



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 251 981 A5

4(51) C 07 D 417/04
C 07 D 285/12
C 07 D 213/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 07 D / 291 806 0
(31) 2752/85-9
3640/85-3
2131/86-6

(22) 27.06.86
(32) 28.06.85
23.08.85
27.05.86

(44) 02.12.87
(33) CH

(71) siehe (73)

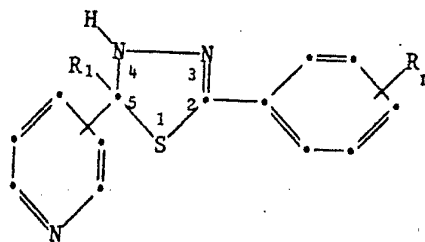
(72) Farooq, Saleem, Dr.; Ehrenfreund, Josef, Dr.; Waespe, Hans-Rudolf, Dr., CH

(73) CIBA-GEIGY AG, 4002 Basel, CH

(54) Verfahren zur Herstellung von 4,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazolderivaten

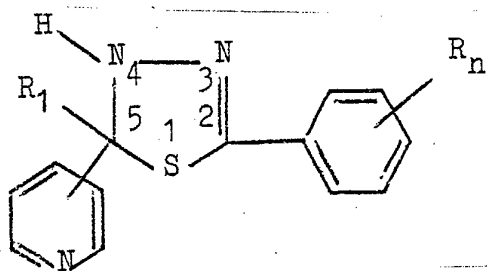
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen gegebenenfalls substituierten

2-Phenyl-5-Pyridyl-4,5-dihydro-1,3,4-thiadiazole der Formel, worin R₁ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl; R Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 9 Halogenatomen, C₁-C₄-Halogenalkoxy mit 1 bis 9 Halogenatomen, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit 1 bis 9 Halogenatomen, Phenyl, substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, substituiertes Phenylalkyl, Phenoxy, substituiertes Phenoxy, Phenylthio, substituiertes Phenylthio, Pyridyloxy oder substituiertes Pyridyloxy bedeuten und n für eine Zahl von 1 bis 5 steht; sowie deren Salze und optischen Isomeren. Die neuen Verbindungen weisen insbesondere gute Wirksamkeit gegen pflanzenschädigende saugende Insekten auf. Formel



Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von 4,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazol-Derivaten, **gekennzeichnet dadurch**, daß man zur Herstellung eines 2-Phenyl-5-pyridyl-4,5-dihydro-1,3,4-thiadiazols der Formel I,



(I),

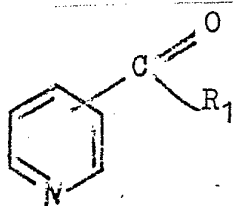
worin

R₁ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

R Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 9 Halogenatomen, C₁-C₄-Halogenalkoxy mit 1 bis 9 Halogenatomen, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit 1 bis 9 Halogenatomen, Phenyl, substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, substituiertes Phenylalkyl, Phenoxy, substituiertes Phenoxy, Phenylthio, substituiertes Phenylthio, Pyridyloxy oder substituiertes Pyridyloxy bedeuten und

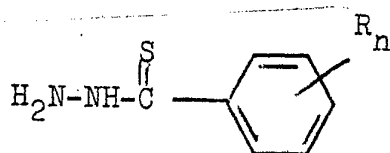
n für eine Zahl von 1 bis 5 steht; sowie der Salze und optischen Isomeren einer Verbindung der Formel I

a) eine Verbindung der Formel II



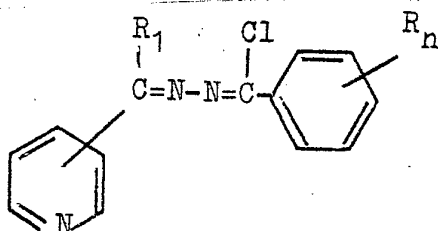
(II)

mit einer Verbindung der Formel III



(III), oder

b) eine Verbindung der Formel IV

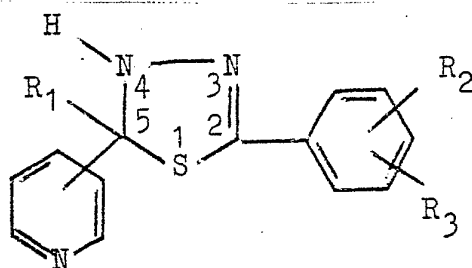


(IV),

mit einem Sulfid umgesetzt, wobei R₁, R und n die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben,

und daß man gegebenenfalls eine erhaltene Verbindung der Formel I in eines ihrer Salze überführt oder in ihre optischen Isomeren trennt.

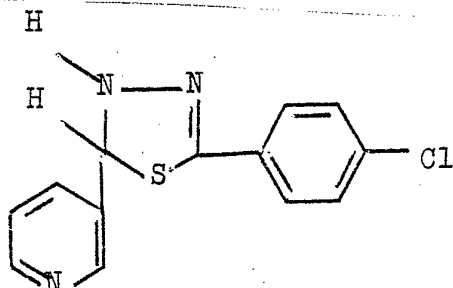
2. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I gemäß Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß
 R_1 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl;
 R Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen, Nitro, Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Halogenalkyl mit 1 bis 9 Halogenatomen, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy mit 1 bis 9 Halogenatomen oder C_1 - C_4 -Halogenalkylthio mit 1 bis 9 Halogenatomen bedeuten und
 n für eine Zahl von 1 bis 5 steht; sowie deren Salze und optischen Isomeren.
3. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I gemäß Punkt 1 oder 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß n für 1 oder 2 steht.
4. Verfahren gemäß Punkt 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß eine Verbindung der Formel Ia)



(Ia),

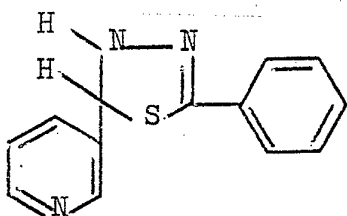
hergestellt wird,
 worin

- R_1 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl;
 R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, Trifluormethyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Nitro bedeuten; sowie die Salze einer Verbindung der Formel Ia).
5. Verfahren gemäß Punkt 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß eine Verbindung der Formel Ia) gemäß Punkt 4 hergestellt wird, worin
 R_1 Wasserstoff, Methyl oder Äthyl;
 R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder in 2- und/oder 4-Stellung befindliches Halogen bedeuten.
6. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel Ia) gemäß einem der Punkte 4 oder 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß R_3 Wasserstoff bedeutet.
7. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäß einem der Punkte 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß R_1 Wasserstoff bedeutet.
8. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäß einem der Punkte 1 bis 7, **gekennzeichnet dadurch**, daß in den Formeln I bzw. Ia) der Pyridylrest mit seiner 3-Stellung an die 5-Stellung des 4,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazolringes gebunden ist.
9. Verfahren gemäß Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß eine Verbindung gemäß Punkt 6 der Formel



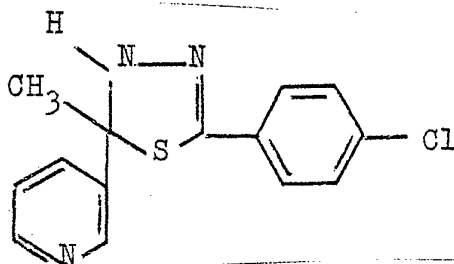
hergestellt wird.

10. Verfahren gemäß Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß eine Verbindung gemäß Punkt 6 der Formel



hergestellt wird.

11. Verfahren gemäß Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß eine Verbindung gemäß Punkt 6 der Formel



hergestellt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer, gegebenenfalls substituierter 2-Phenyl-5-pyridyl-4,5-dihydro-1,3,4-thiadiazole und ihre Verwendung in der Schädlingsbekämpfung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die beanspruchten Verbindungen der Formel I sind neu. Es ist kein Stand der Technik, der dem anmeldungsgemäß vorgeschlagenen Strukturtyp nahesteht, bekannt.

Aus der allgemeinen Literatur sind Verfahren zur Herstellung von 4,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazolen bekannt, z. B.: D. M. Evans et al., J. Chem. Soc., Chem. commun, **1982**, 188; K. N. Zelenin et al., Khim. Geterotsikl. Soedin, **1982 No. 7**, 904.

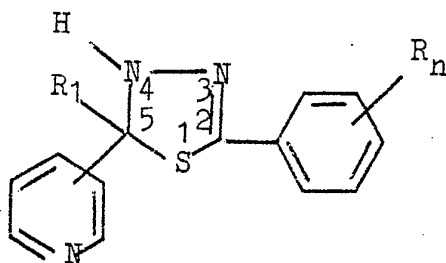
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von neuen Verbindungen mit starker pestizider, insbesondere akarizider Wirkung.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen mit den gewünschten Eigenschaften und Verfahren zu ihrer Herstellung aufzufinden.

Erfindungsgemäß werden neue 2-Phenyl-5-pyridyl-4,5-dihydro-1,3,4-thiazol-Derivate der Formel I



(I)

hergestellt,
worin

R₁ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

R Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 9 Halogenatomen, C₁-C₄-Halogenalkoxy mit 1 bis 9 Halogenatomen, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit 1 bis 9 Halogenatomen, Phenyl, substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, substituiertes Phenylalkyl, Phenoxy, substituiertes Phenoxy, Phenylthio, substituiertes Phenylthio, Pyridyloxy oder substituiertes Pyridyloxy bedeuten und

n für eine Zahl von 1 bis 5 steht; sowie die Salze und optischen Isomeren einer Verbindung der Formel I.

Bevorzugt werden erfindungsgemäß Verbindungen der Formel I, worin

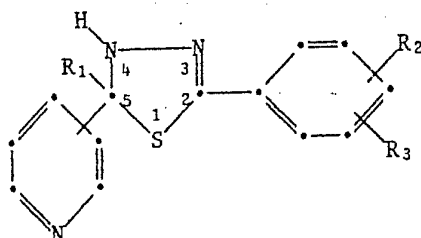
R_1 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl;

R Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen, Nitro, Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Halogenalkyl mit 1 bis 9 Halogenatomen, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy mit 1 bis 9 Halogenatomen oder C_1 - C_4 -Halogenalkylthio mit 1 bis 9 Halogenatomen bedeuten und n für eine Zahl von 1 bis 5 steht.

Weiterhin bevorzugt werden erfindungsgemäß Verbindungen der Formel I, worin n 1 oder 2 ist.

Falls R in den Verbindungen der Formel I die Bedeutung substituiertes Phenyl, substituiertes Phenylalkyl, substituiertes Phenoxy, substituiertes Phenylthio oder substituiertes Pyridyloxy hat, wobei diese Reste 1- bis 3fach, vorzugsweise 1fach, substituiert sein können, kommen als Substituenten unabhängig voneinander vorzugsweise die folgenden in Betracht: C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen, vorzugsweise Fluor oder Chlor, Nitro, Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Halogenalkyl mit 1 bis 9 Halogenatomen, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy mit 1 bis 9 Halogenatomen und C_1 - C_4 -Halogenalkylthio mit 1 bis 9 Halogenatomen.

Von besonderem Interesse sind solche erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel Ia),



(Ia),

worin,

R_1 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, Trifluormethyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Nitro

bedeuten; sowie die Salze einer Verbindung der Formel Ia), und insbesondere solche Verbindungen der Formel Ia), worin

R_1 Wasserstoff, Methyl oder Äthyl;

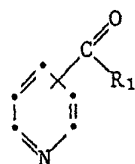
R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder in 2- und/oder 4-Stellung befindliches Halogen bedeuten.

Bevorzugt sind daneben solche erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln I bzw. Ia), worin R_1 und/oder R_3 Wasserstoff bedeuten.

Aufgrund ihrer biologischen Wirkung sind diejenigen Verbindungen der Formel I bzw. Ia besonders interessant, worin der Pyridylrest mit seiner 3-Stellung an die 5-Stellung des 4,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazolrings gebunden ist.

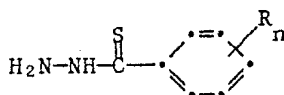
Der vorliegende Erfindungsgegenstand umfaßt auch die Salze, insbesondere die pflanzenphysiologisch unbedenklichen Salze, der Verbindungen der Formeln I bzw. Ia). Als derartige Salze mit organischen und anorganischen Säuren kommen z. B. die folgenden in Betracht: Chloride, Bromide, Jodide, Sulfate, Hydrogensulfate, Chlorate, Perchlorate, Rhodanide, Nitrate, Phosphate, Hydrogenphosphate, Tetrafluorborate, Formiate, Acetate, Trichloracetate, Trifluoracetate, Phenylsulfonate, Oxalate, Malonate, Succinate, Malate, Tartrate oder Citrate.

Der vorliegende Erfindungsgegenstand umfaßt weiterhin die optischen Isomeren der Verbindungen der Formeln I bzw. Ia), die aus den racemischen Formen in an sich bekannter Weise mit Hilfe der üblichen Trennungsmethoden erhalten werden können. Die Verbindungen der Formel I bzw. Ia) können in an sich bekannter Weise (vgl. D. M. Evans et al., J. Chem. Soc., Chem. commun. 1982, 188; K. N. Zeletin et al., Khim. Geterotsikl. Soedin, 1982 No. 7, 904) hergestellt werden durch Umsetzung einer Verbindung der Formel II



(II)

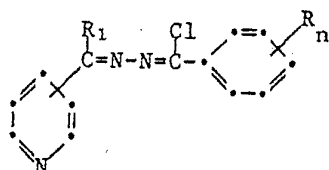
mit einer Verbindung der Formel III,



(III),

wobei in den Verbindungen II und III R_1 , R und n die vorstehend unter Formel I angegebenen Bedeutungen haben (Verfahren a).

Die Verbindungen der Formel I bzw. Ia) können weiterhin in neuartiger Weise dadurch hergestellt werden, daß man eine Verbindung der Formel IV,



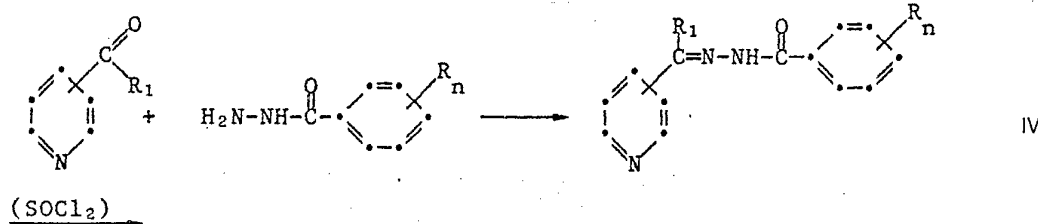
(IV),

worin R_1 , R_2 und n die vorstehend unter Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit einem Sulfid umgesetzt (Verfahren b). Gegebenenfalls kann man eine wie vorstehend angegeben erhaltene Verbindung der Formeln I bzw. Ia) in an sich bekannter Weise in eines ihrer Salze überführen.

Das zu den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln I bzw. Ia) führende Verfahren a) wird vorzugsweise in einem Lösungsmittel vorgenommen. Geeignete Lösungsmittel sind z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol und Xylol; Ketone, wie Aceton, Cyclohexanon und Methyläthylketon; Äther, wie Tetrahydrofuran, Dioxan und Diäthyläther; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Chlorbenzol; Alkohole, wie Äthanol und Propanol; Ester aliphatischer Säuren, wie Äthylacetat; aliphatische Amide, wie Dimethylformamid und Dimethylacetamid; Dimethylsulfoxid und andere Lösungsmittel, die die Reaktion nicht beeinträchtigen. Diese Lösungsmittel können auch als Gemische verwendet werden. Die Reaktionstemperatur kann in einem weiten Bereich von -10 bis $+200^{\circ}\text{C}$ liegen. Bevorzugt wird ein Temperaturbereich von Raumtemperatur bis etwa 150°C .

Verfahren b) wird vorzugsweise in einem polaren Lösungsmittel, wie Wasser, einem Alkohol, z. B. Methanol oder Äthanol, durchgeführt. Die Ringschlußreaktion wird mit einem Sulfid, vorzugsweise einem löslichen Metallsulfid, wie Natrium- oder Kaliumsulfid, oder einem entsprechenden Hydrogensulfid vorgenommen, wobei ein alkalisches Milieu bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur kann im Bereich von -15 bis $+100^{\circ}\text{C}$ liegen. Bevorzugt wird ein Temperaturbereich von -10 bis $+50^{\circ}\text{C}$, z. B. Raumtemperatur.

Die als Ausgangsstoffe verwendeten Pyridin-carbonylverbindungen der Formel II und Thiobenzoesäurehydrazide der Formel III sind bekannt und können analog bekannter Verfahren erhalten werden. Die substituierten 2,3-Diazabutadiene der Formel IV, die als neue Verbindungen ebenfalls einen Gegenstand der vorliegenden Erfindung bilden, sind analog bekannter Arbeitsweisen (vgl. W. T. Flowers et al, J. Chem. Soc., Perkin. Trans., 1 (2), 349, 1981) wie folgt zugänglich, wobei R_1 , R und n die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben:



Es wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln I bzw. Ia) bei guter Pflanzenverträglichkeit und geringer Warmblüttoxizität ausgezeichnete Wirksamkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel aufweisen. Sie eignen sich vor allem zur Bekämpfung von Pflanzen und Tieren befallenden Schädlingen.

Insbesondere eignen sich die Verbindungen der Formeln I bzw. Ia) zur Bekämpfung von Insekten der Ordnungen Lepidoptera, Coleoptera, Homoptera, Heteroptera, Diptera, Thysanoptera, Orthoptera, Anoplura, Siphonaptera, Mallophaga, Thysanura, Isoptera, Psocoptera und Hymenoptera sowie von Vertretern der Ordnung Akarina.

Die gute pestizide Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen entspricht einer Abtötungsrate (Mortalität) von mindestens 50–60% der erwähnten Schädlinge.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I bzw. Ia können vor allem pflanzenschädigende Insekten, speziell pflanzenschädigende Insekten in Zier- und Nutzpflanzen, insbesondere in Baumwollkulturen, Gemüsekulturen, Reiskulturen und Obstkulturen bekämpft werden. In diesem Zusammenhang ist hervorzuheben, daß die genannten Verbindungen sich sowohl durch eine stark ausgeprägte systematische, vor allem aber durch Kontaktwirkung gegen saugende Insekten, insbesondere gegen Insekten der Familie Aphididae (wie z. B. *Aphis fabae*, *Aphis craccivora* und *Myzus persicae*), welche sich mit herkömmlichen Mitteln nur schwierig bekämpfen lassen, auszeichnen.

Die Verbindungen der Formeln I bzw. Ia) zeichnen sich weiterhin durch eine gute Wirkung gegen larvale Insektenstadien und Nymphen, speziell von fressenden Schadinsekten, aus. Insbesondere können die Verbindungen der Formel I mit ausgezeichnetem Erfolg gegen pflanzenschädigende Zikaden, speziell in Reis-Kulturen, eingesetzt werden. Die Verbindungen eignen sich ferner zur Bekämpfung von Ektoparasiten, z. B. *Lucilia sericata*, sowie von Zecken an Haus- und Nutztieren, z. B. durch Tier-, Stall- und Weidebehandlung.

Die Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. der sie enthaltenden Mittel läßt sich durch Zusatz von anderen Insektiziden und/oder Akariziden wesentlich verbreitern und an gegebene Umstände anpassen. Als Zusätze kommen z. B. Vertreter der folgenden Wirkstoffklassen in Betracht: Organische Phosphorverbindungen, Nitrophenole und Derivate, Formamidine, Harnstoffe, Carbamate, Pyrethroide, chlorierte Kohlenwasserstoffe und *Bacillus thuringiensis*-Präparate. Die Verbindungen der Formeln I bzw. Ia werden in unveränderter Form oder vorzugsweise zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln eingesetzt und werden daher z. B. zu Emulsionskonzentraten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten, auch Verkapselungen in z. B. polymeren Stoffen in bekannter Weise verarbeitet. Die Anwendungsverfahren, wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen, werden ebenso wie die Mittel den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt.

Die Formulierung, d. h. die den Wirkstoff, bzw. Kombinationen dieser Wirkstoffe mit anderen Insektiziden oder Akariziden, und gegebenenfalls einen festen oder flüssigen Zusatzstoff enthaltenden Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen, werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, wie z. B. mit Lösungsmitteln, festen Trägerstoffen, und gegebenenfalls oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden).

Als Lösungsmittel können in Frage kommen: Aromatische Kohlenwasserstoffe, bevorzugt die Fraktionen C_8 bis C_{12} , wie z. B. Xylolgemische oder substituierte Naphthaline, Phthalsäureester, wie Dibutyl- oder Dioctylphthalat, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan, Paraffine, Alkohole und Glykole sowie deren Äther und Ester, wie Äthanol, Äthylenglykol, Äthylenglykolmonomethyl- oder -äthyläther, Ketone, wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid, sowie gegebenenfalls epoxidierte Pflanzenöle, wie epoxidiertes Kokosnußöl oder Sojaöl, oder Wasser.

Als feste Trägerstoffe, z. B. für Stäubemittel und dispergierbare Pulver, werden in der Regel natürliche Gesteinsmehle verwendet, wie Calcit, Talkum, Kaolin, Montmorillonit oder Attapulgit. Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften können auch hochdisperse Kieselsäuren oder hochdisperse saugfähige Polymerisate zugesetzt werden. Als gekörnte, adsorptive

Granulatträger kommen poröse Typen, wie z. B. Bimsstein, Ziegelbruch, Sepiolit oder Bentonit, als nicht sorptive Trägermaterialien z. B. Calcit oder Sand in Frage. Darüber hinaus kann eine Vielzahl von granulierten Materialien anorganischer oder organischer Natur, wie insbesondere Dolomit oder zerkleinerte Pflanzenrückstände, verwendet werden.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formeln I bzw. Ia) oder der Kombinationen dieser Wirkstoffe mit andern Insektiziden oder Akariziden nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Unter Tensiden sind auch Tensidgemische zu verstehen. Geeignete anionische Tenside können sowohl sog. wasserlösliche Seifen als auch wasserlösliche synthetische oberflächenaktive Verbindungen sein.

Als Seifen eignen sich die Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierten Ammoniumsalze von höheren Fettsäuren (C_{10} - C_{22}), wie z. B. die Na- oder K-Salze der Öl- oder Stearinsäure, oder von natürlichen Fettsäuregemischen, die z. B. aus Kokosnuß- oder Tallöl gewonnen werden können. Ferner sind als Tenside auch die Fettsäure-methyl-aurin-salze sowie modifizierte und nicht modifizierte Phospholipide zu erwähnen.

Häufiger werden jedoch sogenannte synthetische Tenside verwendet, insbesondere Fettsulfonate, Fettsulfate, sulfonierte Benzimidazol-derivate oder Alkylarylsulfonate.

Die Fettsulfonate oder -sulfate liegen in der Regel als Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze vor und weisen im allgemeinen einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen auf, wobei Alkyl auch den Alkylteil von Acylresten einschließt, z. B. das Na- oder Ca-Salz der Ligninsulfonsäure, des Dodecylschwefelsäureesters oder eines aus natürlichen Fettsäuren hergestellten Fettalkoholsulfatgemisches. Hierher gehören auch die Salze der Schwefelsäureester und Sulfonsäuren von Fettalkohol-Äthylenoxid-Addukten. Die sulfonierten Benzimidazol-derivate enthalten vorzugsweise 2 Sulfonsäuregruppen und einen Fettsäurerest mit etwa 8–22 C-Atomen. Alkylarylsulfonate sind z. B. die Na-, Ca- oder Triäthanolaminsalze der Dodecylbenzolsulfonsäure, der Dibutyl-naphthalinsulfonsäure oder eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensationsproduktes. Ferner kommen auch entsprechende Phosphate, wie z. B. Salze des Phosphorsäureesters eines p-Nonylphenol-(4-14)-Äthylenoxid-Adduktes, in Frage.

Als nichtionische Tenside kommen in erster Linie Polyglykoläther-derivate von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren und Alkylphenolen in Frage, die 3 bis 30 Glykoläthergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im (aliphatischen) Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkylrest der Alkylphenole enthalten können. Weiterhin geeignete nichtionische Tenside sind die wasserlöslichen 20 bis 250 Äthylenglykoläthergruppen und 10 bis 100 Propylenglykoläthergruppen enthaltenden Polyäthylenoxidaddukte an Polypropylenglykol, Äthylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Äthylenglykoleinheiten.

Als Beispiele nichtionischer Tenside seien Nonylphenolpolyäthoxyäthanol, Ricinusölpolyglykoläther, Polypropylen-Polyäthylenoxidaddukte, Tributylphenoxypolyäthoxyäthanol, Polyäthylenglykol und Octylphenoxypolyäthanol erwähnt.

Ferner kommen auch Fettsäureester von Polyoxyäthylensorbitten, wie das Polyoxyäthylensorbitantriöleat in Betracht. Bei den kationischen Tensiden handelt es sich vor allem um quaternäre Ammoniumsalze, welche als N-Substituenten mindestens einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen enthalten und als weitere Substituenten niedrige, gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Benzyl- oder niedrige Hydroxyalkylreste aufweisen. Diese Salze liegen vorzugsweise als Halogenide, Methylsulfate oder Äthylsulfate vor, z. B. das Stearyltrimethylammoniumchlorid oder das Benzyl-di-(2-chloräthyl)-äthylammoniumbromid.

Die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside sind u. a. in folgenden Publikationen beschrieben:

„Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual“ MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1979; Dr. Helmut Stache „Tensid Taschenbuch“, Carl Hanser Verlag München/Wien 1981.

Die pestiziden Zubereitungen enthalten — auf das Gewicht bezogen — in der Regel 0,1 bis 99%, insbesondere 0,1 bis 95%, eines Wirkstoffes der Formel I oder Kombinationen davon mit andern Insektiziden oder Akariziden, 1 bis 99,9% eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25%, insbesondere 0,1 bis 20%, eines Tensides. Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Zubereitungen, die wesentlich geringere Wirkstoffkonzentrationen aufweisen.

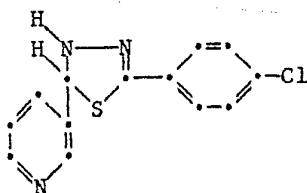
Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren, Entschäumer, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe zur Erzielung spezieller Effekte enthalten.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1: Herstellung von 2-(4-Chlorphenyl)-5-(pyrid-3-yl)-4,5-dihydro-1,3,4-thiadiazol

Es werden 39,2 g p-Chlorthiobenzoesäure-hydrazid in 350 ml Äthanol gelöst. Zu dieser Lösung werden unter Stickstoff 21,4 g Pyridin-3-aldehyd (gelöst in 20 ml Äthanol) zugegeben. Die Reaktionstemperatur wird durch Kühlung auf 20°C gehalten. Nach Beendigung der Zugabe wird während 1 Stunde bei Rückflußtemperatur nachgerührt und anschließend das Reaktionsgemisch durch feinteilige Diatomeerde filtriert. Das Filtrat wird auf Dreiviertel seines Anfangsvolumens eingedampft und das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit Hexan gewaschen und getrocknet. Man erhält die Titelverbindung der Formel



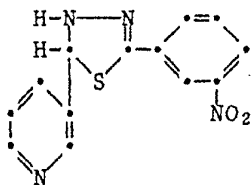
mit einem Smp. von 106–108°C (Verbindung Nr. 1.1).

Beispiel 2: Herstellung von 2-(3-Nitrophenyl)-5-(pyrid-3-yl)-4,5-dihydro-1,3,5-thiadiazol

Eine Lösung von 8,7 g Kaliumhydroxid in 100 ml Äthanol wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Zu dieser Lösung werden 8,7 g

Kaliumhydroxyd in 100 ml Äthanol zugetropft. Anschließend wird die erhaltene Lösung mit 22,4 g 1-Chlor-1-(3-nitrophenyl)-4-(3-pyridyl)-2,3-diazabutadien portionsweise unter Eiskühlung versetzt. Das Reaktionsgemisch wird während 1 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt, dann eingeeengt und der Rückstand in Essigester aufgenommen. Die Essigester-Lösung wird zweimal mit Wasser und zweimal mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft.

Man erhält auf diese Weise die Titelverbindung der Formel



mit einem Schmelzpunkt von 109–111°C (Verbindung Nr. 1.2).

Entsprechend den vorstehend beschriebenen Arbeitsweisen werden die folgenden Verbindungen der Formel Ia) hergestellt.

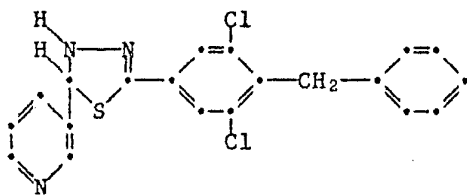
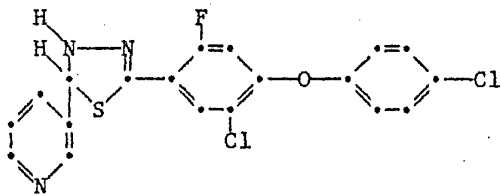
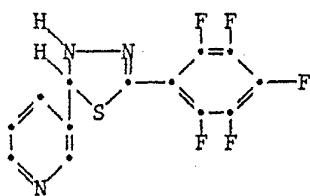
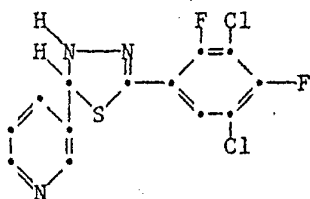
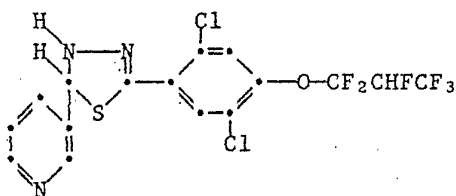
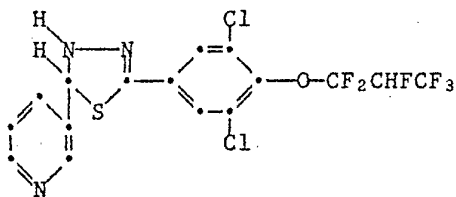
Verbindung Nr.	Stellung Pyridylrest	R ₁	R ₂	R ₃	physikal. Daten
1.3	2	H	4-Cl	H	Smp. 91–93°C
1.4	4	H	4-Cl	H	Smp. 145–147°C
1.5	3	-CH ₃	4-Cl	H	Smp. 119–120°C
1.6	3	H	H	H	Smp. 70–73°C
1.7	3	-CH ₃	H	H	n _D ²⁰ = 1,6450
1.8	4	-CH ₃	4-Cl	H	Smp. 123–125°C
1.9	2	-CH ₃	4-Cl	H	Smp. 92–93°C
1.10	3	H	2-Cl	H	Smp. 125–126°C
1.11	3	H	2-F	H	Smp. 78–80°C
1.12	3	H	4-CH ₃	H	Smp. 118–119°C
1.13	3	H	4-CF ₃	H	Smp. 98–100°C
1.14	3	H	3-F	H	Smp. 73–75°C
1.15	3	H	4-F	H	Smp. 103–105°C
1.16	3	H	4-Br	H	Smp. 126–128°C
1.17	3	H	3-Cl	H	Smp. 86–87°C
1.18	3	H	3-CH ₃	H	Smp. 80–82°C
1.19	3	H	4-OCH ₃	H	Smp. 93–94°C
1.20	3	H	3-Cl	4-Cl	Smp. 104–108°C

Wie vorstehend beschrieben sind auch die folgenden Verbindungen der Formel Ia) erhältlich:

Stellung Pyridylrest	R ₁	R ₂	R ₃
2	n-C ₄ H ₉	H	H-CH ₃
4	H	H	4-n-C ₄ H ₉
2	-CH ₃	4-OCH ₃	H
4	-C ₂ H ₅	H	-OCH ₃
2	-n-C ₃ H ₇	2-F	H
4	H	2-Cl	6-Cl
3	H	2-Cl	4-Cl
3	H	2-Cl	3-Cl
3	H	3-F	5-F
3	H	3-F	4-F
3	H	2-F	4-F
3	H	2-F	3-F
3	H	4-OCF ₃	H
3	H	4-OCF ₂ CHFCF ₃	H
3	H	4-OCHF ₂	H
3	H	4-CN	H
3	H	4-O-Phenyl	H
3	H	4-CH ₂ -Phenyl	H
3	H	4-S-Phenyl	H
3	H	3-O-Phenyl	H
3	H	4-O-(3,5-Cl ₂ -Pyridyl)	H
3	H	4-C ₂ H ₅	H
3	H	3-Cl	5-Cl

Daneben sind, wie vorstehend beschrieben die folgenden, der Formel I entsprechenden Verbindungen erhältlich:

Wie vorstehend beschrieben sind ferner die folgenden Salze einer Verbindung der Formel Ia) erhältlich:



Ver- bindung Nr.	Stellung Pyridyl- rest	R ₁	R ₂	R ₃	salzbildende Säure	Physikal. Daten [°C]
2.1	3	H	4-Cl	H	Oxalsäure	Smp. 200–201
2.2	3	H	4-Cl	H	HBr	Smp. 232–234
2.3	3	H	4-Cl	H	p-Toluolsulfonsäure	Smp. 261–262
2.4	3	H	4-Cl	H	Benzoessäure	Smp. 70–72
2.5	3	H	4-Cl	H	HCl	Smp. 192–193
2.6	3	H	4-Cl	H	HBr	Smp. 228–229

Beispiel 3:

Formulierungen für Wirkstoffe der Formeln I bzw. Ia) gemäß Beispiel 1 und 2 resp. Kombinationen dieser Wirkstoffe mit andern Insektiziden oder Akariziden (% = Gew.-%):

1. Spritzpulver

	a)	b)	c)
Wirkstoff oder Wirkstoffkombination	25%	50%	75%
Na-Ligninsulfonat	5%	5%	—

1. Spritzpulver

	a)	b)	c)
Na-Laurylsulfat	3 %	—	5 %
Na-Diisobutylinaphthalinsulfonat	—	6 %	10 %
Octylphenolpolyäthylenglykoläther (7–8 Mol AeO)	—	2 %	—
Hochdisperse Kieselsäure	5 %	10 %	10 %
Kaolin	62 %	27 %	—

Der Wirkstoff oder die Wirkstoffkombination wird mit den Zusatzstoffen vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen.

Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

2. Emulsions-Konzentrat

Wirkstoff oder Wirkstoffkombination	10 %
Octylphenolpolyäthylenglykoläther (4–5 Mol AeO)	3 %
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	3 %
Ricinusölpolyglykoläther (36 Mol AeO)	4 %
Cyclohexanon	30 %
Xylolgemisch	50 %

Aus diesem Konzentrat können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

3. Stäubemittel

	a)	b)
Wirkstoff oder Wirkstoffkombination	5 %	8 %
Talkum	95 %	—
Kaolin	—	92 %

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit dem Träger vermischt und auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

4. Extruder-Granulat

Wirkstoff oder Wirkstoffkombination	10 %
Na-Ligninsulfonat	2 %
Carboxymethylcellulose	1 %
Kaolin	87 %

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert, granuliert und anschließend im Luftstrom getrocknet.

5. Umhüllungs-Granulat

Wirkstoff oder Wirkstoffkombination	3 %
Polyäthylenglykol (MG 200)	3 %
Kaolin	94 %

Der fein gemahlene Wirkstoff oder die Wirkstoffkombination wird in einem Mischer auf das mit Polyäthylenglykol angefeuchtete Kaolin gleichmäßig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

6. Suspensions-Konzentrat

Wirkstoff oder Wirkstoffkombination	40 %
Äthylenglykol	10 %
Nonylphenolpolyäthylenglykoläther (15 Mol AeO)	6 %
Na-Ligninsulfonat	10 %
Carboxymethylcellulose	1 %
37%ige wäßrige Formaldehyd-Lösung	0,2 %
Silikonöl in Form einer 75%igen wäßrigen Emulsion	0,8 %
Wasser	32 %

Der fein gemahlene Wirkstoff oder die Wirkstoffkombination wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

Beispiel 4: Wirkung gegen Musca domestica

Je 50 g frisch zubereitetes CSMA-Nährsubstrat für Maden werden in Becher eingewogen. Von einer 1 Gew.-%igen acetonischen Lösung des betreffenden Wirkstoffes wird eine bestimmte Menge auf das in den Bechern befindliche Nährsubstrat pipettiert, so daß sich eine Wirkstoffkonzentration von 400 ppm ergibt. Nach dem Durchmischen des Substrates läßt man das Aceton mindestens 20 Stunden lang verdampfen.

Dann werden pro Wirkstoff je 25 eintägige Maden von Musca domestica in die das so behandelte Nährsubstrat enthaltenden Becher gegeben. Nachdem sich die Maden verpuppt haben, werden die gebildeten Puppen durch Ausschwemmen mit Wasser von dem Substrat abgetrennt und in mit Siebdeckeln verschlossenen Gefäßen deponiert.

Die pro Ansatz ausgeschwemmten Puppen werden gezählt (toxischer Einfluß des Wirkstoffes auf die Madenentwicklung). Dann wird nach 10 Tagen die Anzahl der aus den Puppen geschlüpften Fliegen bestimmt.

Verbindungen der Formel I bzw. Ia) gemäß Beispiel 1 und 2 zeigen gute Wirkung im obigen Test.

Beispiel 5: Wirkung gegen Lucilia sericata (Larven)

Zu 9 ml eines Zuchtmediums wird bei 50°C 1 ml einer 0,5% Aktivsubstanz enthaltenden wäßrigen Zubereitung gegeben. Nun werden ca. 30 frisch geschlüpfte Lucilia sericata-Larven zum Zuchtmedium gegeben. Nach 48 und 96 Stunden wird die insektizide Wirkung durch Ermittlung der Abtötungsrate festgestellt.

Verbindungen der Formel I bzw. Ia) gemäß Beispiel 1 und 2 zeigen in diesem Test gute Wirkung gegen Lucilia sericata.

Beispiel 6: Wirkung gegen *Aedes aegypti* (Larven)

Auf die Oberfläche von 150 ml Wasser, das sich in einem Behälter befindet, wird so viel einer 0,1%igen acetonischen Lösung des Wirkstoffes pipettiert, daß eine Konzentration von 200 ppm erhalten wird. Nach Verdunsten des Acetons wird der Behälter mit 30 bis 40 2-tägigen *Aedes*-Larven besetzt. Nach 2 und 7 Tagen wird die Mortalität geprüft.

Verbindungen der Formel I bzw. Ia) gemäß Beispiel 1 und 2 zeigen gute Wirkung im obigen Test.

Beispiel 7: Kontaktwirkung auf *Aphis craccivora*

In Töpfen angezogene 4–5 Tage alte Erbsenkeimlinge (*Vicia faba*) werden vor Versuchsbeginn mit je ca. 200 Individuen der Spezies *Aphis craccivora* besiedelt. Die so behandelten Pflanzen werden 24 Stunden später mit einer wäßrigen Zubereitung enthaltend die zu prüfende Verbindung bis zur Tropfnässe direkt besprüht. Man verwendet pro Test-Verbindung zwei Pflanzen. Eine Auswertung der erzielten Abtötungsrate erfolgt nach weiteren 24 und 72 Stunden. Der Versuch wird bei 21–22°C und einer rel. Luftfeuchtigkeit von etwa 55% durchgeführt.

Eine Mortalität von 80–100% in diesem Test ergibt die Verbindung Nr. 1.1 gemäß Beispiel 1 bei 3 ppm. Die gleiche Wirkung zeigen bei 400 ppm die Verbindungen Nr. 1.6, 1.11, 2.1, 2.2, 2.3, 2.4 und 2.5.

Beispiel 8: Systematische Wirkung auf *Aphis craccivora*

Bewurzelte Bohnenpflanzen werden in Töpfe, welche 600 ccm Erde enthalten, verpflanzt. Anschließend gießt man 50 ml einer Zubereitung der zu prüfenden Verbindungen (erhalten aus einem 25%igen Spritzpulver) in einer Konzentration von 800 ppm direkt auf die Erde in den Töpfen.

Nach 24 Stunden werden die auf oberirdischen Pflanzenteile Blattläuse der Spezies *Aphis craccivora* gesetzt und die Pflanzen mit einem Plastikzylinder überstülpt, um die Läuse vor einer eventuellen direkten Kontakt- oder Gaswirkung der Testsubstanz zu schützen.

Die Auswertung der erzielten Abtötung erfolgt 48 und 72 Stunden nach Versuchsbeginn. Pro Testsubstanz werden zwei Pflanzen, je eine in einem separaten Topf, verwendet. Der Versuch wird bei 25°C und ca. 70% relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

Verbindungen der Formel I bzw. Ia) gemäß Beispiel 1 und 2 zeigen gute Wirkung in diesem Test.

Beispiel 9: Kontaktwirkung auf *Myzus persicae*

Etwa 4 bis 5 Tage alte, in Wasser angezogene Erbsenkeimlinge (*Vicia faba*) werden vor Versuchsbeginn jeweils mit ca. 200 Individuen der Spezies *Myzus persicae* besiedelt. Die so behandelten Pflanzen werden 24 Stunden später mit einer wäßrigen Suspension enthaltend bis zu 200 ppm der zu prüfenden Verbindung bis zur Tropfnässe direkt besprüht. Man verwendet pro Testsubstanz zwei Pflanzen. Eine Auswertung der erzielten Abtötungsrate erfolgt 24 und 72 Stunden nach Applikation. Der Versuch wird bei 21–22°C und etwa 60% relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

Verbindung Nr. 1 gemäß Beispiel 1 ergibt bei 200 ppm, Verbindung Nr. 2.5 bei 3 ppm und die Verbindungen Nr. 2.1, 2.2, 2.3 und 2.4 ergeben bei 50 ppm eine 80–100%ige Mortalität in diesem Test.

Beispiel 10: Systematische Wirkung auf *Myzus persicae*

Bewurzelte Kohlpflanzen im 4- bis 5-Blatt-Stadium werden in Töpfe, welche 60 ccm Erde enthalten, verpflanzt. Anschließend werden 50 ml einer wäßrigen Formulierung der zu prüfenden Verbindung (erhalten aus einem 25%igen Spritzpulver) jeweils in einer Konzentration von 800 ppm direkt auf die Erde aufgegossen.

Nach 24 Stunden werden auf die oberirdischen Pflanzenteile der behandelten Pflanzen Blattläuse der Spezies *Myzus persicae* gesetzt und die Pflanzen mit Plastikzylindern überdeckt, um die Blattläuse vor einer eventuellen direkten Kontakt- oder Gaswirkung der Testsubstanz zu schützen.

Die Auswertung der erzielten %-Abtötung erfolgt 48 Stunden nach Versuchsbeginn. Pro Testsubstanz werden zwei Pflanzen, je eine in separaten Töpfen, verwendet. Der Versuch wird bei ca. 25°C und 60% relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

Verbindungen der Formel I bzw. Ia) gemäß Beispiel 1 und 2 zeigen gute Wirkung in obigem Test.

Beispiel 11: Blattpenetrations-Wirkung auf *Aphis craccivora*

In etwa 8 cm hohe Kunststoffbecher (Durchmesser etwa 6 cm) wird ein passender kleiner Zweig von *Vicia faba* gelegt, der mit Blattläusen der Spezies *Aphis craccivora* stark infiziert ist. Der Becher wird mit einem Kunststoffdeckel, der in der Mitte eine ausgestanzte Öffnung von 2 cm Durchmesser aufweist, bedeckt. Auf die in dem Deckel befindliche Öffnung wird ein Blatt einer *Vicia faba*-Pflanze gelegt, ohne dieses Blatt von der eingetopften Pflanze abzutrennen. Das Blatt wird dann mit einem zweiten Lochdeckel auf dem Becher über der Öffnung des ersten Deckels fixiert. Von der Unterseite her, d. h. durch die Öffnung des ersten Deckels hindurch, infizieren nun die in dem Becher befindlichen Blattläuse das obenliegende Blatt der Futterpflanze. Auf der Oberseite wird auf das Blatt eine wäßrige Zubereitung des zu prüfenden Wirkstoffes in einer Konzentration von 400 ppm mittels eines Pinsels gleichmäßig aufgetragen. Es wird geprüft, ob die einseitig auf die Oberseite des Blattes der Futterpflanze aufgetragene Testsubstanz in genügender Menge durch das Blatt hindurch auf dessen Unterseite diffundiert, um dort saugende Blattläuse abzutöten.

Der Versuch wird bei etwa 20°C und 60% relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Die Auswertung auf %-Mortalität erfolgt 48 Stunden nach Wirkstoffapplikation.

Verbindungen der Formel I bzw. Ia) gemäß Beispiel 1 und 2 zeigen gute Wirkung in obigem Test.

Beispiel 12: Fraßgift-Wirkung auf *Laodelphax striatellus* und *Nilaparvata lugens* (Nymphen);

Der Test wird an wachsenden Pflanzen durchgeführt. Dazu werden jeweils 4 Reispflanzen (Dicke des Stengels 8 mm) mit einer Höhe von ca. 20 cm in Töpfe (Durchmesser von 8 cm) eingepflanzt.

Die Pflanzen werden auf einem Drehteller mit 100 ml einer acetonischen Lösung enthaltend 800 ppm des jeweiligen Wirkstoffes besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages erfolgt die Besiedlung jeder Pflanze mit je 20 Nymphen der Testtiere im dritten Stadium. Um die Zikaden am Entweichen zu hindern, wird über die besiedelten Pflanzen jeweils ein beidseitig offener Glaszylinder gestülpt und dieser mit einem Gaze-Deckel abgedeckt. Die Nymphen werden bis zum Erreichen des folgenden Entwicklungsstadiums über 10 Tage an der behandelten Pflanze gehalten. Die Auswertung auf %-Mortalität erfolgt 1, 4 und 8 Tage nach der Behandlung.

Verbindungen der Formel I bzw. Ia) gemäß Beispiel 1 und 2 zeigen gute Wirkung in diesem Test

Beispiel 13: Ovizide Wirkung auf *Laodelphax striatellus* und *Nilaparvata lugens*;

Der Test wird an wachsenden Pflanzen durchgeführt. Jeweils 4 Reispflanzen (Dicke des Stengels 8 mm, Höhe ca. 20 cm) werden in Töpfe (Durchmesser von 8 cm) eingepflanzt.

Die Pflanzen werden auf einem Drehteller mit 100 ml einer acetonischen Lösung enthaltend 400 ppm des jeweiligen Wirkstoffes besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wird jede Pflanze mit 3 adulten Weibchen besiedelt. Um die Tiere am Entweichen zu hindern, wird über jede besiedelte Pflanze ein Glaszylinder gestülpt und dieser mit einem Gaze-Deckel abgedeckt. Die Weibchen bleiben 4 Tage zur Eiablage auf der behandelten Pflanze und werden dann entfernt.

Etwa 8 Tage nach Besiedelung schlüpfen die jungen Zikaden, und es erfolgt die Auszählung. Aus dem Vergleich der Anzahl geschlüpfter Larven auf den behandelten Pflanzen zu den auf unbehandelten Kontrollpflanzen geschlüpften Tieren wird die prozentuale Mortalität bestimmt.

Verbindungen der Formel I bzw. Ia) gemäß Beispiel 1 und 2 zeigen in obigem Test gute ovizide Wirkung.