

3) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) **206 931**

Int.Cl.³

3(51) A 01 N 57/24

MIT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

1) AP A 01 N / 233 404 7	(22) 18.09.81	(44) 15.02.84
2) P3035650.4	(32) 20.09.80	(33) DE

1) siehe (73)
2) GILDEMEISTER, HORST, DR.; DE; MILDENBERGER, HILMAR, DR.; DE; KNAUF, WERNER, DR.; DE;
WALTERSDORFER, ANNA, DR.; AT;
3) SACHSE, BURKHARD, DR. DIPL.-LANDW.; DE;
4) HOECHST AG, FRANKFURT/MAIN, DE
INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN 59639/11/32 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

1) **SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL**

7) Phosphor- und Phosphonsäurederivate von substituierten 4-Hydroxichinolin der Formel I,
worin R¹ Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, (Di)alkylamino oder Phenyl; R² und R⁴ Alkyl, R³ H, Halogen,
Arylalkoxy, subst. Carbonamido oder CN, R⁵ H, Halogen, NO₂, Alkyl, Alkoxy oder CF₃ und X O
oder S bedeuten, sind wirksame Insektizide und Fungizide. Formel I

233404 7 -1-

AP C 07 D/ 233 404/7
59 639 11

Schädlingsbekämpfungsmittel

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Schädlingsbekämpfungsmittel mit einem Gehalt an (Thiono) (Thiol) Phosphor(phosphon)-säureester bzw. esteramide von substituierten 4-Hydroxychinolinen für die Anwendung in der Land- und Forstwirtschaft, auf dem veterinärmedizinischen Sektor sowie im Hygiene- und Vorratsschutz zur Bekämpfung saugender und beißender Schädlinge, wie Läuse, Raupen, Schaben, Käfer, Fliegen, Milben u.a.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es sind keine Angaben darüber bekannt, welche Schädlingsbekämpfungsmittel bisher zur Bekämpfung saugender und beißender Schädlinge, wie Läuse, Raupen, Schaben, Käfer, Fliegen, Milben u.a. angewandt wurden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer Schädlingsbekämpfungsmittel mit ausgeprägter akarizider und insektizider Wirksamkeit, mit breitem Wirkungsspektrum und guter Pflanzen- und Warmblüterverträglichkeit für die Bekämpfung von saugenden und beißenden Schädlingen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

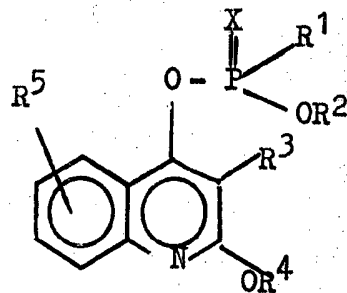
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen mit den gewünschten Eigenschaften aufzufinden, die als

AP C 07 D/ 233 404/7
59 639 11

233404 7 - 1a -

Wirkstoff in Schädlingsbekämpfungsmitteln geeignet sind.

Erfindungsgemäß werden als Wirkstoff in den neuen Schädlings-
bekämpfungsmitteln Verbindungen der Formel I



(I)

angewandt,
worin

R¹ = (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkylthio,
(C₁-C₄)-Alkylamino, (C₁-C₄)-Dialkylamino oder Phenyl

233404 7 - 2 -

$R^2 = (C_1-C_4)\text{-Alkyl},$

$R^3 =$ Wasserstoff, Halogen, COOAlkyl , CONH(Alkyl) oder CON(Alkyl)_2 mit jeweils 1 - 4 C-Atomen je Alkylrest oder CN,

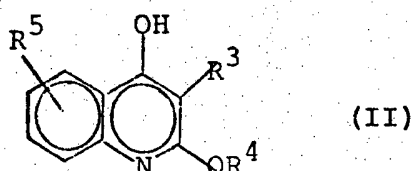
$R^4 = (C_1-C_4)\text{-Alkyl},$

$R^5 =$ Wasserstoff, Halogen, Nitro, $(C_1-C_4)\text{-Alkyl}$, $(C_1-C_4)\text{-Alkoxy}$ oder Trihalogenmethyl, und

X = Sauerstoff oder Schwefel bedeuten.

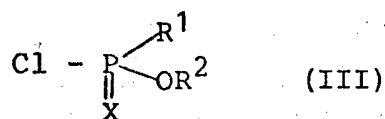
"Halogen" bedeutet hier und im folgenden vorzugsweise Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Chlor.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man 4-Hydroxychinoline der allgemeinen Formel II



wobei R^3 , R^4 und R^5 die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen hat

in Gegenwart von säurebindenden Mitteln mit (Thiono)(Thiol)phosphor (phosphon)-säureesterchloriden bzw. -esteramidchloriden der allgemeinen Formel III



in denen R^1 , R^2 und X die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen hat, umgesetzt.

233404 7 - 3 -

Die Umsetzungen erfolgen vorteilhaft in einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittel wie z. B. einem niederen Keton, Acetonitril, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Glykoldimethyläther, Diisopropyläther, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Äthylacetat oder Dichloräthan bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und dem Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels, vorzugsweise bei 40 - 90°C. Zur Bindung des freiwerdenden Chlorwasserstoffs ist die Zugabe eines säurebindenden Mittels erforderlich. Als solche verwendet man vorteilhaft Alkalialkoholate oder -carbonate oder organische Basen wie Pyridin oder Triäthylamin. Die als Ausgangsmaterial verwendeten 4-Hydroxychinoline der allgemeinen Formel II sind zum Teil bereits beschrieben oder können nach literaturbekannten Methoden hergestellt werden [z. B. J.Y. Merour et al, Synthesis 1978, S. 698 - 700]. Die eingesetzten (Thiono)(Thiol) Phosphor(phosphon)-säureesterchloride bzw. -esteramidchloride der allgemeinen Formel III sind bekannt und können nach üblichen Verfahren hergestellt werden [Houben-Weyl, Bd. XII/1, S. 560; Bd. XII/2, S. 274, 607, 621, 755; SU-PS 184 863]. Die Verbindungen der Formel I zeichnen sich durch eine gute akarizide und insektizide Wirksamkeit aus. Letztere richtet sich sowohl gegen saugende als auch gegen beißende Insekten.

Zu den saugenden Insekten die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen bekämpft werden können, gehören beispielsweise Blattläuse (Aphidae) wie die grüne Pfirsichblattlaus (Myzus persicae), die schwarze Bohnen- (Doralis fabae), Kindebohnen- (Aphis craccivora), Hafer- (Rhopalosiphum padi), Erbsen- (Macrosiphum pisi) und Kartoffellaus (Macrosiphum solanifolii), ferner die Johannisbeergallen-

33404 7 - 4 -

Cryptomyzus korschelti), mehlige Apfel- (Sappaphis mali), mehlige Pflaumen- (Hyalopterus arundinis) und schwarze Kirschenblattlaus (Myzus cerasi); Blasenfüße (Thysanoptera) wie Hercinothrips femoralis und Wanzen, beispielsweise die Linsen- (Piesma quadrata), Baumwoll- (Dysdercus intermedius, Nepoceltus fasciatus), Bett- (Cimex lectularius), Raub- Rhodnius prolixus) und Chagaswanze (Triatoma infestans), ferner Zikaden, wie Euscelis bilobatus und Nephrotettix bipunctatus.

Zu den beißenden Insekten wären folgende zu nennen: Schmetterlingsraupen (Lepidoptera) wie die Kohlschabe Plutella maculipennis), der Schwammspinner (Lymantria dispar), Goldäfter (Euproctis chrysorrhoea) und Ringelspinner (Malacosoma neustria), weiterhin die Kohl- (Mamestra brassicae) und die Saateule (Agrotis segetum), der große Kohlweißling (Pieris brassicae), kleine Frostspanner (Cheimantobia brumata), Eichenwickler (Tortrix viridana), der Heer- (Laphygma frugiperda) und ägyptische Baumwollwurm (Prodenia litura), ferner die Gespinst- (Hyponomeuta padella), Mehl- (Ephestia kuehniella) und große Wachsmotte (Galleria mellonella).

Weiterhin zählen zu den beißenden Insekten Käfer (Coleoptera): z. B. Korn- (Calandra granaria), Kartoffel- (Leptinotarsa decemlineata), Rapsglanz- (Meligethes aeneus), Himbeer- (Byturus tomentosus), Speisebohnen- (Acanthoscelides obtectus), Speck- (Dermestes frischii), Khapra- (Trogoderma granarium), rotbrauner Reismehl- (Tribolium castaneum), Mais- (Sitophilus zeamais), Brot- (Stegobium paniceum), gemeiner Mehl- (Tenebrio molitor) und Getreideplattkäfer (Oryzaephilus surinamensis); Schaben wie die Deutsche (Blattella germanica), Amerikanische (Periplaneta americana), Madeira- (Leucophaea maderae)

233404 7-5-

giganteus) und schwarze Riesenschabe (*Blaberus fuscus*); ferner Orthopteren, z. B. das Heimchen (*Acheta domesticus*).

Die Dipteren umfassen im wesentlichen Fliegen wie die Tau- (*Drosophila melanogaster*), Mittelmeerfrucht- (*Ceratitis capitata*), Stuben- (*Musca domestica*), kleine Stuben- (*Fannia canicularis*), Glanz- (*Phormia aegina*) und Schmeißfliege (*Calliphora erythrocephala*) sowie den Wadenstecher (*Stomoxys calcitrans*); ferner Mücken, z. B. Stechmücken wie die Gelbfieber- (*Aedes aegypti*), Haus- (*Culex pipiens*) und Malaria-Mücke (*Anopheles stephensi*).

Zu den Milben (*Acari*) zählen besonders die Spinnmilben (*Tetranychidae*) wie die Bohnen- (*Tetranychus urticae*) und die Obstbaumspinnmilbe (*Panonychus ulmi*). Gallmilben, z. B. die Johannisbeergallmilbe (*Eriophyes ribis*) und Tarsonemiden, beispielsweise die Triebspitzenmilbe (*Hemitarsonemus latus*) und Cyclamenmilbe (*Tarsonemus pallidus*).

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge, besonders Fliegen und Mücken, zeichnen sich die Verfahrensprodukte außerdem durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton aus.

Darüberhinaus haben die beanspruchten Verbindungen eine sehr gute fungizide, teilweise systemische, Wirkung gegen phytopathogene Pilze und eignen sich daher hervorragend als Pflanzenschutzmittel. Die Verbindungen erfassen z. B. *Phytophthora infestans*, *Plasmopara viticola*, *Pythium ultimum*, *Venturia inaequalis*, *Rhizoctonia solani* und echte Mehltaupilze. Eine ausgezeichnete fungizide Wirkung

233404 7-6-

weisen die Verbindungen gegen *Piricularia oryzae* und verschiedene Rostpilze auf.

Gegenstand der Erfindung sind daher auch akarizide, insektizide und fungizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Verbindungen der Formel I neben den üblichen Formulierungshilfsmitteln und Inertstoffen sowie die Verwendung der Verbindungen zur Bekämpfung von Akariden, Insekten und phytopathogenen Pilzen.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Wirkstoffe der Formel I im allgemeinen zu 1 - 95 Gew.%. Sie können als Spritzpulver, emulgierbare Konzentrate, versprühbare Lösungen, Stäubemittel oder Granulate in den üblichen Zubereitungen angewendet werden.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z. B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, Alkyl- oder Alkylphenyl-sulfonate und Dispergiermittel, z. B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutyl-naphthalinsulfonsaures Natrium oder auch oleylmethyltaurinsaures Natrium enthalten.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel, z. B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwandt werden:

233404 7 - 7 -

Alkylarylsulfonsaure Calziums Salze wie Ca-dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Fettalkohol-Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxethylen-sorbitan-fettsäureester oder Polyoxethylen-sorbitester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten, festen Stoffen, z. B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit, Pyrophyllit oder Diatomeenerde. Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z. B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen auf die Oberfläche von Trägerstoffen, wie Sand, Kaolinite, oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - hergestellt werden.

In Spritzpulvern variiert die Wirkstoffkonzentration z. B. zwischen etwa 10 % und 80 %, der Rest besteht aus den oben angegebenen Formulierungszusätzen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration gleichfalls etwa 10 % bis 80 % betragen. Staubbörmige Formulierungen enthalten meistens 5 - 20 % an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 2 - 20 %. Bei Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vor-

233404 7 - 8 -

liegt und welche Granulierungsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden.

Zur Anwendung werden die handelsüblichen Konzentrate gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z. B. bei Spritzpulvern und emulgierbaren Konzentraten mittels Wasser. Die spritzfertigen Suspensionen enthalten vorzugsweise 0,05 bis 2, insbesondere 0,1 bis 1 % Wirkstoff. Staubförmige und granuliert Zubereitungen sowie versprühbare Lösungen werden vorder Anwendung nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

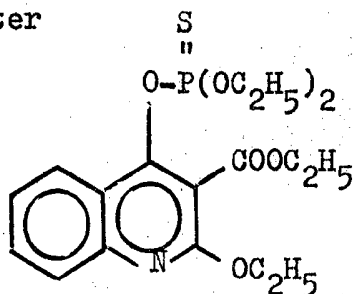
Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

Thiophosphorsäure-0,0-diäthyl-0-(2-äthoxy-3-carbäthoxy-4-chinolinyl)-ester



5,6 (0,05 Mol) Kalium-tert. butylat werden in 150 ml absolutem Acetonitril suspendiert und 13 g (0,05 Mol) 2-Äthoxy-3-carbäthoxy-4-hydroxychinolin zugegeben. Das Gemisch wird ca.

233404 7-9 -

30 Minuten bei 50°C gerührt. Nach Zugabe von 9,4 g (0,05 Mol) O,O-Diäthylthiophosphorylchlorid wird das Reaktionsgemisch 5 Stunden bei 50 - 60°C gerührt und anschließend im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird in 200 ml Toluol aufgenommen und nacheinander mit 100 ml Wasser, 100 ml ln-Natronlauge und abermals 100 ml Wasser ausgerührt. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum werden 17,2 g Thiophosphorsäure-O,O-diäthyl-O-(2-äthoxy-3-carbäthoxy-4-chinolinyl)-ester mit dem Brechungsindex $n_D^{23} = 1,5452$ erhalten.

Tabelle 1



Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X	Physik. Daten
2	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	O	³¹ _D 1,5252
3	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	O	²² _D 1,5459
4	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	S	²³ _D 1,5723
5	CH ₃	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	S	²⁸ _D 1,5622
6	C ₂ H ₅	CH ₃	COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	S	Fp: 63 - 67°C
7	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	S	³¹ _D 1,5533
8	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	S	²⁷ _D 1,5503
9	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	COOCH ₃	C ₂ H ₅	H	O	²¹ _D 1,5532
10	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	COOCH ₃	C ₂ H ₅	H	S	²⁰ _D 1,5747
11	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	COO-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	H	O	
12	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	COO-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	H	S	
13	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	COO-i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	H	O	²¹ _D 1,5445

/11

233404 7

- 10 -

233404 7

- 11 -

Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X	Physik. Daten
14	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	COO-i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	H	S	²⁵ n _D : 1,5648
15	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	CH ₃	H	O	²¹ n _D : 1,5588
16	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	CH ₃	H	S	²⁴ n _D : 1,5808
17	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	H	O	²¹ n _D : 1,5452
18	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	H	S	²³ n _D : 1,5649
19	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	H	O	
20	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	H	S	
21	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	CONH-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	H	O	
22	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	CONH-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	H	S	
23	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	CONH-i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	H	O	
24	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	CONH-i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	H	S	öl

/12

ispiel	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X	Physik. Daten
5	S-C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	COON(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	O	
6	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	COON(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	S	
7	S-CH ₃	C ₂ H ₅	COON(C ₂ H ₅) ₂	C ₂ H ₅	H	O	
8	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	COON(C ₂ H ₅) ₂	C ₂ H ₅	H	S	
9	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	CN	C ₂ H ₅	H	O	²⁰ n _D : 1,5732
O	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	CN	C ₂ H ₅	H	S	²³ n _D : 1,5879
1	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	Cl	C ₂ H ₅	H	O	
2	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	Cl	C ₂ H ₅	H	S	
3	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	S	^{31,5} n _D : 1,5529
4	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	O	¹⁹ n _D : 1,5647
5	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	S	²³ n _D : 1,5855
6	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	S	^{31,5} n _D : 1,5626
7	NH-1-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	S	Fp: 55 -58°C

233404 7 -12-

233404 7

-13-

- 13 -

Beispiel	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X	Physik. Daten
8	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	8-Cl	O	n _D ²¹ : 1,5623
9	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	7-Cl	O	n _D ²⁰ : 1,5598
10	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	7-Cl	S	n _D ²⁰ : 1,5765
11	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	6-Cl	O	Fp : 49 - 50°C
12	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	6-Cl	S	n _D ²⁰ : 1,5743
13	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	5-Cl	O	n _D ²⁰ : 1,5627
14	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	5-Cl	S	n _D ²⁰ : 1,5763
15	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	7-Br	O	n _D ²⁰ : 1,5662
16	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	7-Br	S	n _D ²⁰ : 1,5852
17	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	6-Br	O	n _D ²¹ : 1,5712
18	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	6-Br	S	n _D ²⁰ : 1,5862
19	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	7-NO ₂	O	Fp : 59 - 68°C
50	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	7-CH ₃	O	
51	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	7-CH ₃	S	

/14

233404 7

- 14 -

Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X	Physik Daten
52	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	6-CH ₃	O	n _D ²⁰ : 1,5513
53	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	6-CH ₃	S	n _D ²⁰ : 1,5688
54	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	7-OCH ₃	O	
55	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	7-OCH ₃	S	
56	S-n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	7-CF ₃	O	n _D ²¹ : 1,5183
57	Phenyl	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	O	
58	Phenyl	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	S	

/15

233404 7 - 15 -

Formulierungsbeispiele

Beispiel a

Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus

- 15 Gew.-Teilen Wirkstoff
- 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösungsmittel
- und 10 Gew.-Teilen oxethyliertem Nonylphenol (10 AeO)
- als Emulgator.

Beispiel b

Ein in Wasser leicht dispergierbares benetzbares Pulver wird erhalten, indem man

- 25 Gew.-Teile Wirkstoff
- 64 Gew.-Teile aktiver Kieselsäure als Inertstoff
- 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Calcium
- und 1 Gew.-Teil oleylmethyltaurinsaures Natrium als
- Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer
- Stiftmühle mahlt.

Beispiel c

Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man

- 10 Gew.-Teile Wirkstoff
- und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in
- einer Schlagmühle zerkleinert.

Beispiel d

Ein Granulat besteht z. B. aus etwa

- 2- 15 Gew.-Teilen Wirkstoff
- 98- 85 Gew.-Teilen inerten Granulatmaterialien, wie
- z. B. Attapulgit, Bimsstein und Quarzsand.

233404 7

- 16 -

Biologische Beispiele

Beispiel I

Mit Kundebohnenblattläusen (*Aphis craccivora*) stark besetzte Ackerbohnen (*Vicia faba*) wurden mit der wäßrigen Suspension eines Spritzpulverkonzentrates, die 0,0125 Gew.-% des Wirkstoffes aus Beispiel 3 enthielt, bis zum Stadium des Abtropfens gespritzt. Nach Aufstellung der Pflanzen im Gewächshaus wurde 3 Tage nach der Behandlung eine 100%ige Abtötung der Versuchstiere festgestellt. Ebenso wirksam erwiesen sich die Verbindungen gemäß Beispiel 4, 33 und 35.

Beispiel II

Mit Bohnenspinnmilben (*Tetranychus urticae* normal sensibel) stark befallene Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*) wurden mit der wäßrigen Verdünnung eines Spritzpulverkonzentrates, die 0.0125 Gew.-% des Wirkstoffs aus Beispiel 3 enthielt, bis zum Stadium des beginnenden Abtropfens gespritzt. Bei der mikroskopischen Kontrolle 8 Tage nach der Behandlung zeigte sich, daß alle Stadien der Population getötet waren. In gleicher Weise geprüft, erwiesen sich die Verbindungen gemäß Beispiel 4, 33, 34, 35, 36 und 37 als ebenso wirksam.

Beispiel III

Baumwollwanzen (*Oncopeltus fasciatus*) wurden mit wäßrigen Verdünnungen von Spritzpulverkonzentraten (jeweils 0.025 Gew.-% Wirkstoff in der Spritzbrühe) der Wirkstoffe aus Beispiel 1, 33, 36 und 37 tropfnaß gespritzt. Anschließend wurden die Wanzen in mit luftdurchlässigen Deckeln versehenen Behältern aufgestellt. 5 Tage nach der

233404 7 - 17 -

Behandlung wurde die Mortalität festgestellt und betrug in jedem Einzelfall 100 %.

Beispiel IV

Auf die Innenseite des Deckels und des Bodens einer Petrischale wurden mittels einer Pipette 1 ml der zu testenden Verbindung (Beispiel 3) als Wirkstoff in Aceton mit einer Konzentration von 0.0125 Gew.-% gleichmäßig aufgetragen und bis zur vollständigen Verdunstung des Lösungsmittels die Schalen offen belassen. Danach wurden je 10 Stubenfliegen (*Musca domestica*) in die Petrischalen gesetzt, die Schalen mit dem Deckel verschlossen und nach 3 Stunden eine 100 % Abtötung der Versuchstiere festgestellt. Ebenso wirksam erwiesen sich die Verbindungen gemäß Beispiel 36 und 37.

Beispiel V

Wie im Beispiel IV beschrieben, wurde die Verbindung nach Beispiel 3 als Wirkstoff in Aceton mit einer Konzentration von 0.025 Gew.-% gleichmäßig auf die Innenseiten des Deckels und des Bodens einer Petrischale aufgetragen und abtrocknen lassen. Danach wurden je Petrischale 10 Larven (L 4) der Deutschen Schabe (*Blattella germanica*) eingesetzt, die Schalen mit dem Deckel verschlossen und nach 72 Stunden eine 100 % Abtötung der Versuchstiere festgestellt. Ebenso wirksam erwies sich die Verbindung gemäß Beispiel 36.

Beispiel VI

Blätter der Baumwolle (*Gossypium* sp.) wurden mit einer wäßrigen

33404 7 - 18 -

Emulsion der Verbindung gemäß Beispiel 3 in einer Konzentration von 0.025 Gew.-%, bezogen auf Wirkstoff, besprüht ($\approx$ 600 l Spritzbrühe/ha) und ebenso behandelte Raupen (10 Stück, Stadium L 3 - 4) des gemeinen Baumwollwurms (*Prodenia litura*) hinzugesetzt. Blätter und Raupen wurden zusammen in Beobachtungskäfige gegeben und nach 48 Stunden eine 100 % Abtötung der Versuchstiere festgestellt. Ebenso wirksam erwiesen sich die Verbindungen gemäß Beispiel 34, 35 und 4.

Beispiel VII

Blätter des Kohls (*Brassica oleracea*) wurden wie in Beispiel VI beschrieben, mit einer wäßrigen Emulsion der Verbindung gemäß Beispiel 3 in einer Konzentration von 0.0125 Gew.-% besprüht und ebenso behandelte Raupen (10 Stück, Stadium 3 - 4) der Kohlschabe (*Plutella xylostella*) hinzugesetzt.

Blätter und Raupen wurden zusammen in Beobachtungskäfige gegeben und nach 48 Stunden eine 100 % Abtötung der Versuchstiere festgestellt.

Beispiel VIII

Auf Blätter des Kohls, die wie in Beispiel VI mit der Verbindung aus Beispiel 3 behandelt worden waren, wurden ebenso behandelte Raupen (10 Stück, L 3 - 4) der Kohleule (*Mamestra brassicae*) gesetzt und zusammen in Beobachtungskäfige gegeben. Nach 48 Stunden war eine 100 % Abtötung der Versuchstiere festzustellen.

Beispiel IX

Blätter der Bohne (*Phaseolus vulgaris*) wurden mit einer wäßrigen Emulsion der Verbindung aus Beispiel 3 in einer

233404 7 - 19 -

Konzentration von 0.0125 Gew.-% (bezogen auf Wirkstoff) behandelt und zu gleich behandelten Larven des Mexikanischen Bohnenkäfers (*Epilachna varivestis*) in Beobachtungskäfige gestellt. Eine Auswertung nach 48 Stunden ergab eine 100 % Abtötung der Versuchstiere.

Als gleichermaßen wirksam erwiesen sich die Verbindungen gemäß Beispiel 4 und 35.

Beispiel x

Reispflanzen wurden im 4-Blattstadium mit den in Tabelle I angegebenen Verbindungen in Konzentrationen von 1000, 500, 250 und 125 mg Wirkstoff/Ltr. Spritzbrühe tropfnaß gespritzt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Piricularia oryzae* gleichmäßig besprüht und für 48^h in eine Klimakammer mit 25°C und 100 % rel. Luftfeuchte gestellt. Anschließend wurden die Pflanzen in einem Gewächshaus bei 25°C und 85 % rel. Luftfeuchte gehalten und 14 Tage nach Inokulation auf Befall mit *Piriczlaria oryzae* untersucht. Der Befallsgrad wurde ausgedrückt in % befallener Blattfläche, bezogen auf unbehandelte, infizierte Kontrollpflanzen (= 100 % Befall).

Tabelle I

Verbindung
gem. Beispiel

mit *Piricularia oryzae* befallene Blattfläche
in % bei mg-Wirkstoff/Ltr. Spritzbrühe

	1000	500	250	125
2	0	0	0-3	3
3	0	0	0	0

33404 7 - 20 -

Aus Beispiel X geht die ausgezeichnete fungizide Wirkung der beanspruchten Verbindung gegen *Piricularia oryzae* hervor.

Beispiel XI

Weizenpflanzen wurden mit den in Tabelle II beanspruchten Verbindungen in den Anwendungskonzentrationen von 1000, 500, 250 und 125 mg Wirkstoff/Ltr. Spritzbrühe behandelt. Nach dem Antrocknen des Wirkstoffbelages wurden die Pflanzen mit Sporen des Weizenbraunrostes (*Puccinia triticina*) inokuliert und tropfnaß in eine Klimakammer mit 20°C und 100 % rel. Luftfeuchte gestellt. 24 Stunden später kamen die Pflanzen in ein Gewächshaus zurück und wurden hier 14 Tage nach Inokulation auf Befall mit Weizenbraunrost untersucht. Der Befallsgrad wurde ausgedrückt in % befallener Blattfläche, bezogen auf unbehandelte, infizierte Kontrollpflanzen (= 100 % Befall). Tabelle II zeigt die gute Wirkung der untersuchten Verbindungen.

Tabelle II

Verbindung gem. Beispiel	% mit Braunrost befallene Blattfläche bei mg Wirkstoff/Ltr. Spritzbrühe			
	1000	500	250	125
3	0	0	0	0
37	0	0	0-3	3
36	0	0	0-3	3
2	0	0	0	0
34	0	0	0-3	0

233404 7-21-

Beispiel XII

In einen gleichmäßig und stark mit *Pythium ultimum* ver-
seuchten Boden wurde die beanspruchte Verbindung gleich-
mäßig eingemischt und verteilt. Der so behandelte Boden
wurde in Plastiktöpfe abgefüllt und jeder Topf an-
schließend mit 10 Erbsensamen besät. 8 - 10 Tage nach
Aussaat erfolgte die Auswertung der Versuche, indem die
Zahl der aufgelaufenen, gesunden Pflanzen ermittelt und
der Wirkungsgrad der beanspruchten Verbindung errechnet
wurde. Als Kontrollen dienten Töpfe mit infizierter, un-
behandelter Erde.

Tabelle III

Verbindung gem. Beispiel	Wirkungsgrad in % mg Wirkstoff/kg Boden			
	200	100	50	25
34	100	100	100	70
unbehandelter infiz. Boden		0		

233404 7

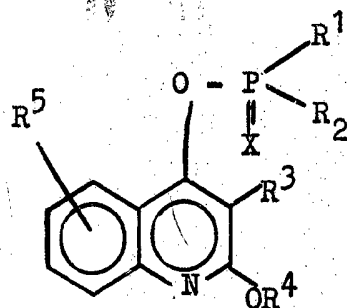
- 22 -

AP C 07 D/ 233 404/7

59 639 11

Erfindungsanspruch

1. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Verbindungen der Formel I



(I)

worin

R^1 = (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, (C_1-C_4) -Alkyl-mercapto, (C_1-C_4) -Alkylamino, (C_1-C_4) -Dialkylamino oder Phenyl

R^2 = (C_1-C_4) -Alkyl,

R^3 = Wasserstoff, Halogen, COOAlkyl, CONHAlkyl oder $CON(Alkyl)_2$ mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen je Alkylrest oder Cyano,

R^4 = (C_1-C_4) -Alkyl,

R^5 = Wasserstoff, Halogen, Nitro, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy oder Trihalogenmethyl und

X = Sauerstoff oder Schwefel

bedeuten

neben üblichen Formulierungshilfsmitteln und Inertstoffen.