassen von Acariden wie Milben und andere einschließen.

Die neuen, erfindungsgemäßen Verbindungen haben die allgemeine Formel



in der R^1 , R^2 , R^3 und X wie oben definiert sind. Der Begriff „Imidat-/Amidin-Stickstoff“ wird so verwendet, um ein Stickstoffatom zu bezeichnen, wie es in der allgemeinen Formel dargestellt ist.

Weiterhin werden hierin verwendet:

„Halogen“ beinhaltet Chlor, Brom, Fluor und Iod,

„Alkylgruppe“ bezeichnet gesättigte, acyclische Kohlenwasserstoffgruppen (geradkettig oder verzweigt) mit der angegebenen Anzahl von Kohlenstoffatomen, z. B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropylgruppen usw.

„Halogenalkyl- und Halogenalkoxygruppen“ beziehen sich auf Alkyl- und Alkoxygruppen mit der angegebenen Anzahl von Kohlenstoffatomen, die durch ein oder mehrere gleiche oder verschiedene Halogenatome substituiert sind;

„Cycloalkylgruppen“ bezeichnen gesättigte, cyclische Kohlenwasserstoffgruppen mit der angegebenen Anzahl von Kohlenstoffatomen, z. B. Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl- und Cyclohexylgruppen;

„Alkenylgruppen“ bezeichnen ungesättigte, acyclische Kohlenwasserstoffgruppen mit der angegebenen Anzahl von Kohlenstoffatomen mit einer oder mehreren olefinischen Doppelbindungen, z. B. Vinyl-, Propenyl-, Isopropenyl-, 1-Butenyl-, Butadienylgruppen und ähnlichen;

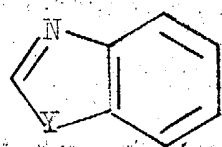
„Alkoxyalkylgruppen“ bezeichnen gesättigte acyclische Gruppierungen mit zwei Alkylgruppen, die durch ein Sauerstoffatom miteinander verbunden sind und die die angegebene Gesamtzahl an Kohlenstoffatomen aufweisen, z. B. Methoxymethyl-, Methoxyethyl-, Ethoxymethylgruppen und ähnliche;

„Phenalkylgruppen“ bezeichnen Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die durch eine Phenylgruppe substituiert sind, z. B. eine Benzyl- oder Phenethylgruppe oder eine ähnliche;

„Propargylgruppe“ bezeichnet eine 2-Propinylgruppe, $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ und

„Allylgruppe“ bezeichnet eine 2-Propenylgruppe, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Im allgemeinen bedeutet R_1 eine heterocyclische Gruppierung mit 5 bis 10 Ringgliedern, die ein oder zwei Ringe bilden können und gegebenenfalls substituiert sind, wie es unten beschrieben wird. Die heterocyclischen Gruppen, die durch R_1 dargestellt werden, außer im Falle der Benzoxazolyl- und Benzthiazolylgruppen, können an das Imidat/Amidin-Stickstoffatom an einer beliebigen Position des Ringes gebunden sein. Somit schließen die Pyridylgruppen die 2-, 3- und 4-Pyridylgruppen ein. Die Benzoxazolyl- und Benzthiazolylgruppen haben die Formel



worin Y Schwefel oder Sauerstoff bedeutet. In den erfindungsgemäßen Verbindungen sind diese Gruppierungen an das Imidat-/Amidin-Stickstoffatom durch ein Kohlenstoffatom im aromatischen Teil des Ringes, d. h. in der 4-, 5-, 6- oder 7-Position, gebunden.

Der durch R_1 dargestellte heterocyclische Ring kann unsubstituiert sein, oder er kann in einer beliebigen Position durch ein oder mehrere Halogenatome, Alkyl-, Alkoxy-, Halogenalkyl-, Alkylthio-, Halogenalkoxy-, Alkylsulfonyl-, Carbmethoxy- oder Phenylgruppen oder durch eine Kombination von Gruppen dieser Aufzählung substituiert sein. Bevorzugte substituierte Ringe sind u. a.:

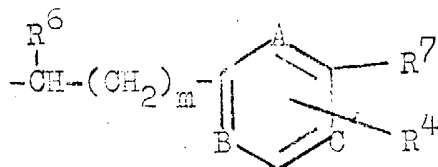
Mono- oder disubstituierte Pyridylringe, in denen die Substituenten Halogen, Trifluormethyl-, Methoxy-, Ethoxy-, 2,2,2-Trifluorethoxy-, Methylthio- und/oder Methylgruppen sind, ausgenommen 3-Chlor-5-trifluormethyl-pyrid-2-ylgruppen; monosubstituierte Oxazolyl-, Thiazolyl- und Thiadiazolylringe, in denen die Substituenten Halogene, Methyl- oder Trifluormethylgruppen sind, und

2-(C_1 - C_4 -Alkyl-)benzoxazolyl- und Benzthiazolylgruppierungen. Bevorzugte Typen unter den verschiedenen Untergruppen, die in die allgemeine Definition von R_3 fallen, sind:

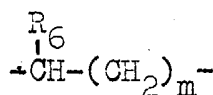
Im Falle R_4 und R_{12} : Wasserstoff und 2-, 4- oder 6-Monohalogen, insbesondere Monochlor und Monofluor;

Im Falle R_5 und R_{13} : 2-, 3- oder 4-Halogen, 2,4-, 3,4- oder 3,5-Dihalogen, insbesondere Difluor, Pentahalogen, insbesondere Pentafluor, 4-Methylgruppen, 4-Trifluormethylgruppen, 4-Methoxy-, 4-Methylthio- und 4-Methylsulfonylgruppen.

Im Folgenden werden spezielle Ausführungsformen von Gruppen, die in die Definition von R_3 fallen, gegeben. Zur Erleichterung der Zuordnung der Positionen von Substituenten in Verbindungen des Typs



wird die Position der Bindung der Gruppe

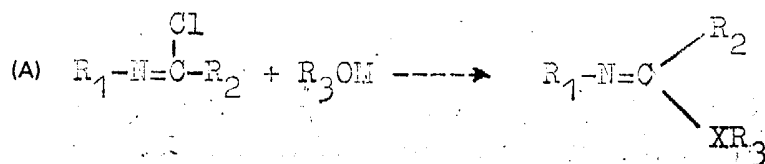


mit der Positionsangabe 1 versehen und der Position der Gruppe R^7 wird die Positionsangabe 3 gegeben. Wenn A, B oder C ein Stickstoffatom bedeuteten, wurden die Verbindungen als Pyrid-2-yl, Pyrid-6-yl bzw. Pyrid-4-yl bezeichnet:

3-Phenoxybenzyl,
 3-Phenoxy-(alpha-methyl)benzyl,
 3-Phenoxyphenethyl,
 3-(4-Pyridyloxy)benzyl,
 4-Pyridyloxybenzyl,
 3-(4-Fluorphenoxy)benzyl,
 3-(4-Chlorphenoxy)benzyl,
 3-(4-Bromphenoxy)benzyl,
 3-(4-Iodphenoxy)benzyl,
 3-(2,4-Difluorphenoxy)benzyl,
 3-(3,4-Difluorphenoxy)benzyl,
 3-(3,5-Difluorphenoxy)benzyl,
 3-(2,3,4,5,6-pentafluorphenoxy)benzyl,
 3-(4-Fluorphenoxy)-4-fluorbenzyl,
 3-(4-Fluorphenoxy)-4-chlorbenzyl,
 3-(4-Chlorphenoxy)-4-fluorbenzyl,
 3-Phenoxy-4-fluorbenzyl,
 3-(4-Fluorphenoxy)-6-chlorbenzyl,
 3-(4-Fluorphenoxy)-5-fluorbenzyl,
 3-(4-Fluorphenoxy)-4,6-difluorbenzyl,
 3-(4-Methylphenoxy)benzyl,
 3-(4-Methoxyphenoxy)benzyl,
 3-(3,4-Difluorphenoxy)-4-fluorbenzyl,
 3-(3-Fluorphenoxy)benzyl,
 3-(2-Fluorphenoxy)benzyl,
 3-(3-Chlorphenoxy)benzyl,
 3-(4-Trifluormethyl-phenoxy)benzyl,
 3-(4-Methylthiophenoxy)benzyl,
 3-(4-Fluorphenoxy)-(alpha-fluor)benzyl,
 3-Phenoxy-pyrid-2-yl-methyl,
 3-Phenoxy-pyrid-4-yl-methyl,
 3-Phenoxy-pyrid-6-yl-methyl,
 3-(4-Methylphenoxy)pyrid-2-yl-methyl,
 3-(4-Fluorphenoxy)pyrid-2-yl-methyl,
 3-(4-Chlorphenoxy)pyrid-2-yl-methyl,
 3-(4-Fluorphenoxy)pyrid-4-yl-methyl,
 3-(4-Bromphenoxy)pyrid-2-yl-methyl,
 3-(4-Chlorphenoxy)pyrid-4-yl-methyl,
 3-(4-Chlorphenoxy)pyrid-6-yl-methyl,
 3-(3,4-Difluorphenoxy)pyrid-2-yl-methyl,
 3-(Pyrid-2-yloxy)benzyl,
 3-(4-Chlorpyrid-2-yloxy)benzyl,
 2,3,4,5,6-Tetrafluorbenzyl,
 4-Methoxymethyl-2,3,5,6-tetrafluorbenzyl,
 4-Propargyl-2,3,5,6-tetrafluorbenzyl,
 3-Allyloxybenzyl,
 1-(3-Phenoxyphenyl)prop-2-ynyl,
 3-(Benzyl)benzyl,
 3-(Benzyloxy)benzyl,
 3-(4-Fluorbenzyloxy)benzyl,
 3-(Phenylamino)benzyl,
 3-(4-Fluorphenylamino)benzyl,
 2-Methyl-3-phenylbenzyl,
 3-Brom-4-fluorbenzyl,
 4-Phenoxy-2-buten-2-yl,
 4-(4-Fluorbenzyloxy)benzyl,
 5-Benzyl-3-furanylmethyl.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können nach den folgenden Verfahren hergestellt werden, in deren Beschreibungen R₁, R₂ und R₃ die Bedeutung aufweisen, wie sie hierin bereits definiert worden ist.

Verbindungen des Typs (I), in denen X Sauerstoff darstellt, können durch Umsetzung eines Imidoylchlorids mit einem Alkalimetallalkoxid nach der allgemeinen Umsatzgleichung (A) erhalten werden:



worin M ein Alkalimetall, vorzugsweise Natrium oder Kalium, bedeutet.

Diese Umsetzung wird bei einer Temperatur im Bereich von ungefähr -70°C bis ungefähr +65°C, und am meisten bevorzugt bei etwa Zimmertemperatur, innerhalb einer Zeit im Bereich von etwa 5 Minuten bis zu ungefähr 48 Stunden ausgeführt. Die

Umsetzung wird in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt, z.B. einem aromatischen Kohlenwasserstoff wie Benzen, Toluol, Xylen oder Naphthalin, oder einem Ether wie Diethylether, Diisopropylether, Diisoamylether, Dibutylether, Furan, 1,2-Dimethoxyethan oder Tetrahydrofuran (vorzugsweise Tetrahydrofuran). In einigen Fällen, die dem Fachmann bekannt sind, ist es vorteilhaft, die Lösung des Alkalimetallalkoxids zu der Lösung des Imidoylechlorids zuzusetzen oder einen größeren Überschuß an Alkoxid zu verwenden. Das Reaktionsprodukt kann durch übliche Verfahren isoliert werden.

Das Alkoxid R_3OM wird durch Umsetzung eines geeigneten Alkohols, z.B. 3-Phenoxybenzylalkohol, mit einer alkalimetallhaltigen Base, z.B. einem Alkalimetallhydrid (z.B. Kalium- oder vorzugsweise Natriumhydrid) in Gegenwart eines Lösungsmittels, z.B. solchen, wie sie bei der Umsetzung des Alkalimetallalkoxids mit dem Imidoylechlorid verwendet werden, hergestellt. Im allgemeinen wird diese Umsetzung bei der Rückflußtemperatur des Lösungsmittels in inerter Atmosphäre innerhalb einer Zeitspanne bis zu 2 Stunden durchgeführt.

Einige erfindungsgemäße Verbindungen werden aus Alkoholen R_3OH hergestellt, die gegenüber starken Basen wie den Alkalimetallen empfindlich sind und von ihnen negativ beeinflusst werden können (z.B. zersetzt werden), z.B. von den Alkalimetallhydriden, die zur Darstellung der Alkoxide R_3OM verwendet werden. Alkohole, die gegenüber solchen starken Basen empfindlich sind, sind u.a. Phenoxy-pyridylalkohole, α -Ethinylalkohole (R_6 ist eine Ethinylgruppe) wie 1-(3-Phenoxyphenyl)-2-propin-1-ol und Tetrafluorpropargylbenzylalkohol.

Verbindungen dieses Typs können durch direkte Umsetzung des Alkohols mit dem Imidoylechlorid in Gegenwart eines tertiärenamins als Base und einer die Reaktion auslösenden Menge eines 4-(Diniederem alkyl)aminopyridin, vorzugsweise 4-Dimethylaminopyridin, dargestellt werden.

Tertiäre Amine, die in diesem Verfahren eingesetzt werden können, sind u.a. Trialkylamine wie Trimethyl-, Triethyl-, Tri-n-butylamin und ähnliche sowie tertiäre Amine mit unterschiedlichen Alkylgruppen, N,N-Dialkylaniline wie N,N-Dimethylanilin, Pyridin und eine Vielzahl substituierter Pyridine.

Bevorzugte tertiäre Amine, primär aus ökonomischen Gründen, sind Triethylamin, N,N-Dimethylanilin und Pyridin. Das tertiäre Amin kann ebenfalls eine zusätzliche Menge des Katalysators 4-Di-(niedere alkyl)aminopyridin sein, die größer als die zur Katalyse der Reaktion notwendige Menge ist.

Das tertiäre Amin wird vorzugsweise in stöchiometrisch notwendiger Menge bezogen auf den Alkohol verwendet, kann jedoch auch in größerer Menge eingesetzt werden. Der Promotor 4-Di-(niedere alkyl)aminopyridin kann in einer Menge von ungefähr 0,05 bis ungefähr 1 Äquivalent, vorzugsweise zwischen ungefähr 0,05 und 0,15 Äquivalente je Äquivalent Alkohol, am meisten bevorzugt von ungefähr 0,1 Äquivalent, eingesetzt werden.

Dieses Verfahren wird bevorzugt bei Temperaturen im Bereich von ungefähr 20°C bis ungefähr 50°C durchgeführt. Niedrigere Temperaturen können auch angewendet werden, dann ist jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit viel kleiner. Das Verfahren wird in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt, z.B. einem aromatischen Kohlenwasserstoff (wie Benzen, Toluol oder Xylen), einem chlorierten Lösungsmittel (z.B. Methylenchlorid, Ethylendichlorid oder Chlorbenzen) oder einem Ether (z.B. Diethylether, Dioxan oder Tetrahydrofuran).

Dieses Verfahren ist insbesondere zur Darstellung von Verbindungen aus basenempfindlichen Alkoholen geeignet, kann jedoch auch zur Darstellung von erfindungsgemäßen Verbindungen aus anderen Alkoholen, wie sie hierin beschrieben worden sind, angewendet werden.

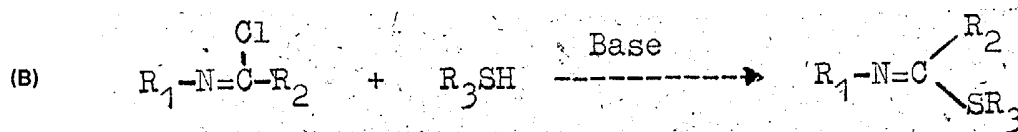
Die Alkohole können, wenn sie nicht handelsüblich sind, nach bekannten Verfahren hergestellt werden, z.B. nach solchen, wie sie in den US-PS 4.256.893, 4.261.920 und 4.329.518 und im Band 7 des Lehrbuches „Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel“ (für Phenoxybenzyl-, Phenoxy-pyridyl- und Pyridyloxybenzylalkohole), in der Arbeit von Elliott et al., J. Chem. Soc. (C), 1971, S. 2551–2554 (für S-Benzyl-2-furanylmethanol); in Pesticide Science 14, 560–570 (1983) (für 2-Methyl-3-phenylbenzylalkohol); im US-PS 4.370.346 und 4.594.355, im GB-PS 2.122.616, in den EP-PA 196.156 und 271.240, und in J. Sci. Food & Agriculture 18, 167 (1967) für unterschiedlich substituierte Benzylalkohole, in der EP-PA 211.561 für 3-Phenylaminobenzylalkohole, im CH-PS 549.342 für 4-Phenoxy-2-butyl-1-ol und in der JP-PS 49-27.331 für 1-(3-Phenoxyphenyl)-2-propin-1-ol beschrieben worden sind.

Alpha-Fluorphenoxybenzyl-derivate werden aus alpha-Fluorbenzylhalogeniden (vorzugsweise den Bromiden) und nicht aus den Alkoholen durch Umsetzung mit einem Amid R_1NHCOR_2 in Gegenwart eines das Halogenidion bindenden Mittels, z.B. Silberoxid oder einem Silbersalz, in einem inerten Lösungsmittel hergestellt. Die Reaktionstemperaturen liegen im Bereich von ungefähr -20°C bis ungefähr 100°C. Zur Darstellung des Imidoylechlorids kann man von einem Amin mit der Formel R_1NH_2 oder einem Amid der Formel $R_1NHC(O)R_2$ ausgehen, was von der Verfügbarkeit der Stoffe abhängt. Die Amine sind entweder im allgemeinen erhältlich oder können nach Verfahren hergestellt werden, die nach dem Stand der Technik bekannt sind, z.B. nach denen, die im „Compendium of Organic Synthetic Methods“ von Harrison et al., Wiley-Interscience, New York, 1971, beschrieben worden sind. Die Amide können, wenn sie nicht handelsüblich sind, durch Umsetzung des Amins mit einem geeigneten Säurechlorid mit der allgemeinen Formel $R_2C(O)Cl$ hergestellt werden. Die Temperatur dieser Umsetzung liegt im Bereich von ungefähr -40°C bis ungefähr +80°C. Geeignete Lösungsmittel für diese Umsetzung sind u.a. Kohlenwasserstoffe wie Toluol, und chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Dichlorethan, Tetrachlorethan und ähnliche, vorzugsweise Methylenchlorid. Diese Umsetzung wird in Gegenwart einer Base, vorzugsweise einem tertiären Amin, durchgeführt. Geeignete Basen sind u.a. Triethylamin, Chinolin, Dimethylanilin, Diethylanilin und Pyridin. Die bevorzugte Base ist Triethylamin. Das so hergestellte Amid wird durch übliche Techniken gewonnen und gereinigt.

Das Imidoylechlorid kann aus dem Amid durch Umsetzung mit einem Chlorierungsmittel wie Phosphor-V-chlorid oder Phosgen in einem organischen Lösungsmittel, das bei der Darstellung von Amiden verwendet wird (vorzugsweise Methylenchlorid) dargestellt werden. Diese Umsetzung wird in Inertgas-Atmosphäre innerhalb einer Zeit bis zu 10 Stunden, vorzugsweise innerhalb 1 bis 4 Stunden, bei einer Temperatur von ungefähr 0°C bis ungefähr 110°C durchgeführt. Bevor das Imidoylechlorid enthaltende Produkt in die Endstufe überführt wird, sollten alle Stoffe wie Phosphoroxychlorid oder Chlorwasserstoff, die mit dem Alkoxid, dem Mercaptid, dem Mercaptan oder dem Amin in der letzten Stufe reagieren können, abgetrennt werden. Das kann im allgemeinen durch Verdampfen oder Destillation erfolgen.

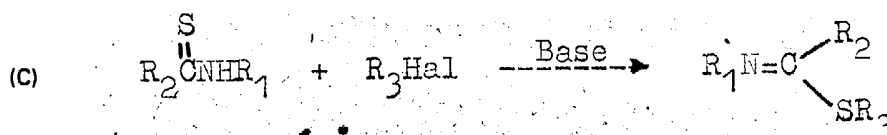
Verbindungen, in denen X Schwefel bedeutet, können auf ähnlichen Wegen hergestellt werden wie jene, in denen X Sauerstoff

bedeutet (durch Bildung des Alkalimetallmercaptids). Weiterhin können sie durch Umsetzung des entsprechenden Imidoylchlorids mit dem geeigneten Mercaptan in Gegenwart einer Base nach der Gleichung



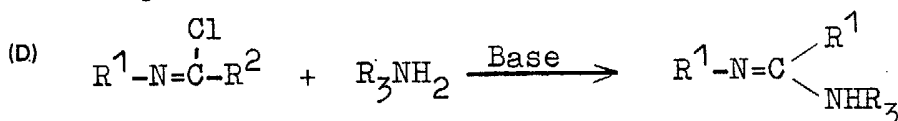
dargestellt werden. Diese Umsetzung wird durch Kochen am Rückfluß innerhalb einer Zeit von ungefähr 30 bis ungefähr 60 Minuten durchgeführt. Die dabei verwendete Base ist ein tertiäres Amin, wie es z. B. bei der Darstellung des Amids aus dem Amin verwendet wurde, vorzugsweise Triethylamin. Diese Umsetzung wird in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels, wie es z. B. bei der Umsetzung des Alkalimetallalkoxids mit dem Imidoylchlorid verwendet worden ist, vorzugsweise in Tetrahydrofuran, durchgeführt. Die Reaktion zwischen dem Mercaptan und dem Imidoylchlorid ist exotherm, folglich muß die Zugabe des Imidoylchlorids sorgfältig gesteuert werden. Das Reaktionsprodukt kann durch übliche Verfahren abgetrennt werden.

Mercaptane der Formel R_3SH werden in der DE-PS 2.944.849 beschrieben. Verbindungen, in denen X Schwefel bedeutet, können auch durch Alkylierung eines Thioamids nach der Gleichung



in der R_1 , R_2 und R_3 wie oben definiert sind und Hal ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor, bedeutet, hergestellt werden. Die Thioamide können, wenn sie nicht leicht zugänglich sind, durch Umsetzung des entsprechenden Amins und Lawessons Reagens dargestellt werden. Die Umsetzung (C) wird im allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von ungefähr -20°C bis ungefähr 110°C innerhalb einer Zeit von ungefähr 1 bis ungefähr 20 Stunden in Gegenwart eines Lösungsmittels, z. B. einem aromatischen Kohlenwasserstoff wie Benzen, Toluol, Xylen oder Naphthalin, oder einem Ether wie Diethyl-, Diisopropyl-, Diisobutyl- oder Dibutylether, Furan, Tetrahydrofuran oder 1,2-Dimethoxyethan, und einer geeigneten Base wie einem Alkalimetallhydrid durchgeführt. Das Endprodukt kann durch übliche Verfahren abgetrennt werden.

Verbindungen, in denen X Stickstoff bedeutet, können durch Umsetzung eines geeigneten Imidoylchlorids mit einem Amin nach der Gleichung



dargestellt werden. Ein geeignetes Lösungsmittel ist auch hier wiederum Tetrahydrofuran. Diese Umsetzung kann bis zur Vollständigkeit bis zu 48 Stunden dauern und wird in einer Inertgas-Atmosphäre bei Temperaturen von -40°C bis zu $+80^\circ\text{C}$ durchgeführt. Wiederum sollte darauf geachtet werden, das Imidoylchlorid vorsichtig kontrolliert zuzugeben, um die Temperatur innerhalb des geeigneten Bereiches zu halten. Die als Ausgangsstoffe verwendeten Amine werden z. B. in den EP-PA 6.155 und 6.180 beschrieben. Die Base ist ein tertiäres Amin, vorzugsweise Triethylamin. Das Endprodukt wird durch übliche Verfahren abgetrennt.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

Beispiel

In diesem Beispiel wird die allgemeine Vorschrift zur Herstellung von erfindungsgemäßen Verbindungen nach der Umsetzungsgleichung (A) erläutert.

Darstellung von N-(6-Chlor-3-pyridyl)-0-(3-phenoxybenzyl)-isobutyrylimidat (Verbindung 1)

A. Darstellung des Amids

Zu einer Lösung von 10 g (0,078 Mol) 5-Amino-2-chlor-pyridin und 11,2 ml (0,08 Mol) Triethylamin in 100 ml Dichlormethan werden unter Rühren 7,8 ml (0,075 Mol) Isobutyrylchlorid bei Kühlung mit einem Eisbad tropfenweise zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt. Sobald das Reaktionsgemisch Zimmertemperatur erreicht hat, werden 100 ml Wasser zugegeben. Die Schichten wurden getrennt und die organische Schicht über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Durch Eindampfen am Rotationsverdampfer wurde 6-Chlor-3-pyridyl-isobutyrylamid erhalten. Der rohe Feststoff konnte aus Toluol umkristallisiert werden und ergab Kristalle mit dem $F = 118-120^\circ\text{C}$.

B. Darstellung des Imidoylchlorids

Zu einer Lösung von 2,0 g (0,010 Mol) des Produktes der Stufe (A) in 50 ml Dichlormethan unter einer Argon-Atmosphäre wurden 2,1 g (0,010 Mol) Phosphor-V-chlorid gegeben. Nach 2 Stunden wurde die so erhaltene Lösung in einen Rotationsverdampfer überführt. Das Lösungsmittel wurde bei 20 mm Hg entfernt und der Rückstand bei einem Vakuum von weniger als 1 mm Hg bei 40°C verdampft. Das so erhaltene N-(6-Chlor-3-pyridyl)-1-chlor-2-methylpropylenamin war ein viskoses Öl, das sofort in die Stufe (D) eingesetzt wurde.

C. Herstellung des Alkoxids

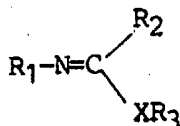
Zu einer Suspension von 0,29 g (0,012 Mol) Natriumhydrid in 40 ml trockenem Tetrahydrofuran wurden unter Rühren und unter Argon 2,2 g (0,011 Mol) 3-Phenoxybenzylalkohol gegeben. Dieses Gemisch wurde 30 Minuten am Rückfluß gekocht und dann abgekühlt. Die so erhaltene hellgelbe Lösung von Natrium-3-phenoxybenzylat wurde in der Endstufe (D) eingesetzt.

D. Darstellung des Imidats

Das rohe Imidoylechlorid aus Stufe (B) wurde in 10 ml trockenem THF gelöst und tropfenweise bei Zimmertemperatur unter Kühlung innerhalb mehrerer Minuten zu der THF-Lösung des Alkoxids aus Stufe (C) zugegeben. Nach einer weiteren Stunde wurde das so erhaltene Produktgemisch in Hexan gegossen. Es wurde dann durch eine Schicht aus 25 g Kieselgel filtriert. Durch Eindampfen am Rotationsverdampfer wurden 2,9 g (76%) eines weißen Feststoffes erhalten, der als N-(6-Chlor-3-pyridyl)-O-(3-phenoxybenzyl)isobutyrylimidat (I), $F = 69-77^\circ\text{C}$, identifiziert wurde.

In der Tabelle I sind repräsentative, erfindungsgemäße Verbindungen zusammengestellt, die nach den oben beschriebenen Methoden dargestellt worden sind.

Tabelle I



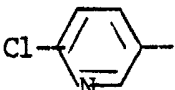
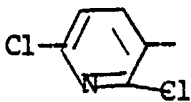
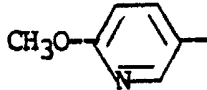
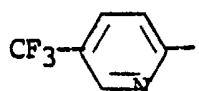
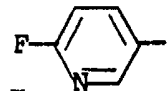
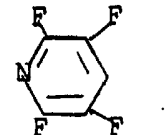
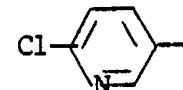
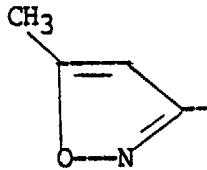
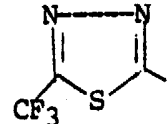
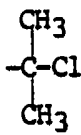
Verbindung	No.	X	R ₁	R ₂	R ₃	Physikalische Konstante
1	O	Cl		isopropyl	3-phenoxybenzyl	$F = 69-77^\circ\text{C}$
2	O	Cl		isopropyl	3-phenoxybenzyl	Öl
3	O	CH ₃ O		isopropyl	3-phenoxybenzyl	Öl
4	O	CF ₃		isopropyl	3-phenoxybenzyl	$F = 50-55^\circ\text{C}$
5	O	F		isopropyl	3-phenoxybenzyl	Öl
6	O	F		isopropyl	3-phenoxybenzyl	Öl
7	O	Cl			3-phenoxybenzyl	Öl
8	O			isopropyl	3-phenoxybenzyl	Öl
9	O				3-phenoxybenzyl	Öl

Tabelle I
Fortsetzung

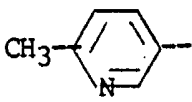
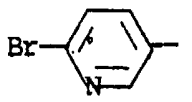
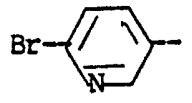
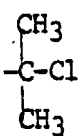
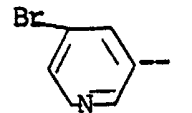
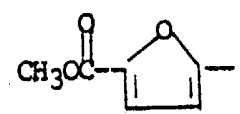
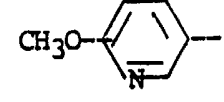
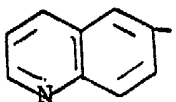
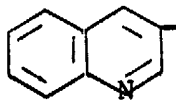
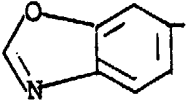
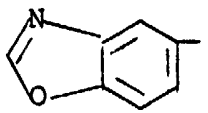
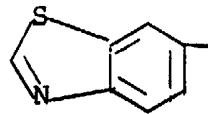
Verbindung No.	X	R ₁	R ₂	R ₃	Physikalische Konstante
10	O		isopropyl	3-phenoxybenzyl	01
11	O		isopropyl	3-phenoxybenzyl	01
12	O			3-phenoxybenzyl	01
13	O		isopropyl	3-phenoxybenzyl	01
14	O		isopropyl	3-phenoxybenzyl	01
15	O			3-phenoxybenzyl	01
16	O		isopropyl	3-phenoxybenzyl	01
17	O		isopropyl	3-phenoxybenzyl	01
18	O		isopropyl	3-phenoxybenzyl	01
19	O		isopropyl	3-phenoxybenzyl	01
20	O		isopropyl	3-phenoxybenzyl	01

Tabelle I
Fortsetzung

Verbindung Nr.	X	R ₁	R ₂	R ₃	Physikalische Konstante
21	O		isopropyl	3-phenoxybenzyl	Öl
22	O		isopropyl		Öl
23	NH		isopropyl	3-phenoxybenzyl	Öl
24	O		isopropyl	3-phenoxybenzyl	Öl
25	O		isopropyl	3-phenoxybenzyl	Öl
26	O		isopropyl	3-phenoxybenzyl	Öl
27	O		isopropyl	3-phenoxybenzyl	Öl
28	O		isopropyl	3-phenoxybenzyl	Öl
29	S		isopropyl		Öl

Tabelle I

Fortsetzung

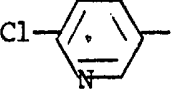
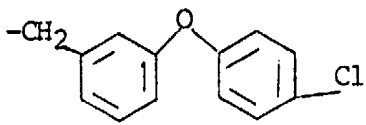
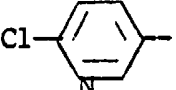
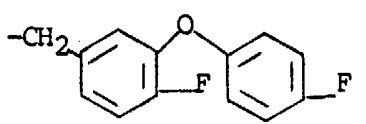
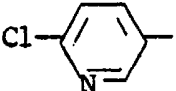
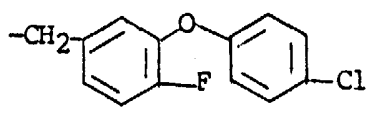
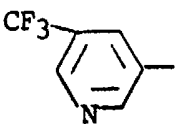
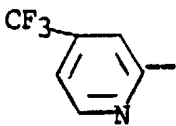
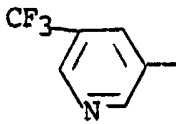
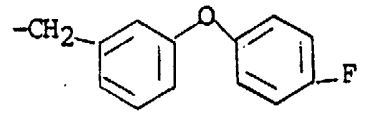
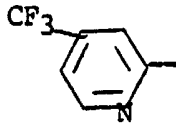
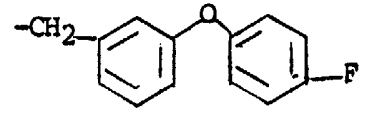
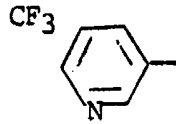
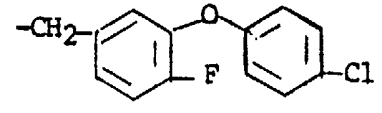
Verbindung					Physikalische
No.	X	R ₁	R ₂	R ₃	Konstante
30	O		isopropyl		01
31	O		isopropyl		01
32	O		isopropyl		01
33	O		isopropyl	3-phenoxybenzyl	01
34	O		isopropyl	3-phenoxybenzyl	01
35	O		isopropyl		01
36	O		isopropyl		01
37	O		isopropyl		01

Tabelle I
Fortsetzung

Verbindung

Physikalische
Konstante

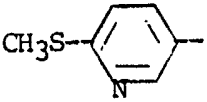
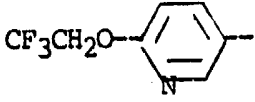
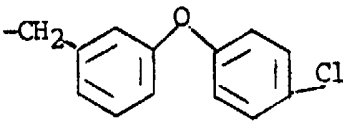
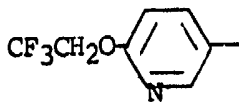
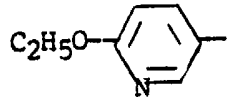
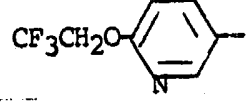
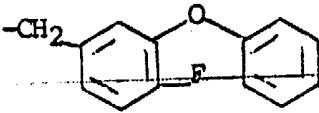
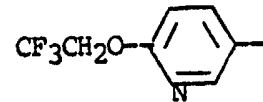
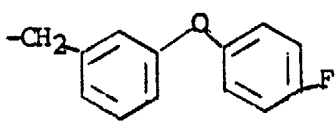
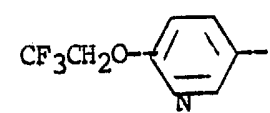
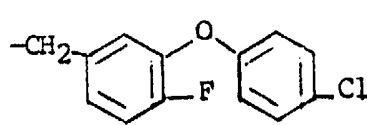
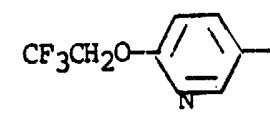
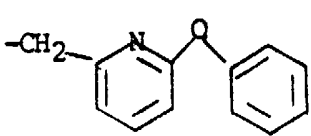
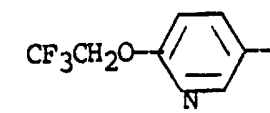
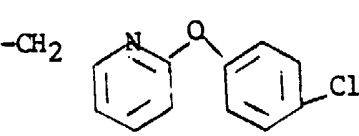
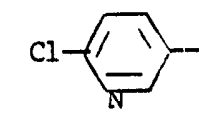
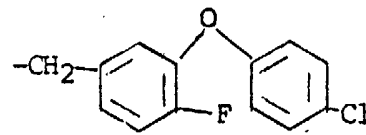
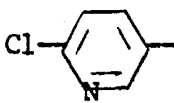
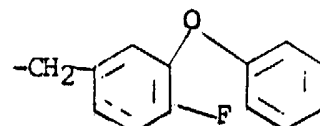
No.	X	R ₁	R ₂	R ₃	
38	O		isopropyl	3-phenoxybenzyl	01
39	O		isopropyl		01
40	O		isopropyl	3-phenoxybenzyl	
41	O		isopropyl	3-phenoxybenzyl	01
42	O		isopropyl		01
43	O		isopropyl		01
44	O		isopropyl		01
45	O		isopropyl		01
46	O		isopropyl		01
47	O		$-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	3-phenoxybenzyl	01

Tabelle I

Fortsetzung

Verbindung					Physikalische Konstante
No.	X	R ₁	R ₂	R ₃	
48	O		-C(CH ₃)=CH ₂		01
49	O		-C(CH ₃)=CH ₂		01

Untersuchungen zur Einschätzung bei Insekten

Die Verbindungen in der obigen Tabelle I wurden unter Verwendung der folgenden Untersuchungsmethoden auf ihre Wirksamkeit als Insektizide hin untersucht.

Stubenfliege (HF) (*Musca domestica*):

Die zu untersuchende Verbindung wurde mit Aceton verdünnt und auf den Grund von Aluminiumschälchen Aliquots pipettiert, so daß 100 µg der zu untersuchenden Verbindung zur Verfügung stehen. Um eine gleichmäßige Verteilung der Verbindungen auf dem Grund der Schälchen zu erreichen, wurde zu jedem Schälchen 1 ml Aceton mit 0,01 % Erdnußöl auch hinzugefügt. Nachdem alle Lösungsmittel verdampft waren, wurden die Schälchen in runde Pappkäfige gestellt, die 25 1-2 Tage alte weibliche Stubenfliegen enthielten. Die Käfige wurden am Boden mit Cellophan und an der oberen Öffnung mit einem Tüll-Netz verschlossen. Jeder der Käfige enthielt einen mit Zuckerlösung getränkten Baumwollpfropfen, um die Fliegen zu ernähren. Die Sterberate wurde nach 48 Stunden aufgezeichnet.

Bohnenblattlaus (BA) (*Alphis fabae*, Scop.):

Brunnenkresse-Pflanzen (*Tropaeolum* sp.) von ungefähr 5 cm Höhe wurden in sandigen Lehm Boden in kleinen Töpfen gepflanzt und mit 25 bis 30 Bohnenblattläusen unterschiedlichen Alters infiziert. Nach 24 Stunden wurden sie mit Lösungen von 0,05 % der zu untersuchenden Verbindungen in einem 50:50 Aceton-Wasser-Gemisch bis zum Abtropfen besprüht. Die so behandelten Pflanzen wurden in ein Gewächshaus gestellt und die Sterberate nach 48 Stunden aufgezeichnet.

Tabak-Sonneneule (TBW-E) (*Heliothis virescens*, Fabricius):

Eier: Nester von 2 Tage alten Eiern der Tabak-Sonneneule auf Papierhandtuch-Stücken wurden in Aceton-Lösungen von 0,1 % der zu untersuchenden Verbindungen getaucht und in Petrischalen gelegt, die eine bestimmte Menge von Larven-Nährmedium enthielt. Die so behandelten Eier wurden bei 78°F gehalten, die Sterberate wurde aufgezeichnet, nachdem alle Eier einer Kontrolle geschlüpft waren und die jungen Larven sich vom Medium ernährten.

Höckereule (*Trichoplusia ni*, Hubner):

Die zu untersuchende Verbindung wurde in einem Aceton-Wasser-Gemisch 50:50 auf eine Konzentration von 0,1 % verdünnt. Keimblätter von Kürbissen (*Calabatica abobrinha*), ungefähr von 1 × 1,5 Zoll wurden 2 bis 3 Sekunden in die zu untersuchenden Lösungen eingetaucht und auf einem Drahtnetz getrocknet. Die getrockneten Blätter wurden in Petrischalen mit einem angefeuchteten Stück Filterpapier gelegt und mit 5 Larven der Höckereule im zweiten Stadium infiziert. Die Schalen wurden in einem Raum mit hoher Luftfeuchtigkeit gestellt. Die Sterberate der Larven wurde nach 3 bis 5 Tagen aufgezeichnet.

Gurkenkäfer-Larven (*Diabrotica undecimpunctata*, Mannerheim):

10 g feuchte Muttererde wurde in einen Plastetopf gegeben. Die zu untersuchende Verbindung wurde in Aceton gelöst. Ein Aliquot von 0,5 ml der Probe, entsprechend verdünnt, wurde auf den Boden gegeben, so daß eine Konzentration von 25 ppm der zu untersuchenden Verbindung im Boden eingestellt wurde. Der Topf wurde verschlossen und der Boden mittels eines Vortex-Mischers ungefähr 15 Sekunden gemischt. Auf der Oberfläche des Boden wurde eine Einkerbung angeordnet und ungefähr 50 Eier der *Diabrotica* hineingelegt. Die Eier wurden mit Boden bedeckt und bei Zimmertemperatur gehalten (ungefähr 70°F, oder 21°C). Nach vier Tagen wurde ein Teil eines Blattes der Sommerendivie in die so behandelten Töpfe gegeben. Nach einer Woche wurden die Töpfe auf lebende Larven untersucht.

Untersuchung zur Bewertung der Wirksamkeit gegen Acariden

Die gemeine Spinnmilbe (2SM) *Tetranychus urticae*, Koch wurde in den Untersuchungen zu den Milben verwendet. Es wurde diese Untersuchung folgendermaßen durchgeführt: Bohnenpflanzen (*Phaseolus* sp.) von ungefähr 10 cm Höhe wurden in sandigen Lehm Boden in kleinen Töpfen gepflanzt und mit Spinnmilben unterschiedlichen Alters beider Geschlechter infiziert. Nach 24 Stunden wurden die infizierten Pflanzen umgekehrt und 2 bis 3 Sekunden in Lösungen der zu untersuchenden Verbindungen in Aceton:Wasser 50:50 getaucht. Die so behandelten Pflanzen wurden in ein Gewächshaus gestellt und nach 5 bis 7 Tagen die Sterberate für erwachsene Milben und Nymphen, die aus den Eiern, die auf den Pflanzen zum Zeitpunkt der Behandlung waren, schlüpfen, bestimmt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der Tabelle II dargestellt. Die Symbole haben folgende Bedeutung:

- + 50 % oder höhere Sterblichkeitsrate bei der Konzentration in der Untersuchung
- Sterblichkeitsrate unterhalb 50 % bei der Konzentration in der Untersuchung
- NT Untersuchung wurde nicht durchgeführt.

Tabelle II

Verbindung	HF	BA	2-SM		TBW	CL,	Diabrotica.
No.	µg	%	A/%	E/%	E/%	%	ppm (. Erdboden)
1	+	+	-	-	+	+	-
2	+	+	-	-	+	+	-
3	+	+	-	-	-	+	-
4	+	+	-	-	-	+	-
5	+	+	-	-	+	+	-
6	-	-	-	-	-	+	-
7	-	-	-	-	-	+	-
8	-	-	-	-	-	+	-
9	-	-	-	-	-	+	-
10	+	+	-	-	-	-	NT
11	+	+	-	-	-	+	NT
12	+	+	-	-	-	+	NT
13	+	-	NT	NT	-	+	NT
14	-	-	-	-	-	+	-
15	+	-	-	-	-	+	-
16	+	NT	-	-	-	+	-
17	+	NT	-	-	-	+	-
18	+	NT	-	-	-	+	-
19	+	NT	-	-	-	+	-
20	+	NT	NT	NT	NT	+	NT
21	-	NT	-	-	-	+	-
22	+	NT	-	-	+	+	-
23	-	NT	-	-	-	+	-
24	-	NT	-	-	-	+	-
25	+	NT	-	-	-	+	-
26	-	+	-	-	-	+	NT
27	-	-	-	-	-	+	NT
28	-	-	-	-	-	+	-
29	-	-	-	-	-	+	-
30	+	-	-	-	+	+	-
31	+	NT	-	-	+	+	-
32	+	NT	-	+	+	+	-

Tabelle II - Fortsetzung

Verbindg.	HF	BA	2-SM		TBW,	CL,	Diabrotica,
No.	μg	%	A/%	E/%	E/%	%	ppm (Erdboden)
33	+	-	-	-	+	+	-
34	-	NT	-	-	-	+	-
35	+	NT	-	-	+	+	-
36	-	NT	-	-	-	+	-
37	+	-	-	-	-	-	-
38	+	+	-	-	-	-	-
39	-	+	+	+	+	+	-
40	+	+	+	+	+	+	-
41	+	-	-	-	-	+	-
42	+	+	+	+	+	+	-
43	-	+	+	+	+	+	-
44	-	+	+	+	+	+	-
45	-	+	+	+	-	+	-
46	+	+	+	+	+	+	-
47	+	+	-	-	+	+	-
48	+	+	-	-	+	+	-
49	+	+	-	-	+	+	-

Schlüssel: C: Kontaktversuch

E: Untersuchung an Eiern

A: Untersuchung an erwachsenen Tieren

Einige der erfindungsgemäßen Verbindungen wurden auch hinsichtlich ihrer Wirksamkeit gegen andere Insekten untersucht, z. B. gegen Zwergzikaden (*Macrosteles fascifrens*, Stal.) und gegen den Maiskäfer (*Sitophilus zeamais*, Motschulsky). Von einigen Ausnahmen abgesehen, wiesen die untersuchten Verbindungen keine 50%ige oder größere Aktivität im untersuchten Konzentrationsbereich auf.

Die Wirksamkeit als Insektizide der Verbindungen, wie sie durch die Formel (I) definiert werden, kann dadurch bestimmt werden, daß eine solche Verbindung nach einer oder mehreren der oben beschriebenen Verfahren bewertet wird. Verbindungen, die gegenüber einem oder mehreren dieser Insekten wirksam sind, werden im Sinne dieser Erfindung als „Insektizide“ bezeichnet. In der Praxis kann eine reine Verbindung (aktive Verbindung) als Insektizid verwendet werden. Im allgemeinen werden diese Verbindungen jedoch zunächst mit einem oder mehreren inerten (d. h. chemisch nicht reaktiven, für die Pflanzen verträglich oder als Herbizid inerten) Trägermitteln oder Verdünnungsmitteln, die zur Anwendung bei Insektiziden geeignet sind, vor der Anwendung rezeptiert.

Die Zusammensetzungen oder Rezepturen, die eine Verbindung (I), wie sie hierin beschrieben wurde, enthalten, können von den vielen flüssigen oder festen Typen eine beliebige annehmen. Beispiele für feste Typen sind Stäubemittel, Granulate, Tabletten, Puder und ähnliche. Beispiele für flüssige Typen sind Emulsionen, Lösungen, Suspensionen, fließfähige Mischungen, emulgierfähige Konzentrate und Pasten. Diese Zusammensetzungen können zusätzlich zu der aktiven Verbindung oder den aktiven Verbindungen verschiedene Trägermittel oder Verdünnungsmittel, oberflächenaktive Mittel (Netzmittel, Dispergiermittel und/oder Emulgatoren), Lösungsmittel (Wasser oder organische Lösungsmittel wie aromatische Lösungsmittel oder chlorierte Aliphaten), Klebstoffe, Dickungsmittel, Bindemittel, Antischäummittel und andere Stoffe, wie sie hierin genannt wurden, enthalten. Feste Träger- oder Verdünnungsmittel, die in diesen Zusammensetzungen oder Rezepturen enthalten sind, können z. B. gemahlene Mineralien wie Kaoline, Aluminiumoxid, kalzinierte Diatomeenerde, Kalziumcarbonat, Kieselgel, Kieselguhr, Tone usw., gemahlene synthetische Stoffe wie die verschiedensten Silikate und Aluminosilikate und gemahlene Pflanzenprodukte wie Rinde, Maismehl, Sägespäne, Cellulosepulver usw. sein. Zusammensetzungen, die adsorptive Tone enthalten, werden üblicherweise auch einen Stabilisator, z. B. ein Glykol, enthalten, um den Abbau des aktiven Stoffes zu verhindern oder auf ein Minimum zu reduzieren.

Zur Herstellung der festen Zusammensetzungen werden die aktiven Verbindungen mit den festen Träger- oder Verdünnungsmitteln vermischt und das Gemisch auf die gewünschte Größe vermahlen. Granulate können dadurch hergestellt werden, daß die aktive Verbindung in einem organischen Lösungsmittel gelöst wird und dieses Gemisch z. B. durch Versprühen

auf ein adsorptives, inertes Material, z. B. Kieselgel, angebracht wird. Klebemittel können dazu verwendet werden, die Einarbeitung der Verbindung auf die festen Teilchen zu unterstützen.

Benetzbare Pulver und Pasten werden dadurch erhalten, daß eine aktive Verbindung mit einem oder mehreren Dispergierhilfsmitteln und/oder festen Träger- oder Verdünnungsmitteln vermischt oder vermahlen wird. Es können auch Netzmittel und/oder Dispergierhilfsmittel mitverwendet werden, z. B. Lignine, Methylcellulose, Naphthalinsulfonsäure-Derivate, Fettalkoholsulfate und verschiedene Arten von Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalzen von Fettsäuren. Emulgierfähige Konzentrate werden im allgemeinen dadurch hergestellt, daß die aktive Verbindung in einem organischen Lösungsmittel, z. B. Butanol, Cyclohexanon, den Xylenen oder hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen gelöst wird. Um in Wasser Suspensionen oder Emulsionen zu erhalten, kann außerdem ein Netzmittel hinzugefügt werden.

Fließfähige Produkte werden dadurch hergestellt, daß eine aktive Verbindung mit einem oder mehreren Dispergierhilfsmitteln und/oder festen Zusatzmitteln und einer Flüssigkeit (die Wasser oder ein organisches Lösungsmittel sein kann), in der die aktive Verbindung relativ unlöslich ist, vermischt wird und dieses Gemisch dann vermahlen wird.

Sowohl flüssige als auch feste Zusammensetzungen können in mikroverkapselter oder verkapselter Form vorliegen, wodurch die darin enthaltene aktive Verbindung mit einer kontrollierten Geschwindigkeit in einer bestimmten Zeit abgegeben wird.

Flüssige Zusammensetzungen dieses Typs enthalten verkapselte Tröpfchen von ungefähr 1 bis 50 Mikron Durchmesser, die die aktive Verbindung und gegebenenfalls ein Lösungsmittel einschließen. Das zur Verkapselung verwendete Material ist eine inerte, poröse Membran aus einem polymeren Stoff.

Feste, verkapselte Zusammensetzungen liegen im allgemeinen in Form von Granulaten vor, in denen die Flüssigkeit, die die aktive Komponente enthält, in den Poren des granulierten Trägers durch eine poröse Membran eingeschlossen ist, wobei der aktive Bestandteil durch diese poröse Membran mit einer kontrollierten Geschwindigkeit auswandern kann oder diese poröse Membran mit einer kontrollierten Geschwindigkeit zusammenbrechen kann und damit die Freisetzung des aktiven Bestandteils erlaubt.

Typische Verkapselungsmaterialien sind u. a. natürliche und synthetische Kautschuke, Cellulosederivate, Styren-Butadien-Copolymere, Polyacrylnitrile, Polyacrylate, Polyamide, Polyisocyanate, Polyurethane, gemischte Copolymere der vorstehend genannten Polymeren und Stärke-Xanthate.

Es ist möglich, hochkonzentrierte flüssige Zusammensetzungen mit bis zu ungefähr 95 Gew.-% der aktiven Verbindung oder sogar die 100%ige aktive Verbindung für sich zu verwenden, wenn man die Verbindung in Form einer fein verteilten Flüssigkeit mittels der verschiedensten Sprühtechniken anwendet, z. B. bei Sprühtechniken vom Flugzeug aus. Für andere Zwecke werden jedoch die verschiedensten Arten von Zusammensetzungen, die für diese Verbindungen anwendbar sind, unterschiedliche Mengen der Verbindung entsprechend der Art der Zusammensetzungen und dem vorgesehenen Anwendungszweck enthalten.

Im allgemeinen enthalten als Insektizid verwendete Zusammensetzungen zwischen 5 und 95% der aktiven Verbindung, vorzugsweise zwischen 10 und 85%. Einige typische Zusammensetzungen enthalten die aktive Verbindung wie folgt: benetzbare Pulver 25 bis 80% der aktiven Verbindung, ölige Suspensionen, Emulsionen, Lösungen und fließfähige Mischungen und emulgierfähige Konzentrate 5 bis 85% der aktiven Verbindung, wäßrige Suspensionen 20 bis 50% der aktiven Verbindung, Stäubemittel und Puder 5 bis 20% der aktiven Verbindung, Granulate und Pellets 5 bis 20% der aktiven Verbindung.

Zusätzlich zu den genannten aktiven Verbindungen und den verschiedenen Mitteln, die bei der Herstellung der genannten Zusammensetzungen und Rezepturen, verwendet werden, können diese Zusammensetzungen auch eine oder mehrere andere aktive Verbindungen der hierin genannten Art sowie andere, als Pestizide wirksame Mittel enthalten, z. B. Herbizide, Fungizide, Insektizide, Acarizide, Nematizide, Bakterizide und Regulatoren für das Pflanzenwachstum. Das in der Rezeptur nun speziell verwendete Pestizid ist abhängig von dem vorgesehenen Anwendungszweck und der Art der gewünschten zusätzlichen Wirkung. Beispiele für geeignete Insektizide sind u. a.:

- (a) natürliche Pyrethrine oder Pyrethroide wie Permethrin, Esfenvalerat, Deltamethrin, Cyhalothrin, Biphenthrin, Fenprothrin, Cyfluthrin, Tefluthrin, Empenthrin, Ethofenprox, natürliche Pyrethrine, Tetramethrin, Bioallethrin, Fenfluthrin, Prallethrin, 5-Benzyl-3-furyl-methyl-(E)-(1R,3S)-2,2-dimethyl-3-(2-oxothiolan-3-ylidenmethyl)cyclopropancarboxylat und Pentafluorbenzyl(cis)-3-[2-fluor-2-(methoxycarbonyl)ethenyl]-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat;
- (b) phosphororganische Verbindungen wie Profenofos, Sulprofos, Phormet, Dichlorvos, Methylparathio, Azinophos-methyl, Dimethon-s-methyl, Heptenophos, Thiometon, Fenamiphos, Monocrotophos, Profenophos, Triazophos, Methamidophos, Dimethoat, Phosphamidon, Malathion, Chlorpyrifos, Phosalon, Fensulfothion, Fonofos, Phorate, Phoxim, Pyrimiphos-methyl, Fenithrothion, Diazinon;
- (c) Carbamate (einschließlich Arylcarbamate) wie Pirimicarb, Cloethocarb, Carbofuran, Ethiofencarb, Aldicarb, Thiofurox, Carbosulfan, Bendiocarb, Fenobucarb, Propoxur und Oxamyl;
- (d) Benzoylharnstoffe wie Triflururon und Chlorofluazuron;
- (e) zinnorganische Verbindungen wie Cyhexatin, Fenbutatinoxid und Azocyclotin;
- (f) Macrolide wie Avermectine oder Milbemycine, z. B. Abamectin, Avermectin und Milbemycin;
- (g) Hormone und synthetische Mimika davon wie Juvenilhormone, Juvabion, Ecdysone, Methopren und Hydroprene;
- (h) Pheromone; und
- (i) chlororganische Verbindungen wie Benzenhexachlorid, DDT, Chlordan und Dieldrin.

Zusätzlich zu den Hauptklassen chemischer Insektizide, die oben aufgelistet worden sind, können andere Insektizide mit speziellen Zielgruppen in den Gemischen verwendet werden, wenn sie für die vorgesehene Anwendung des Gemisches geeignet sind. So können z. B. selektive Insektizide für einzelne Feldfrüchte, z. B. für Halmbohrer spezifische Insektizide zur Verwendung bei Reis, wie Cartap oder Buprofesin, verwendet werden. Andererseits können auch Insektizide, die spezifisch für bestimmte Insektenarten oder ihrer Entwicklungsstadien sind, z. B. Ovolarvicide wie Clofentezine, Amitraz, Chlordimeform-flubenzimine, Hexythiazox und Tetradifon, Motilizide wie Dicofol oder Propargite, Adultizide wie Brompropylat, Chlorbenzilat, oder Wachstumsregulatoren für Insekten wie Hydramethylon, Cyromazine, Methoprene, Chlorofluazuron und Diflubenzuron, in den Zusammensetzungen angewendet werden. Derartige Zusammensetzungen können auch Desinfektionsmittel für den Boden oder Räuchermittel enthalten und weiterhin Düngemittel enthalten, wodurch es möglich gemacht wird, eine für viele Zwecke geeignete Zusammensetzung mit einer oder mehreren aktiven Verbindungen, wie sie hierin beschrieben worden sind, sowie gegebenenfalls anderen Pestiziden und auch Düngemitteln zu erhalten, die dazu bestimmt und rezeptiert sind, am gleichen Ort angewendet zu werden.

Die Bekämpfung von schädlichen Insekten wird dadurch erreicht, daß eine Zusammensetzung, die eine als Insektizid wirksame Menge einer aktiven Verbindung, wie sie hierin beschrieben worden ist, auf ein Insekt, einen Ort, an dem eine Bekämpfung von Insekten erwünscht ist oder auf Nahrungsmittel einschließlich Saatgut, von denen sich die Insekten ernähren, angewendet wird. Zur Anwendung auf die zuletzt beschriebene Art und Weise wird es bevorzugt, eine Verbindung zu verwenden, die nicht flüchtig ist. So kann die Bekämpfung durch direkte Anwendung der aktiven Verbindungen auf die Insekten und indirekt durch Anwendung der Verbindungen auf den Ort, der geschützt werden soll (z. B. Feldfruchtanbaugebiete, Weidegebiete und Wälder), auf eine Nahrungsquelle für die Insekten oder andere Habitate der Insekten (z. B. Brut- oder Schwarmgebiete) erfolgen. Die Mengen an aktiver Verbindung und die angewandte Konzentration sind davon abhängig, ob die Verbindung oder Zusammensetzung direkt auf das Insekt oder indirekt auf den Ort, die Nahrung oder das Habitat angewendet wird. Im letzteren Fall liegt die Anwendungsmenge in Abhängigkeit von der Insektenart oder -arten, die bekämpft werden sollen, im allgemeinen zwischen ungefähr 0,01 und ungefähr 100 pounds per acre (ungefähr 0,011 bis ungefähr 111 kg/ha).

Es ist hinzuzufügen, daß die aktive Verbindung als solche nicht als Insektizid wirksam sein muß, um eine Bekämpfung von Insekten zu bewirken. Den Zwecken dieser Erfindung wird vollständig Rechnung getragen, wenn solche Verbindungen durch äußere Einflüsse wie Licht oder Wärme oder durch irgendeine physiologische Wirkung, die eintritt, wenn die Verbindung in den Körper des Insekts aufgenommen wird, in ihre aktive Form umgesetzt werden.

Erfindungsgemäße Verbindungen können zur Bekämpfung einer Vielzahl von Insekten eingesetzt werden, z. B. von

Myzus persicae (Laus)
Aphis gossypii (Laus)
Aphis fabae (Laus)
Megoura viciae (Laus)
Aedes aegypti (Moskito)
Anopheles spp. (Moskitos)
Culex spp. (Moskitos)
Dysdercus fasciatus (Capsid)
Musca domestica (Stubenfliege)
Pieris brassicae (Kohlweißling)
Plutella maculipennis (Kohlmotte)
Phaedon cochleariae (Löffelkrautkäfer)
Aonidiella spp. (Schildläuse)
Trialeurodes spp. (Orangenfliege)
Bemisia tabaci (Tabakmottenschildlaus)
Blattella germanica (Küchenschabe)
Periplaneta americana (Küchenschabe)
Blatta orientalis (orientalische Blattschabe)
Spodoptera littoralis (bräunliche Schilfrohreule)
Heliothis virescens (Baumwollkapselwurm)
Chortiocetes terminifera (Heuschrecken)
Diabrotica spp. (Nematoden)
Agrotis spp. (Motteneulen)
Chilo suppressalis (Stengelbohrer)
Chilo partellus (Maisstengelbohrer)
Nilaparvata lugens (Leuchtzirpen)
Nephotettix virescens (Blattzikaden)
Nephotettix cincticeps (Blattzikaden)
Panonychus ulmi (Obstbauspinnmilbe)
Panonychus citri (rote Citruspinnmilbe)
Tetranychus urticae (gemeine Bohnenspinnmilbe)
Tetranychus cinnabarinus (Karminspinnmilbe)
Phyllocoptruta oleivora (Citrusgallmilbe)
Polyphagotarsonemus latus (Breitmilbe)
Brevipalpus spp. (Spinnmilben)

Zusammensetzungen, die eine oder mehrere der beschriebenen aktiven Verbindungen enthalten, wobei diese in einer als Insektizid wirksamen Menge vorliegen, können auf die Pflanze, auf den Ort oder auf das Habitat der Insekten auf eine beliebige, bekannte Art und Weise angewendet werden.

Wenn die Anwendung zum Schutz der Feldfrüchte oder der Pflanzen erfolgt, kann diese als eine vorbeugende (d. h. vor der Infizierung) oder tötenden Art und Weise erfolgen. So können Puder und die verschiedensten flüssigen Zusammensetzungen, die die aktive Verbindung enthalten, durch Verwendung von Pulverzerstäubern, Stangen- und Handspritzgeräten und Spritzmittelzerstäubern angewendet werden oder die Anwendung erfolgt von Flugzeugen aus als Stäubemittel oder Spritzmittel. Wenn sie auf die letztere Art und Weise angewendet werden, können sie in sehr niedrigen Dosierungen wirksam sein.

Zusammensetzungen, die die aktiven Verbindungen enthalten, können auch als Zusatz zu Berieselungswasser, das auf das zu behandelnde Feld ausgebracht wird, angewendet werden. Diese Art der Anwendung erlaubt das Eindringen der Verbindungen in den Erdboden, in dem Maße wie das Wasser darin aufgenommen wird.

Zusammensetzungen, die aktive Verbindungen enthalten, können zusätzlich dazu zum Schutz von Pflanzensaatgut gegen den Angriff von aus dem Boden stammenden schädlichen Insekten nach dem Pflanzen und während des Keimens durch Anwendung der Zusammensetzung auf das Saatgut als Saatgutbeizmittel verwendet werden. Dieses wird im allgemeinen dadurch durchgeführt, daß das Saatgut mit einer aktiven Zusammensetzung in entweder flüssiger oder fester Form (vorzugsweise flüssiger Form) in einer geeigneten Mischapparatur vermischt wird. Flüssige Zusammensetzungen für diesen Verwendungszweck können einen Klebstoff oder ein Haftmittel, z. B. Methylcellulose, Ethylcellulose usw., enthalten, um das Anhaften der Zusammensetzung auf dem Saatgut zu unterstützen. Wenn für diesen Zweck eine feste Zusammensetzung verwendet wird, kann während oder nach dem Mischvorgang ein Klebstoff auf das Saatgut verspritzt werden.

Bei der Anwendung als Bodeninsektizid kann die aktive Verbindung oder die Zusammensetzungen, die sie enthalten, mit dem Erdboden auf eine beliebige, bekannte Art und Weise vor, während oder nach der Aussaat des Saatgutes vermischt werden. Flüssige Zusammensetzungen können durch Spritzen auf die Oberfläche oder durch Zusatz zum Berieselungs- oder Gießwasser angewendet werden. Feste oder flüssige Zusammensetzungen, die eine aktive Verbindung enthalten, können vor oder während des Pflanzvorganges durch Eggen, Pflügen oder andere Mischverfahren oder nach der Aussaat als Bodenbeizmittel in den Boden eingearbeitet werden, um den aktiven Bestandteil unter die Oberfläche des Bodens einzubringen und so die höchste Wirksamkeit bei der Bekämpfung unerwünschter Larven zu erreichen.

Einige Beispiele von Zusammensetzungen, die die aktiven, erfindungsgemäßen Verbindungen enthalten, sind folgende:

Zusammensetzung A: Festes Granulat

Komponente	Gew.-%
Aktive Verbindung	10
Attapulgiton-Granulat	85
Triethylenglykol	5
Summe	100 %

Zusammensetzung B: Benetzbares Pulver

Komponente:	Gew.-%
Aktive Verbindung	80
Netzmittel (Natrium-dialkyl-naphthalinsulfonat)	1
Dispergierhilfsmittel (Natriumlignosulfonat)	4
Verdünnungsmittel (Aluminiummagnesiumsilikat)	15
Summe	100 %

Zusammensetzung C: Verdünnte Lösung

Komponente:	Gew.-%
Aktive Verbindung	5
Lösungsmittel (Xylen)	95
Summe	100 %

Zusammensetzung D: Emulgierfähiges Konzentrat

Komponente:	Gew.-%
Aktive Verbindung	50
Emulgator (Gemisch aus Metallsulfonaten und Polyoxyethylenethern)	10
Lösungsmittel (Xylen)	40
Summe	100 %

Zusammensetzung E: Konzentrierte Lösung

Komponente:	Gew.-%
Aktive Verbindung	90
Lösungsmittel (Xylen)	10
Summe	100 %