

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. August 2003 (07.08.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/064385 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 207/00 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/00516
- (22) Internationales Anmeldedatum:
21. Januar 2003 (21.01.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 04 115.6 1. Februar 2002 (01.02.2002) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BAYER CROPSCIENCE AG [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim (DE).

- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): FÜBLEIN, Martin [DE/DE]; Jahnstr. 39-41, 40215 Düsseldorf (DE). SEITZ, Thomas [DE/DE]; Rietherbach 10b, 40764 Langenfeld (DE). JANSEN, Johannes, Rudolf [DE/DE]; Knippratherstr. 47, 40789 Monheim (DE). KRAATZ, Udo [DE/DE]; Andreasstr. 22a, 51375 Leverkusen (DE). ERDELEN, Christoph [DE/DE]; Unterbüschlerhof 15, 42799 Leichlingen (DE). TURBERG, Andreas [DE/DE]; Sinterstr. 86, 42781 Haan (DE). HANSEN, Olaf [DE/DE]; Tannenweg 43, 40764 Langenfeld (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER CROPSCIENCE AG; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

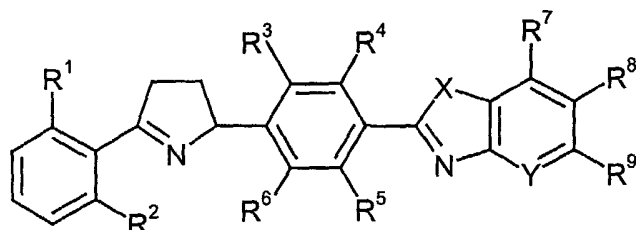
Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: DELTA1-PYRROLINES

(54) Bezeichnung: DELTA1-PYRROLINE



(I)

(57) Abstract: The invention relates to novel Δ^1 -pyrrolines of formula (I), in which R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, X, Y, R⁷, R⁸ and R⁹ are defined as per the description. The invention also relates to several methods for producing said substances and to the use thereof for combating pests, in addition to novel intermediate products and to methods for producing the latter.

(57) Zusammenfassung: Neue (1-Pyrroline der Formel (I) (I) in welcher R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, X, Y, R⁷, R⁸ und R⁹ die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben, mehrere Verfahren zur Herstellung dieser Stoffe und deren Verwendung zur Bekämpfung von Schädlingen sowie neue Zwischenprodukte und Verfahren zu deren Herstellung.

WO 03/064385 A2



— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

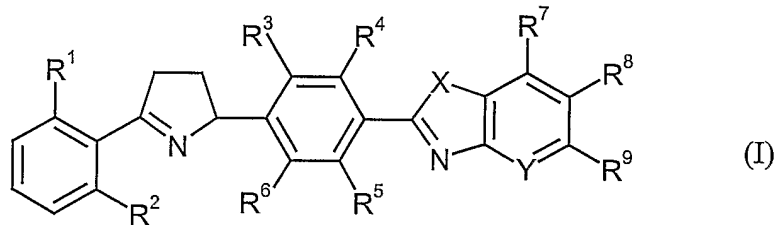
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Δ^1 -Pyrroline

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Δ^1 -Pyrroline, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.

Es ist bereits bekannt, dass zahlreiche Δ^1 -Pyrroline insektizide Eigenschaften besitzen (vgl. WO 00/21958, WO 99/59968, WO 99/59967 und WO 98/22438). Die Wirksamkeit dieser Stoffe ist gut, lässt aber in manchen Fällen zu wünschen übrig.

Es wurden nun neue Δ^1 -Pyrroline der Formel (I)



gefunden, in welcher

R^1 für Halogen oder Methyl steht,

R^2 für Wasserstoff oder Halogen steht,

R^3 , R^4 , R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy stehen,

X für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht,

Y für CR^{10} oder N (Stickstoff) steht,

R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkylthio, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl, Phenyl, $-(CH_2)_m-SO_2R^{11}$ oder $-SO_2NR^{12}R^{13}$ stehen,

oder entweder R^7 und R^8 oder R^8 und R^9 oder R^9 und R^{10} gemeinsam einen weiteren gesättigten oder ungesättigten 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, der wiederum ein oder zwei Heteroatomgruppierungen aus der Reihe N, O, S oder SO_2 enthalten kann,

5

m für 0 oder 1 steht,

R^{11} für C_1 - C_4 -Alkyl oder Morpholino steht,

10 R^{12} für C_1 - C_4 -Alkyl oder gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl steht,

R^{13} für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl steht.

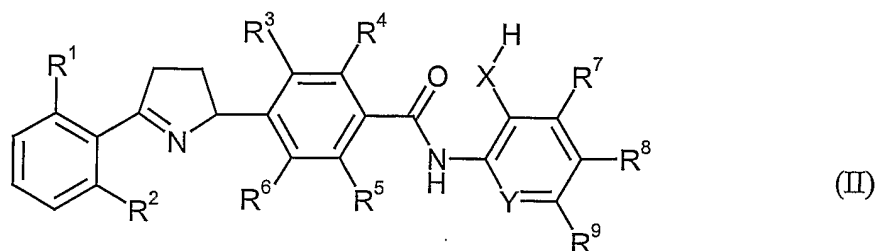
15

Die Verbindungen der Formel (I) können gegebenenfalls in Abhängigkeit von der Art und Anzahl der Substituenten als geometrische und/oder optische Isomere bzw. Regioisomere oder deren Isomerengemische in unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen. Sowohl die reinen Isomere als auch die Isomerengemische werden erfindungsgemäß beansprucht.

20

Weiterhin wurde gefunden, dass sich Δ^1 -Pyrroline der Formel (I) herstellen lassen, indem man

25 A) Verbindungen der Formel (II)



in welcher

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , X, Y, R^7 , R^8 und R^9 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5 mit p-Toluolsulfonsäure gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

Schließlich wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) sehr gute insektizide Eigenschaften besitzen und sich sowohl im Pflanzenschutz als auch im Materialschutz zur Bekämpfung unerwünschter Schädlinge, wie Insekten, verwenden lassen.

Die erfindungsgemäßen Δ^1 -Pyrroline sind durch die Formel (I) allgemein definiert.

Bevorzugt sind Δ^1 -Pyrroline der Formel (I), in welcher

15

R^1 für Fluor, Chlor, Brom oder Methyl steht,

R^2 für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,

20 R^3 , R^4 , R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy stehen,

X für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht,

25 Y für CR¹⁰ oder N (Stickstoff) steht,

30 R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Phenyl, $-(CH_2)_m-SO_2R^{11}$ oder $-SO_2NR^{12}R^{13}$ stehen, oder entweder R^7 und R^8 oder R^8 und R^9 oder R^9 und R^{10} gemeinsam einen weiteren gesättigten oder ungesättigten 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, der

wiederum ein oder zwei Heteroatomgruppierungen aus der Reihe N, O, S oder SO₂ enthalten kann,

m für 0 oder 1 steht,

5

R¹¹ für C₁-C₄-Alkyl oder Morpholino steht,

R¹² für C₁-C₄-Alkyl oder gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl steht,

10

R¹³ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht.

Besonders bevorzugt sind Δ^1 -Pyrroline der Formel (I), in welcher

15

R¹ für Fluor, Chlor oder Methyl steht,

R² für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,

R³ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Methoxy oder Ethoxy stehen,

20

R⁴ und R⁵ jeweils für Wasserstoff stehen,

25

X für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht,

Y für CR¹⁰ oder N (Stickstoff) steht,

R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl; C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit

30

- jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Phenyl, $-(\text{CH}_2)_m\text{-SO}_2\text{R}^{11}$ oder $-\text{SO}_2\text{NR}^{12}\text{R}^{13}$ stehen, oder entweder R^7 und R^8 oder R^8 und R^9 oder R^9 und R^{10} gemeinsam einen weiteren gesättigten oder ungesättigten 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, der wiederum ein oder zwei Heteroatomgruppierungen aus der Reihe N, O, S oder SO_2 enthalten kann,
- 5
- m für 0 oder 1 steht,
- 10 R^{11} für Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl oder Morpholino steht,
- R^{12} für Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl oder gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy substituiertes Phenyl steht,
- 15
- R^{13} für Wasserstoff oder Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl steht.
- 20

Ganz besonders bevorzugt sind Δ^1 -Pyrroline der Formel (I), in welcher

- R^1 für Fluor, Chlor oder Methyl steht,
- 25
- R^2 für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,
- R^3 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy oder Ethoxy steht,
- 30 R^4, R^5 und R^6 jeweils für Wasserstoff stehen,
- X für O (Sauerstoff) steht,

Y für CR¹⁰ oder N (Stickstoff) steht,

5 R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Methyl, i-Propyl, t-Butyl, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluor-methylthio, Methoxycarbonyl, Phenyl, -SO₂-Morpholino, -CH₂SO₂Me, -SO₂NHMe, -SO₂NMe₂, -SO₂NH(3,4-Dichlorphenyl) oder -SO₂NH(2-Methoxyphenyl) stehen.

10 Weiterhin bevorzugt sind Δ¹-Pyrroline der Formel (I), in welcher R¹ und R² für Fluor stehen.

Weiterhin bevorzugt sind Δ¹-Pyrroline der Formel (I), in welcher Y für CR¹⁰ steht, besonders bevorzugt in welcher Y für CH steht.

Weiterhin bevorzugt sind Δ¹-Pyrroline der Formel (I), in welcher R³ für Wasserstoff oder Fluor steht.

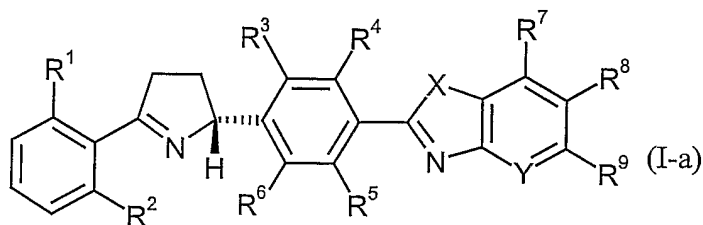
15 Weiterhin bevorzugt sind Δ¹-Pyrroline der Formel (I), in welcher X für O (Sauerstoff) steht.

Weiterhin bevorzugt sind Δ¹-Pyrroline der Formel (I), in welcher X für S (Schwefel) steht.

20 Weiterhin bevorzugt sind Δ¹-Pyrroline der Formel (I), in welcher R⁴ und R⁵ für Wasserstoff stehen.

Weiterhin bevorzugt sind Δ¹-Pyrroline der Formel (I), in welcher R¹ und R² für Fluor, X für O (Sauerstoff) und Y für CH stehen.

Ganz besonders bevorzugt sind (R)-konfigurierte Verbindungen der Formel (I-a)



25

in welcher

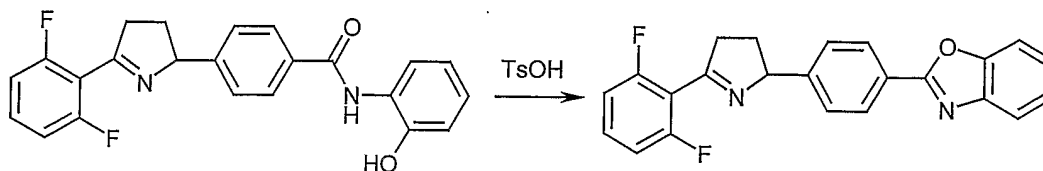
R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , X, Y, R^7 , R^8 und R^9 die oben angegebenen Bedeutungen haben.

5 Verbindungen der Formel (I-a) erhält man durch übliche Verfahren zur Racematspaltung, wie zum Beispiel durch Chromatographie der entsprechenden Racemate an einer chiralen stationären Phase. Es ist möglich, sowohl die racemischen Endprodukte oder racemische Zwischenprodukte auf diese Weise in die beiden Enantiomere zu zerlegen.

10 Gesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl können soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen bzw. Erläuterungen können jedoch auch untereinander, also zwischen den
15 jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend.

Verwendet man 4-[5-(2,6-Difluorphenyl)-3,4-dihydro-2H-pyrrol-2-yl]-N-(2-hydroxyphenyl)benzamid als Ausgangsstoff in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure
20 (TsOH), so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



Erläuterung der Verfahren und Zwischenprodukte

25

Verfahren (A)

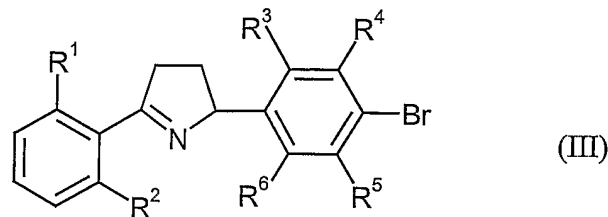
Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser
30 Formel stehen R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , X, Y, R^7 , R^8 und R^9 bevorzugt, besonders

bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt etc. genannt wurden.

- 5 Die Verbindungen der Formel (II) sind neu. Sie besitzen ebenfalls insektizide Wirkung (vgl. die Anwendungsbeispiele).

Verbindungen der Formel (II) lassen sich herstellen, indem man

- 10 a) Δ^1 -Pyrroline der Formel (III)

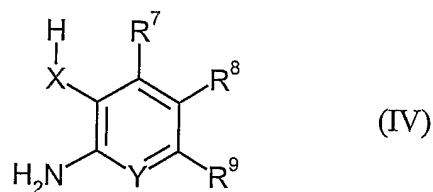


in welcher

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , und R^6 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15

mit einem Anilin-Derivat der Formel (IV)



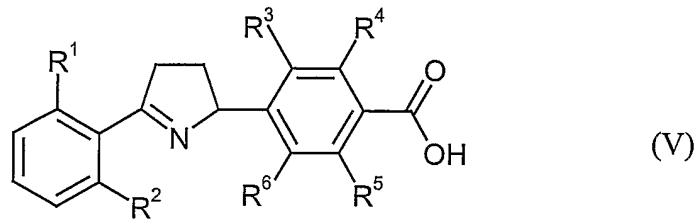
in welcher

- 20 X, Y, R^7 , R^8 und R^9 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

in Gegenwart von Kohlenmonoxid, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. Toluol und Dimethylformamid), gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels (z.B. 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en,

DBU) und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators (z.B. PdCl₂/PPh₃/dppp [dppp = 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]) umgesetzt, oder

5 b) Δ^1 -Pyrroline der Formel (V)

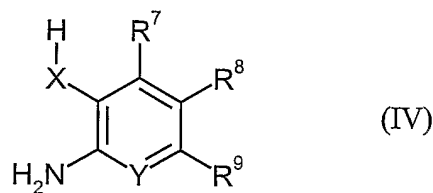


in welcher

R¹, R², R³, R⁴, R⁵, und R⁶ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10

mit einem Anilin-Derivat der Formel (IV)



in welcher

15 X, Y, R⁷, R⁸ und R⁹ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart einer Base (z.B. Diisopropylethylamin = Hünigs Base) und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels (z.B. Bis-(2-oxo—oxazolidinyl)-phosphorylchlorid = BOP-Cl) und gegebenenfalls in
20 Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten Δ^1 -Pyrroline sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel stehen R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der
25

Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt etc. genannt wurden.

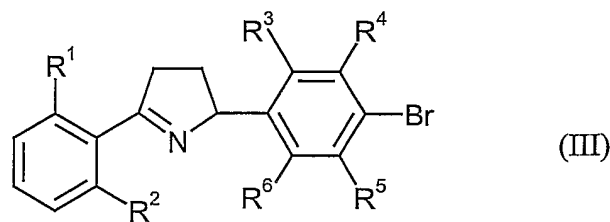
5 Δ^1 -Pyrroline der Formel (III) sind bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (vgl. WO 98/22438 und DE10047109.9).

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe benötigten Δ^1 -Pyrroline sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel stehen R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt etc. genannt wurden.

15 Δ^1 -Pyrroline der Formel (V) sind bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (vgl. WO 98/22438 und DE10047109.9).

Δ^1 -Pyrroline der Formel (V) lassen sich auch herstellen, indem man

c) Δ^1 -Pyrroline der Formel (III)



20

in welcher

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , und R^6 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

25

in einem ersten Schritt mit einem Alkohol der Formel (VI)

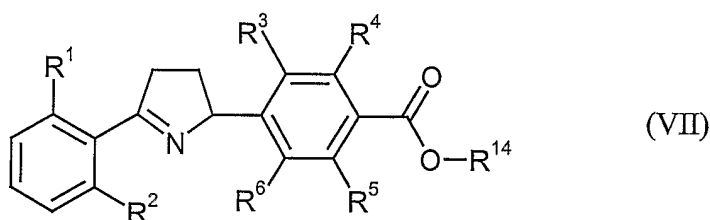


in welcher

R^{14} für C_2 - C_6 -Alkyl, bevorzugt C_2 - C_4 -Alkyl, besonders bevorzugt für Ethyl oder n-Butyl, ganz besonders bevorzugt für n-Butyl steht,

in Gegenwart von Kohlenmonoxid, in Gegenwart einer Base (z.B. Diisopropylethylamin) und in Gegenwart eines Katalysators (z.B. $PdCl_2/PPh_3/dppp$) umgesetzt

und in einem zweiten Schritt die erhaltenen Δ^1 -Pyrroline der Formel (VII)



in welcher

R^{14} die oben angegebenen Bedeutungen hat,

in Gegenwart einer Säure (z.B. HCl 20%) und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. Ethylenglykoldimethylether) hydrolysiert.

Die bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) als Ausgangsstoffe benötigten Anilin-Derivate sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel stehen X, Y, R^7 , R^8 und R^9 bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt etc. genannt wurden.

Anilin-Derivate der Formel (IV) sind bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen.

Anilin-Derivate der Formel (IV) lassen sich beispielsweise aus den analogen Nitroarylverbindungen herstellen (vgl. WO 99/32436). Die Reduktion der Nitrogruppe

zum Amin erfolgt entweder durch Verwendung eines Metallkatalysators (z.B. Ni, Pd, Pt) in Anwesenheit von Wasserstoff oder eines Hydridendonators (z.B. Formiat, Cyclohexadien, Borhydrid) (vgl. Rylander: Hydrogenation Methods; Academic Press, London 1985). Nitroaryle können auch direkt durch Einsatz einer starken Hydridquelle (z.B. LiAlH_4 , vgl. Seyden-Penne: Reductions by the Alumino- and Borohydrides in Organic Synthesis; VCH publishers, New York 1991) oder durch Verwendung eines nullwertigen Metalls (z.B. Fe, Sn, Ca) gegebenenfalls in Anwesenheit einer Säure reduziert werden. Die Nitroarylverbindungen werden nach bekannten Verfahren erhalten (vgl. March: Advanced Organic Chemistry, 3rd Ed., John Wiley, New York 1985).

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) als Ausgangsstoffe benötigten Δ^1 -Pyrroline der Formel (III) wurden bereits oben beschrieben.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) als Ausgangsstoffe benötigten Alkohole der (VI) sind bekannt.

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) alle üblichen inerten, organischen Solventien in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind gegebenenfalls halogenierte aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-tert-butylether, Methyl-tert-amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder iso-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid oder Sulfone, wie Sulfolan. Besonders bevorzugt verwendet man Aceton, Dimethoxyethan, Dioxan, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Ethanol, Toluol

oder gegebenenfalls Gemische dieser genannten Verdünnungsmittel mit Wasser. Besonders bevorzugt verwendet man Toluol oder Benzol.

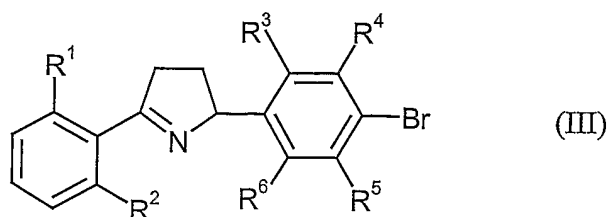
Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 140°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 120°C, besonders bevorzugt zwischen 80°C und 120°C.

Bei der Durchführung aller erfindungsgemäßen Verfahren arbeitet man im allgemeinen unter Atmosphärendruck. Es ist aber auch möglich, jeweils unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) setzt man auf 1 Mol an Verbindung der Formel (II) im allgemeinen zwischen 2 und 4 Mol an p-Toluolsulfonsäure ein. Es ist jedoch auch möglich, die Reaktionskomponenten in anderen Verhältnissen einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen verfährt man in der Weise, dass man das Reaktionsgemisch mit einem organischen Lösungsmittel verdünnt und extrahiert. Die organische Phase wird gewaschen, getrocknet, filtriert und eingeeengt. Der Rückstand wird gegebenenfalls nach üblichen Methoden, wie Chromatographie oder Umkristallisation, von eventuell noch vorhandenen Verunreinigungen befreit.

Chirale Verbindungen der Formel (I-a)

Zur Herstellung chiraler Verbindungen der Formel (I-a) können beispielsweise die als Zwischenprodukte eingesetzten Δ^1 -Pyrroline der Formel (III)



in welcher

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , und R^6 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5 einer Racematspaltung unterzogen werden. Dabei arbeitet man beispielsweise nach Methoden der präparativen Chromatographie, vorzugsweise nach der Methode der High Performance Liquid Chromatography (HPLC). Dabei wird eine chirale stationäre Kieselgelphase verwendet. Als besonders geeignet für die Trennung der Verbindungen der Formel (III) in die beiden Enantiomere hat sich ein mit Tris(3,5-dimethylphenylcarbamat)-cellulose modifiziertes Kieselgel erwiesen. Dieses Trennmaterial ist kommerziell erhältlich. Es ist aber auch möglich, andere stationäre Phasen zu verwenden. Als Eluenten kommen alle üblichen inerten, organischen Solventien sowie Gemische von diesen in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind gegebenenfalls halogenierte aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan; Dichlormethan, Chloroform; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol; Nitrile, wie Acetonitril; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester. Besonders bevorzugt verwendet man aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Hexan oder Heptan, und Alkohole, wie Methanol oder Propanol, ganz besonders bevorzugt n-Heptan und Isopropanol bzw. Gemische von diesen. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 10°C und 60°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 40°C, besonders bevorzugt bei Raumtemperatur. Die auf diesem Wege erhaltenen (R)-konfigurierten Enantiomere werden dann als Ausgangsstoffe für die Verfahren (a) oder (c) eingesetzt.

25 Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit, günstiger Warmblütertotoxicität und guter Umweltverträglichkeit zum Schutz von Pflanzen und Pflanzenorganen, zur Steigerung der Ernteerträge, Verbesserung der Qualität des Erntegutes und zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, in Gärten und Freizeiteinrichtungen, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen

normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

- 5 Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.
- Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.
- Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera* spp.
- Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera immaculata*.
- Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.
- 10 Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.
- Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Acheta domesticus*, *Grylotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus* spp., *Schistocerca gregaria*.
- Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*.
- 15 Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.
- Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp.
- Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Trichodectes* spp., *Damalinea* spp.
- Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*,
- 20 *Thrips palmi*, *Frankliniella accidentalis*.
- Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.
- Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus*
- 25 *ribis*, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederiae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.
- 30 Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella xylostella*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp.,

- Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp.,
 Earias insulana, Heliothis spp., Mamestra brassicae, Panolis flammea, Spodoptera
 spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta
 nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea
 5 pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana,
 Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana,
 Cnaphalocerus spp., Oulema oryzae.
- Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica,
 Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni,
 10 Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes
 chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis,
 Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus,
 Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp.,
 Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus
 15 hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp.,
 Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra
 zealandica, Lissorhoptrus oryzophilus.
- Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp.,
 Monomorium pharaonis, Vespa spp.
- 20 Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp.,
 Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala,
 Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp.,
 Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio
 hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata,
 25 Dacus oleae, Tipula paludosa, Hylemyia spp., Liriomyza spp.
- Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp.
- Aus der Klasse der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans, Acarus
 siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis,
 Phyllocoptura oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp.,
 30 Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp.,
 Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp.,
 Hemitarsonemus spp., Brevipalpus spp.

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. *Pratylenchus* spp., *Radopholus similis*, *Ditylenchus dipsaci*, *Tylenchulus semipenetrans*, *Heterodera* spp., *Globodera* spp., *Meloidogyne* spp., *Aphelenchoides* spp., *Longidorus* spp., *Xiphinema* spp., *Trichodorus* spp., *Bursaphelenchus* spp.

5

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) zeichnen sich insbesondere durch eine hervorragende Wirkung gegen Raupen, Käferlarven, Spinnmilben, Blattläuse und Minierfliegen aus.

10

Die erfindungsgemäßen Stoffe zeigen darüber hinaus auch eine sehr gute Wirkungsdauer, wie z.B. gegen die Raupen des Baumwollkapselwurms (*Heliothis virescens*) oder die Raupen des Heerwurms (*Spodoptera frugiperda*).

15

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch als Herbizide und Mikrobizide, beispielsweise als Fungizide, Antimykotika und Bakterizide verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

20

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützba-
ren oder nicht schützba-
ren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter,
25 Nadeln, Stängel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln,
30 Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Ernte-

gut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

5 Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen, Injizieren und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

10

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

15

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln.

20

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

25
30

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstängeln; als Emulgier- und/oder schaumzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen infrage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-farbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei

synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

5

Fungizide:

Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin,

10 Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blastocidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat,

15 Calciumpolysulfid, Carpropamid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram,

20 Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithione, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon,

25 Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol, Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenhexamid, Fentropin, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fosetyl-Natrium, Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmecyclox, Guazatin,

30 Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol, Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Iprovalicarb, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaledione,

Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfer-naphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und

- Bordeaux-Mischung,
 Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl,
 Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax,
 Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin,
- 5 Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,
 Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiin,
 Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Picoxystrobin,
 Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon,
 Propamocarb, Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyraclostrobin,
- 10 Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur,
 Quinconazol, Quintozen (PCNB), Quinoxifen,
 Schwefel und Schwefel-Zubereitungen, Spiroxamine,
 Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol,
 Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl,
- 15 Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol,
 Tridemorph, Trifloxystrobin, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,
 Uniconazol,
 Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,
 Zarilamid, Zineb, Ziram sowie
- 20 Dagger G, OK-8705, OK-8801,
 α -(1,1-Dimethylethyl)- β -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
 α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -fluor- β -propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
 α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -methoxy- α -methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
 α -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- β -[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-
- 25 triazol-1-ethanol,
 (5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,
 (E)- α -(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,
 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,
 1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,
- 30 1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,
 1-[(Diodmethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,
 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,

- 1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,
1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,
1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,
2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-
5 carboxanilid,
2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidiny]-thiocyanat,
2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,
2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,
2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,
10 2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,
2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl-β-D-glycopyranosyl)-α-D-glucopyranosyl]-amino]-4-
methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril,
2-Aminobutan,
2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,
15 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,
2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyantomethyl)-acetamid,
2-Phenylphenol(OPP),
3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,
3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,
20 3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,
3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,
4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,
4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,
8-Hydroxychinolinsulfat,
25 9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,
bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,
cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,
cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholin-
hydrochlorid,
30 Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,
Kaliumhydrogencarbonat,
Methantetrathiol-Natriumsalz,

Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,
 Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,
 Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,
 5 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,
 N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,
 N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
 N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
 N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,
 10 N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropanocarboxamid,
 N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,
 N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,
 N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin -Natriumsalz,
 O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,
 15 O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioate,
 S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat,
 spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on,
 4-[3,4-Dimethoxyphenyl]-3-(4-fluorphenyl)-acryloyl]-morpholin

20 **Bakterizide:**

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin,
 Oethilidon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Teclofta-
 lam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

25 **Insektizide / Akarizide / Nematizide:**

Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acequinocyl, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb,
 Aldoxycarb, Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541,
 Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,
 Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis,
 30 Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Ben-
 sultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin,

- Biopermethrin, Bistrifluron, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butylpyridaben,
- Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos,
- 5 Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-Resmethrin, Cispermethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidine, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazine,
- Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon,
- 10 Dichlorvos, Dicofol, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Dinetofuran, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn, Eflusilanate, Enamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopftora spp., Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethiprole, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos,
- 15 Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Fluazuron, Flubrocycythrinate, Flucyclohexuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flumethrin, Flupyrzofos, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox, Furathiocarb,
- 20 Granuloseviren
- Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene, Imidacloprid, Indoxacarb, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin, Kempolyederviren
- Lambda-cyhalothrin, Lufenuron
- 25 Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methoprene, Methomyl, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, Monocrotophos,
- Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron
- 30 Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M
- Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A,

- Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propargite, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen, Quinalphos,
- 5 Ribavirin
- Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Sulfotep, Sulprofos, Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon, Theta-cypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam
- 10 hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Tralocythrin, Tralomethrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb, Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii
- YI 5302
- 15 Zeta-cypermethrin, Zolaprofos
- (1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-furanyliden)-methyl]-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat
- (3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat
- 1-(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-
- 20 imin
- 2-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol
- 2-(Acetyloxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion
- 2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
- 2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
- 25 3-Methylphenyl-propylcarbamate
- 4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol
- 4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-3(2H)-pyridazinon
- 4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-
- 30 pyridazinon
- 4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon
- Bacillus thuringiensis strain EG-2348

- Benzoessäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid
- Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl-
ester
- [3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid
- 5 Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd
- Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamat
- N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin
- N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-
1-carboxamid
- 10 N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N''-nitro-guanidin
- N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid
- N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid
- O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat
- N-Cyanomethyl-4-trifluormethyl-nicotinamid
- 15 3,5-Dichlor-1-(3,3-dichlor-2-propenyloxy)-4-[3-(5-trifluormethylpyridin-2-yloxy)-
propoxy]-benzol

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit
Düngemitteln und Wachstumsregulatoren, Safener bzw. Semiochemicals ist möglich.

20

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in
ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen
bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten
sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne dass
25 der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muss.

25

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in
ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen
bereiteten Anwendungsformen in Mischungen mit Hemmstoffen vorliegen, die einen
30 Abbau des Wirkstoffes nach Anwendung in der Umgebung der Pflanze, auf der
Oberfläche von Pflanzenteilen oder in pflanzlichen Geweben vermindern.

30

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

5

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepassten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

10

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetic Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff „Teile“ bzw. „Teile von Pflanzen“ oder „Pflanzenteile“ wurde oben erläutert.

15

20

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften („Traits“), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Bio- und Genotypen sein.

25

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive („synergistische“) Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des

30

- Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.
- 5
- 10 Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften („Traits“) verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche
- 15
- 20 Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften („Traits“) werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten, Spinnentiere, Nematoden und Schnecken durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die
- 25
- 30 durch das genetische Material aus *Bacillus Thuringiensis* (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im

folgenden „Bt Pflanzen“). Als Eigenschaften („Traits“) werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine.

5 Eigenschaften („Traits“) werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. „PAT“-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften („Traits“) verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen.

10 Als Beispiele für „Bt Pflanzen“ seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucotn® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden.

15 Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden.

20 Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften („Traits“).

25 Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text

30 speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räude Milben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Phtirus* spp., *Solenopotes* spp.

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. *Trimenopon* spp., *Menopon* spp., *Trinoton* spp., *Bovicola* spp., *Werneckiella* spp., *Lepikentron* spp., *Damalina* spp., *Trichodectes* spp., *Felicola* spp.

Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Simulium* spp., *Eusimulium* spp., *Phlebotomus* spp., *Lutzomyia* spp., *Culicoides* spp., *Chrysops* spp., *Hybomitra* spp., *Atylotus* spp., *Tabanus* spp., *Haematopota* spp., *Philipomyia* spp., *Braula* spp., *Musca* spp., *Hydrotaea* spp., *Stomoxys* spp., *Haematobia* spp., *Morellia* spp., *Fannia* spp., *Glossina* spp., *Calliphora* spp., *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Wohlfahrtia* spp., *Sarcophaga* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Gasterophilus* spp., *Hippobosca* spp., *Lipoptena* spp., *Melophagus* spp.

Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. *Pulex* spp., *Ctenocephalides* spp., *Xenopsylla* spp., *Ceratophyllus* spp.

Aus der Ordnung der Heteropterida z.B. *Cimex* spp., *Triatoma* spp., *Rhodnius* spp., *Panstrongylus* spp.

Aus der Ordnung der Blattarida z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blattella germanica*, *Supella* spp.

Aus der Unterklasse der Acari (Acarina) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z.B. *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Otobius* spp., *Ixodes* spp., *Amblyomma* spp., *Boophilus* spp., *Dermacentor* spp., *Haemophysalis* spp., *Hyalomma* spp., *Rhipicephalus* spp., *Dermanyssus* spp., *Raillietia* spp., *Pneumonyssus* spp., *Sternostoma* spp., *Varroa* spp.

Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. *Acarapis* spp., *Cheyletiella* spp., *Ornithocheyletia* spp., *Myobia* spp., *Psorergates*

spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp.

5

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so dass durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

10

15

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitoneal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

20

25

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe der Formel (I) als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

30

Außerdem wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

5 Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

Käfer wie

10 Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus.

15 Hautflügler wie

Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

Termiten wie

20 Kaloterme flavicollis, Cryptoterme brevis, Heteroterme indicola, Reticuliterme flavipes, Reticuliterme santonensis, Reticuliterme lucifugus, Mastoterme darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptoterme formosanus.

Borstenschwänze wie *Lepisma saccharina*.

25 Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen:

5 Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein
10 üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw.
15 Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittel, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder
20 Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge
25 kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer
30 flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder

ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

5 Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölarartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölarartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralöhlhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

10

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise
20 α -Monochlornaphthalin, verwendet.

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölarartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-
25 chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, dass das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und dass das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

30

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches oder ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise

gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycoether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

5 Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw.
10 modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

15 Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und
20 Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung
25 Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällen
30 vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner können Insektizide, wie Chlorpyrifos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Transfluthrin, Thiacloprid, Methoxyphenoxid, Triflumuron, Clothianidin, Spinosad, Tefluthrin und Triflumuron,

sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolyfluanid,

3-Iod-2-propinyl-butylcarbammat, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octyl-isothiazolin-3-on, sein.

5 Zugleich können die erfindungsgemäßen Verbindungen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.

10 Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe Ledamorpha (Entenmuscheln), wie verschiedene Lepas- und Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorpha (Seepocken), wie Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebskosten.

15 Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise Ectocarpus sp. und Ceramium sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomostraken-Gruppen, welche unter dem Namen Cirripedia (Rankenflußkrebse) zusammengefaßt werden, besondere Bedeutung zu.

20 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, eine hervorragende Antifouling (Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.

25 Durch Einsatz von erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z.B. in Bis-(trialkylzinn)-sulfiden, Tri-*n*-butylzinnlaurat, Tri-*n*-butylzinnchlorid, Kupfer(I)-oxid, Triethylzinnchlorid, Tri-*n*-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinnoxid, Molybdändisulfid, Antimonoxid, polymerem Butyltitanat, Phenyl-(bispyridin)-wismutchlorid, Tri-*n*-butylzinnfluorid, Manganethylenbisthiocarbamat, Zinkdimethyl-
30 dithiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat, Zink- und Kupfersalze von 2-Pyridin-thiol-1-oxid, Bisdimethyldithiocarbamoylzinkethylenbisthiocarbamat, Zinkoxid,

Kupfer(I)-ethylen-bisdithiocarbamat, Kupferthiocyanat, Kupfernaphtenat und Tributylzinnhalogeniden verzichtet werden oder die Konzentration dieser Verbindungen entscheidend reduziert werden.

- 5 Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere Wirkstoffe, vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere Antifouling-Wirkstoffe enthalten.

10 Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich vorzugsweise:

Algizide wie

15 2-*tert.*-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, Dichlorophen, Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine und Terbutryn;

Fungizide wie

20 Benzo[*b*]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluanid, Fluorfolpet, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbammat, Tolyfluanid und Azole wie Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole und Tebuconazole;

Molluskizide wie

25 Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb, Trimethacarb und Fe-chelate,

oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe wie

30 4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethylparatrylsulfon, 2-(N,N-Dimethylthiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, Kalium-, Kupfer-, Natrium- und Zinksalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Pyridin-triphenylboran, Tetrabutyl-distannoxan, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlorphenylmaleinimid.

Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoff der erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%.

5

Die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel enthalten des weiteren die üblichen Bestandteile wie z.B. in Ungerer, *Chem. Ind.* **1985**, 37, 730-732 und Williams, *Antifouling Marine Coatings*, Noyes, Park Ridge, **1973** beschrieben.

10

Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und erfindungsgemäßen insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

15

Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittelsystem, chlorierter Kautschuk in einem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem insbesondere in einem wässrigen System, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymersysteme in Form wässriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/Acrylnitril-Kautschuke, trocknende Öle, wie Leinsamenöl, Harzester oder modifizierte Hartharze in Kombination mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes Polypropylen und Vinylharze.

20

25

Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische Pigmente oder Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner können Anstrichmittel Materialien, wie Kolophonium enthalten, um eine gesteuerte Freisetzung der Wirkstoffe zu ermöglichen. Die Anstriche können ferner Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Modifizierungsmittel sowie andere herkömmliche Bestandteile enthalten. Auch in Self-Polishing-Antifouling-Systemen können die erfindungsgemäßen Verbindungen oder die oben genannten Mischungen eingearbeitet werden.

30

Die Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlossenen Räumen, wie

beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen u.ä. vorkommen. Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge allein oder in Kombination mit anderen Wirk- und Hilfsstoffen in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. Sie sind gegen sensible und resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien wirksam. Zu diesen Schädlingen gehören:

5

Aus der Ordnung der Scorpionidea z.B. *Buthus occitanus*.

10

Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Argas persicus*, *Argas reflexus*, *Bryobia* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Glyciphagus domesticus*, *Ornithodoros moubat*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Trombicula alfreddugesi*, *Neutrombicula autumnalis*, *Dermatophagoides pteronissimus*, *Dermatophagoides forinae*.

Aus der Ordnung der Araneae z.B. *Aviculariidae*, *Araneidae*.

Aus der Ordnung der Opiliones z.B. *Pseudoscorpiones chelifer*, *Pseudoscorpiones cheiridium*, *Opiliones phalangium*.

15

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Bianiulus guttulatus*, *Polydesmus* spp.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus* spp.

Aus der Ordnung der Zygentoma z.B. *Ctenolepisma* spp., *Lepisma saccharina*, *Lepismodes inquilinus*.

20

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Blattella asahinai*, *Leucophaea maderae*, *Panchlora* spp., *Parcoblatta* spp., *Periplaneta australasiae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Supella longipalpa*.

Aus der Ordnung der Saltatoria z.B. *Acheta domesticus*.

25

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Kaloterme* spp., *Reticuliterme* spp.

Aus der Ordnung der Psocoptera z.B. *Lepinatus* spp., *Liposcelis* spp.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Dermestes* spp.,

Latheticus oryzae, *Necrobia* spp., *Ptinus* spp., *Rhizopertha dominica*, *Sitophilus granarius*, *Sitophilus oryzae*, *Sitophilus zeamais*, *Stegobium paniceum*.

30

Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes taeniorhynchus*, *Anopheles* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Chrysozona pluvialis*, *Culex*

quinquefasciatus, Culex pipiens, Culex tarsalis, Drosophila spp., Fannia canicularis, Musca domestica, Phlebotomus spp., Sarcophaga carnaria, Simulium spp., Stomoxys calcitrans, Tipula paludosa.

5 Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Achroia grisella, Galleria mellonella, Plodia interpunctella, Tinea cloacella, Tinea pellionella, Tineola bisselliella.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Ctenocephalides canis, Ctenocephalides felis, Pulex irritans, Tunga penetrans, Xenopsylla cheopis.

10 Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Camponotus herculeanus, Lasius fuliginosus, Lasius niger, Lasius umbratus, Monomorium pharaonis, Paravespula spp., Tetramorium caespitum.

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. Pediculus humanus capitis, Pediculus humanus corporis, Phthirus pubis.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Cimex hemipterus, Cimex lectularius, Rhodinus prolixus, Triatoma infestans.

15

Die Anwendung im Bereich der Haushaltsinsektizide erfolgt allein oder in Kombination mit anderen geeigneten Wirkstoffen wie Phosphorsäureestern, Carbamaten, Pyrethroiden, Neonicotinoiden, Wachstumsregulatoren oder Wirkstoffen aus anderen bekannten Insektizidklassen.

20

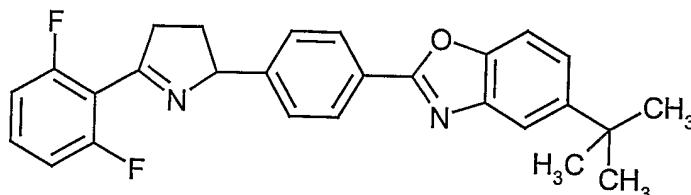
Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z.B. Pump- und Zerstäubersprays, Nebelautomaten, Foggern, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten mit Verdampferplättchen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gel- und Membranverdampfern, propellergetriebenen Verdampfern, energielosen bzw. passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, Mottensäckchen und Mottengelen, als Granulate oder Stäube, in Streuködern oder Köderstationen.

25

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Stoffe geht aus den folgenden Beispielen hervor.

HerstellungsbeispieleBeispiel 1

5

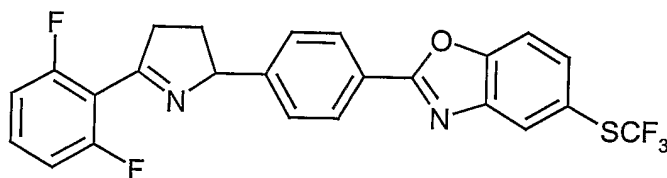


3,5 g N-(5-tert-Butyl-2-hydroxyphenyl)-4-[5-(2,6-difluorophenyl)-3,4-dihydro-2H-pyrrol-2-yl]benzamid (II-1) wird in Toluol gelöst, mit 4,13 g p-Toluolsulfonsäure versetzt und am Soxleth mit Molsieb 3Å für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Essigsäureethylester verdünnt und mit Wasser/Natriumbicarbonat-Lösung extrahiert. Die organische Phase wird getrocknet, filtriert und eingengt. Das Rohprodukt wird durch Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Essigsäureethylester/Cyclohexan 1:1) aufgereinigt.

15 Man erhält 0,9 g (26 % der Theorie) an 5-tert-Butyl-2-{4-[5-(2,6-difluorophenyl)-3,4-dihydro-2H-pyrrol-2-yl]phenyl}-1,3-benzoxazol.

HPLC: LogP (2,3) = 5,11

20

Beispiel 2

25 0,8 g 4-[5-(2,6-Difluorophenyl)-3,4-dihydro-2H-pyrrol-2-yl]-N-{2-hydroxy-5-[(trifluoromethyl)sulfonyl]phenyl}benzamid (II-2) wird mit 0,8 g p-Toluolsulfonsäure in 120 ml Benzol am Soxleth mit Molsieb 3Å 3 h refluxiert. Nach dem Abkühlen wird eingengt, mit Natriumhydrogencarbonat bis pH 8 versetzt und mit wässrigem Natri-

umchlorid und Essigsäureethylester gerührt. Man extrahiert 2 mal mit Essigsäureethylester. Die organische Phase wird getrocknet, filtriert und eingengt. Das Rohprodukt wird durch Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan → Cyclohexan/Essigsäureethylester 8:2) aufgereinigt.

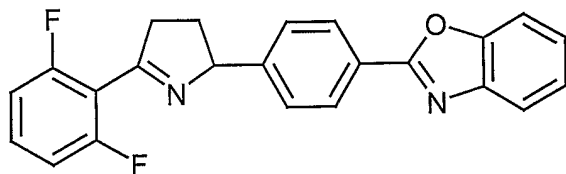
5

Man erhält 0,37 g (48 % der Theorie) an 2-{4-[5-(2,6-Difluorphenyl)-3,4-dihydro-2H-pyrrol-2-yl]phenyl}-5-[(trifluormethyl)sulfanyl]-1,3-benzoxazol.

HPLC: LogP (2,3) = 4,98

10

Beispiel 3



15

2 g 4-[5-(2,6-Difluorphenyl)-3,4-dihydro-2H-pyrrol-2-yl]-N-(2-hydroxyphenyl)benzamid (II-3) werden mit 3,5 g p-Toluolsulfonsäure in 120 ml Benzol am Soxleth mit Molsieb 3Å für 16 h refluxiert. Nach dem Abkühlen wird eingengt, mit Natriumhydrogencarbonat bis pH = 8 versetzt und mit wässrigem Natriumchlorid und Essigsäureethylester gerührt. Man extrahiert 2 mal mit Essigsäureethylester. Die organische Phase wird getrocknet, filtriert und eingengt. Das Rohprodukt wird durch Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan → Cyclohexan/Essigsäureethylester 8:2) aufgereinigt.

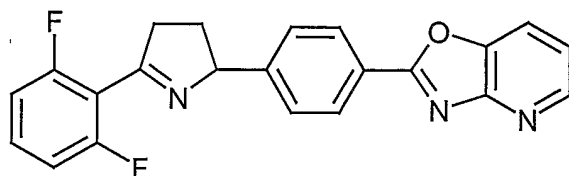
20

Man erhält 1,14 g (59 % der Theorie) an 2-{4-[5-(2,6-Difluorphenyl)-3,4-dihydro-2H-pyrrol-2-yl]phenyl}-1,3-benzoxazol.

25

HPLC: LogP (2,3) = 3,22

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8,25 (d, 2H), 7,75 (m, 1H), 7,55 (m, 1H), 7,5 (d, 2H), 7,35 (m, 3H), 7,0 (t, 2H), 5,55 (t, 1H), 3,1 (m, 2H), 2,75 (m, 1H), 1,9 (m, 1H) ppm.

Beispiel 4

5

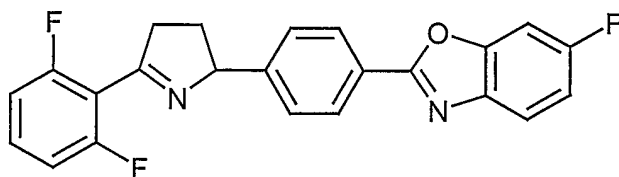
2 g 4-[5-(2,6-Difluorophenyl)-3,4-dihydro-2H-pyrrol-2-yl]-N-(3-hydroxy-2-pyridinyl)benzamid (II-4) werden in 100 ml Toluol mit 2,93 g p-Toluolsulfonsäure am Soxleth mit Molsieb 3 Å für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wird durch Zugabe von Natriumbicarbonat neutralisiert, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingengt.

10

Man erhält 0,86g (44 %) an 2-{4-[5-(2,6-Difluorophenyl)-3,4-dihydro-2H-pyrrol-2-yl]phenyl}[1,3]oxazol[4,5-b]pyridin.

15

HPLC: LogP (2,3) = 2,06

Beispiel 5

20

1,1 g 4-[5-(2,6-Difluorophenyl)-3,4-dihydro-2H-pyrrol-2-yl]-N-(5-fluor-2-hydroxyphenyl)benzamid werden in 100 ml Benzol gelöst und mit 1,2 g p-Toluolsulfonsäure am Soxleth mit Molsieb 3 Å unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit Essigsäureethylester und neutralisiert mit Natriumhydrogencarbonat. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet,

25

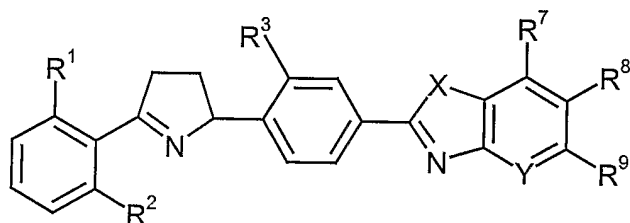
filtriert und eingengt. Das Rohprodukt wird durch Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Essigsäureethylester/Cyclohexan 1:5) aufgereinigt.

5 Man erhält 0,24 g (30 % der Theorie) an 2-{4-[5-(2,6-Difluorphenyl)-3,4-dihydro-2H-pyrrol-2-yl]phenyl}-6-fluor-1,3-benzoxazol.

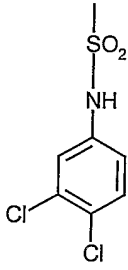
HPLC: LogP (2,3) = 3,53

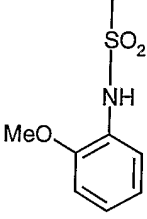
Analog den Beispielen 1 bis 5 und entsprechend der allgemeinen Beschreibung können die folgenden Verbindungen der Formel (I) erhalten werden.

10



Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	Y	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	Log P
6	F	F	H	O	CR ¹⁰	H	NO ₂	Cl	H	4,12 ^{a)}
7	F	F	H	O	CR ¹⁰	H	H	Cl	H	4,23 ^{a)}
8	F	F	H	O	CR ¹⁰	H	Me	H	H	
9	F	F	H	O	CR ¹⁰	H	H	Me	H	
10	F	F	H	O	CR ¹⁰	H		H	H	
11	Me	H	H	O	CR ¹⁰	H	H	H	H	2,25 ^{a)}
12	F	F	H	O	CR ¹⁰	Cl	H	Cl	H	5,44 ^{a)}
13	F	F	H	O	CR ¹⁰	H	Cl	CF ₃	H	
14	F	F	F	O	CR ¹⁰	H	H	H	H	4,25 ^{a)}

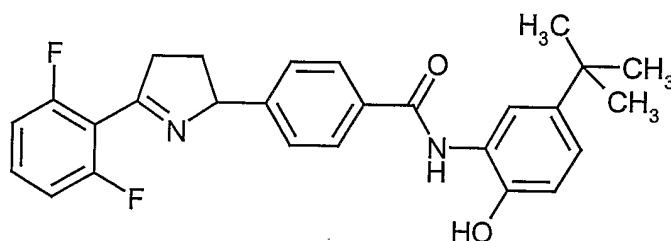
Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	Y	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	Log P
15	F	F	H	O	CR ¹⁰	H	SO ₂ NMe ₂	Cl	H	
16	F	F	H	O	CR ¹⁰	H	H	H	Me	3,90 ^{a)}
17	F	F	H	O	CR ¹⁰	H	H	OCF ₃	H	4,49 ^{a)}
18	F	F	H	O	CR ¹⁰	Cl	H	Cl	Cl	
19	F	F	H	O	CR ¹⁰	H	H	-CH=CH-CH=CH-		4,56 ^{a)}
20	F	F	H	O	CR ¹⁰	Cl	H	CF ₃	H	5,41 ^{a)}
21	F	F	H	O	CR ¹⁰	H	Me	Cl	Me	5,81 ^{a)}
22	F	F	F	O	CR ¹⁰	H	H	CF ₃	H	5,31 ^{a)}
23	F	F	H	O	CR ¹⁰	H	H	Phenyl	H	4,86 ^{a)}
24	F	F	H	O	CR ¹⁰	H	SO ₂ NHMe	Cl	H	2,87 ^{a)}
25	F	F	F	O	CR ¹⁰	H	H	Cl	H	5,22 ^{a)}
26	F	F	H	O	CR ¹⁰	H	H	Br	H	4,38 ^{a)}
27	F	F	H	S	CR ¹⁰	H	H	CF ₃	H	4,77 ^{a)}
28	F	F	H	O	CR ¹⁰	CF ₃	H	CF ₃	H	5,31 ^{a)}
29	F	F	H	O	CR ¹⁰	H	H		H	
30	F	F	H	S	CR ¹⁰	H	H	H	H	
31	F	F	H	O	CR ¹⁰	H	CO ₂ Me	H	H	
32	F	F	H	O	CR ¹⁰	H	-CH=CH-CH=CH-		H	4,46 ^{a)}

Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	Y	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	Log P
33	F	F	H	O	CR ¹⁰	H		Cl	H	4,04 ^{a)}
34	F	F	H	O	CR ¹⁰	Cl	-SO ₂ -CH ₂ -O-		H	
35	F	F	H	O	CR ¹⁰	H	H	CH ₂ SO ₂ Me	H	
36	F	F	F	O	CR ¹⁰	H	H	Phenyl	H	5,72 ^{a)}

Herstellung von Ausgangsstoffen der Formel

5

Beispiel II-1



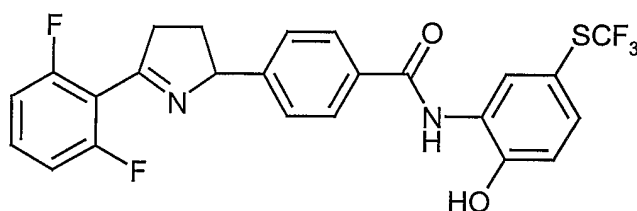
10 In 50 ml Toluol werden 492 mg Palladiumacetat unter Argon mit einer Toluollösung von 2,62 g Triphenylphosphan versetzt. Danach gibt man die Toluollösung von 3,03 g 2-(4-Bromphenyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-3,4-dihydro-2H-pyrrol, 2,97 g 2-Hydroxy-5-tert-butylanilin und 2 g Hünig-Base dazu und lässt bei 5 bar Kohlenmonoxid, 100°C, 24 h reagieren. Nach Abkühlen wird mit Essigsäureethylester verdünnt, mit Wasser extrahiert, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet, 15 filtriert und eingengt. Das Rohprodukt wird durch Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Essigsäureethylester/Cyclohexan 1:3 → 1:1) aufgereinigt.

Man erhält 2,1 g (52 % der Theorie) an N-(5-tert-Butyl-2-hydroxyphenyl)-4-[5-(2,6-difluorphenyl)-3,4-dihydro-2H-pyrrol-2-yl]benzamid.

HPLC: LogP (2,3) = 3,22

5

Beispiel II-2

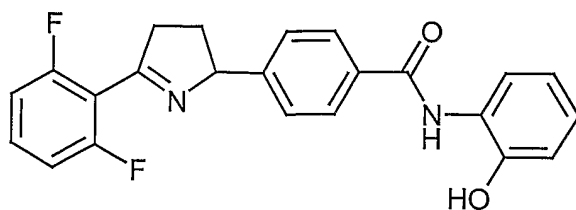


In 5 ml Toluol werden 90 mg Palladiumacetat unter Argon gelöst. Man gibt nacheinander 550 mg Triphenylphosphan in 10 ml Toluol, eine Lösung von 900 mg 2-Amino-5-[(trifluormethyl)sulfonyl]phenol und 1,38 g 2-(4-Bromphenyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-3,4-dihydro-2H-pyrrol und 0,8 g DBU in 5 ml Toluol zu. Man rührt unter Kohlenmonoxid für 16 h bei 95°C. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch eingeeengt, mit Zitronensäure und wässrigem Natriumchlorid und 2N Natronlauge bei pH 3 2 mal mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wird getrocknet, filtriert und eingeeengt. Das Rohprodukt wird durch Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan → Cyclohexan/Essigsäureethylester 1:1) aufgereinigt.

Man erhält 0,5 g (24 % der Theorie) an 4-[5-(2,6-difluorphenyl)-3,4-dihydro-2H-pyrrol-2-yl]-N-{2-hydroxy-5-[(trifluoromethyl)sulfonyl]phenyl}benzamid.

LC-MS: 493,0 [M+H]⁺

Beispiel II-3



25

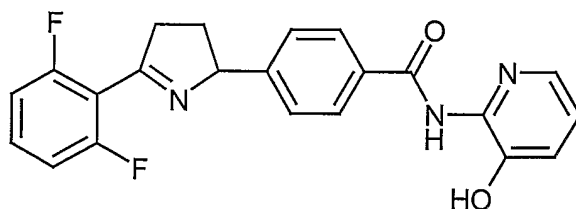
In 5 ml Toluol werden 240 mg Palladiumacetat unter Argon gelöst. Man gibt nach-
einander 2,9 g Triphenylphosphan in 10 ml Toluol, eine Lösung von 2 g 2-Amino-
phenol und 2,95 g 2-(4-Bromphenyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-3,4-dihydro-2H-pyrrol
und 2 g Hünig-Base in 5 ml Toluol zu. Man rührt unter Kohlenmonoxid für 16 h bei
5 95°C. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch eingeeengt, mit Zitronensäure
und wässrigem Natriumchlorid und 2N Natronlauge bei pH 3 2 mal mit Essigsäure-
ethylester extrahiert. Die organische Phase wird getrocknet, filtriert und eingeeengt.
Das Rohprodukt wird durch Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan
→ Cyclohexan/Essigsäureethylester 1:1) aufgereinigt.

10

Man erhält 3,1 g (90 % der Theorie) an 4-[5-(2,6-Difluorphenyl)-3,4-dihydro-2H-
pyrrol-2-yl]-N-(2-hydroxyphenyl)benzamid.

¹H-NMR (CDCN): δ = 8,9 (br, 1H), 8,55 (br, 1H), 7,95 (br, 2H), 7,5 (m, 4H), 7,1
(m, 3H), 6,95 (m, 2H), 5,35 (t, 1H), 3,1 (m, 2H), 2,65 (m, 1H),
15 1,85 (m, 1H) ppm.

Beispiel II-4



20

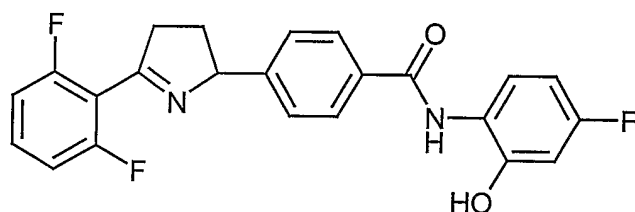
In 50 ml Toluol werden 492 mg Palladiumacetat unter Argon mit einer Toluollösung
von 2,62 g Triphenylphosphan versetzt. Danach gibt man eine Toluollösung von
3,02 g 2-(4-Bromphenyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-3,4-dihydro-2H-pyrrol, 1,98 g 2-
Amino-3-hydroxypyridin und 2 g Hünig-Base dazu, setzt unter Kohlenmonoxid und
25 lässt bei 5 bar 24 h reagieren. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit Essigsäure-
ethylester, extrahiert mit Wasser, trocknet die organische Phase über Natriumsulfat,
filtriert und engt ein. Das Rohprodukt wird durch Chromatographie an Kieselgel
(Laufmittel: Cyclohexan/Essigsäureethylester 1:1) aufgereinigt.

Man erhält 2 g (56 % der Theorie) an 4-[5-(2,6-Difluorphenyl)-3,4-dihydro-2H-pyrrol-2-yl]-N-(3-hydroxy-2-pyridinyl)benzamid.

HPLC: LogP (2,3) = 1,16

5

Beispiel II-5



10 Unter Argon werden 995 mg Triphenylphosphan in 15 ml Toluol gelöst. Man gibt
eine Lösung von 156 mg Palladiumacetat in 5 ml Toluol zu. Nach 10 min versetzt
man mit der Toluollösung von 0,89 g 2-(4-Bromphenyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-3,4-
15 dihydro-2H-pyrrol, 0,35 g 2-Hydroxy-4-fluoranilin und 0,5 g DBU, setzt unter
Kohlenmonoxid und erwärmt ca. 20 h auf 95°C. Danach wird mit wässriger
Zitronensäure und Natriumchlorid versetzt und mit Essigsäureethylester extrahiert.
Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeengt. Das
Rohprodukt wird durch Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Essigsäureethyl-
ester/Cyclohexan 1:1) aufgereinigt.

20 Man erhält 0,7 g (64 % der Theorie) an 4-[5-(2,6-Difluorphenyl)-3,4-dihydro-2H-
pyrrol-2-yl]-N-(5-fluor-2-hydroxyphenyl)benzamid.

LC-MS: 411,0 [M+H]⁺

Die Bestimmung der in den voranstehenden Tabellen und Herstellungsbeispielen angegebenen logP-Werte erfolgt gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V.A8 durch HPLC (High Performance Liquid Chromatography) an einer Phasenumkehrsäule (C 18). Temperatur: 43°C.

5

Die Bestimmung erfolgt im sauren Bereich bei pH 2.3 mit 0,1 % wässriger Phosphorsäure und Acetonitril als Eluenten; linearer Gradient von 10 % Acetonitril bis 90 % Acetonitril. Die Werte sind in den Tabellen mit a) markiert.

10

Die Bestimmung erfolgt im neutralen Bereich bei pH 7.5 mit 0,01-molare wässriger Phosphatpuffer-Lösung und Acetonitril als Eluenten; linearer Gradient von 10 % Acetonitril bis 90 % Acetonitril. Die Werte sind in den Tabellen mit b) markiert.

15

Die Eichung erfolgt mit unverzweigten Alkan-2-onen (mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen), deren logP-Werte bekannt sind (Bestimmung der logP-Werte anhand der Retentionszeiten durch lineare Interpolation zwischen zwei aufeinanderfolgenden Alkanonen).

20

Die lambda-max-Werte wurden an Hand der UV-Spektren von 200 nm bis 400 nm in den Maxima der chromatographischen Signale ermittelt.

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

5 **Heliothis armigera-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

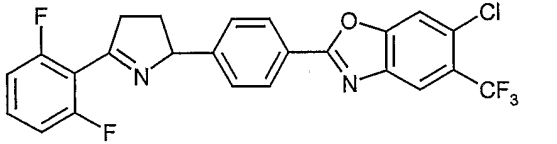
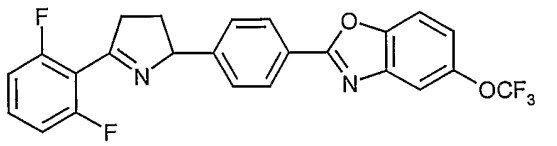
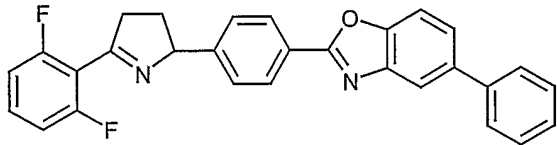
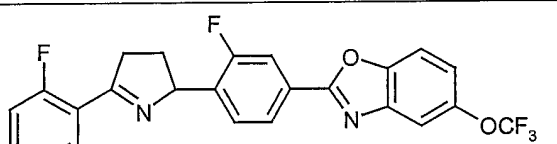
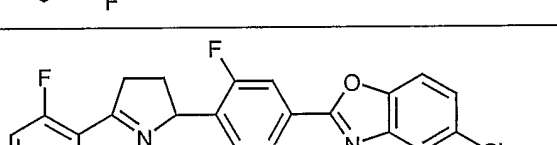
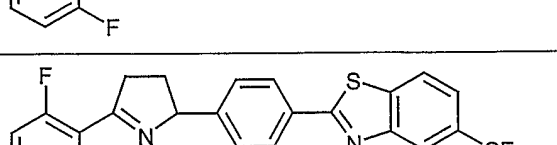
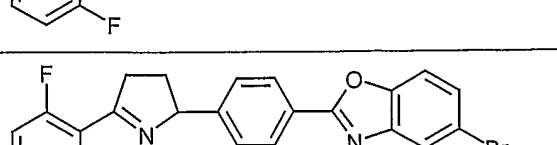
15 Sojabtriebe (*Glycine max*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit *Heliothis armigera*-Raupen besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigt z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

25

Tabelle A
 pflanzenschädigende Insekten
***Heliothis armigera*-Test**

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Wirkungsgrad in % nach 7d
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100

Beispiel B**Meloidogyne-Test**

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
 Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoether

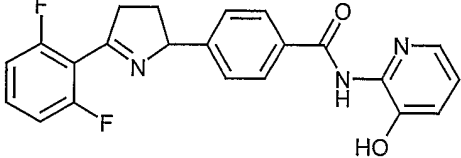
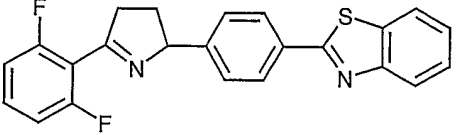
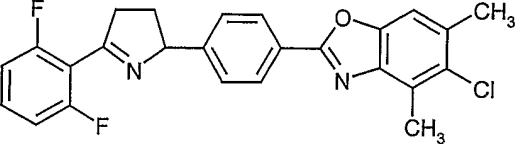
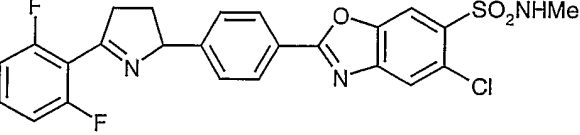
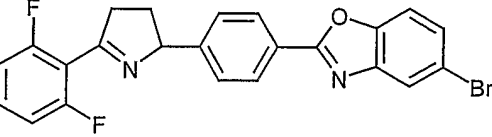
10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Gefäße werden mit Sand, Wirkstofflösung, Meloidogyne incognita-Ei-Larven-Suspension und Salatsamen gefüllt. Die Salatsamen keimen und die Pflänzchen entwickeln sich. An den Wurzeln entwickeln sich die Gallen.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die nematizide Wirkung an Hand der Gallenbildung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass keine Gallen gefunden wurden; 0 % bedeutet, dass die Zahl der Gallen an den behandelten Pflanzen der der unbehandelten Kontrolle entspricht.

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

Tabelle B
 pflanzenschädigende Insekten
 Meloidogyne-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Wirkungsgrad in % nach 7d
	20	95
	20	80
	20	98
	20	80
	20	80

Beispiel C**Phaedon-Larven-Test**

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
 Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

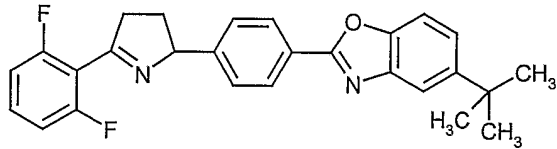
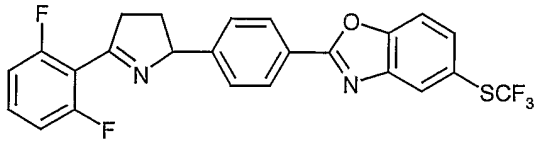
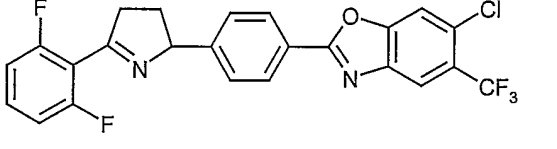
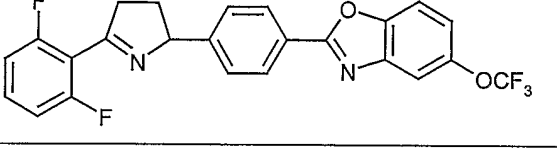
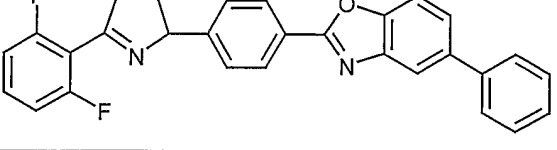
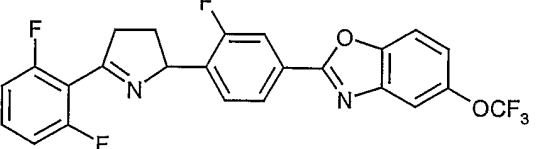
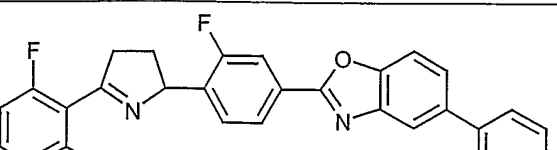
10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1
Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator
und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte
Konzentration.

15 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung
der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven des Meerrettichblattkäfers
(*Phaedon cochleariae*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %,
dass alle Käferlarven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Käferlarven
abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele
gute Wirksamkeit:

Tabelle C
 pflanzenschädigende Insekten
 Phaedon-Larven-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Wirkungsgrad in % nach 7d
	500	100
	500	100
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100

Beispiel D**Plutella-Test**

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
 Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoether

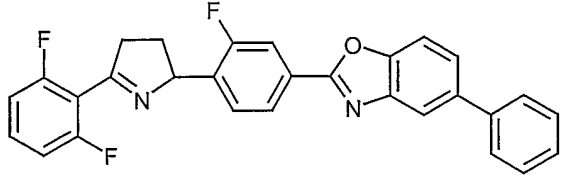
10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (*Plutella xylostella*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigt z. B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

Tabelle D
pflanzenschädigende Insekten
Plutella-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Wirkungsgrad in % nach 7d
	100	100

5

Beispiel E**Spodoptera exigua-Test**

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoether

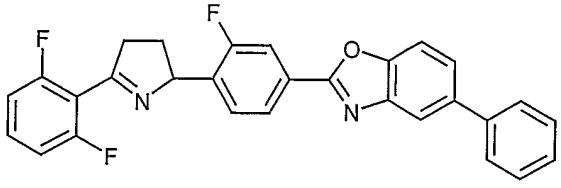
10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (*Spodoptera exigua*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigt z. B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

Tabelle E
pflanzenschädigende Insekten
Spodoptera exigua-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Wirkungsgrad in % nach 7d
 <chem>Fc1cc(F)ccc1C2=CN=C2c3ccc(F)cc3C4=NC5=CC=C(C=C5)O4</chem>	100	100

Beispiel F**Spodoptera frugiperda-Test**

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
 Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoether

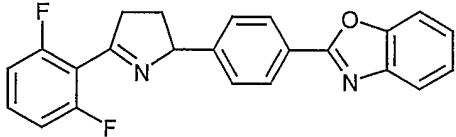
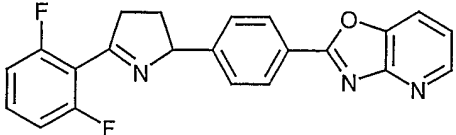
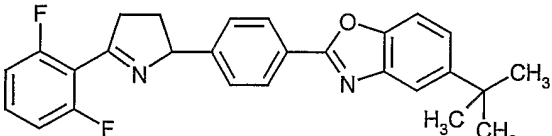
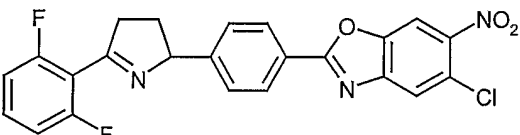
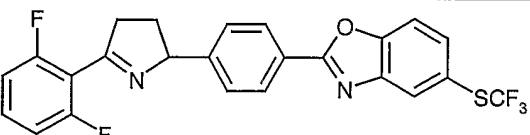
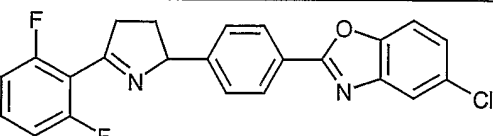
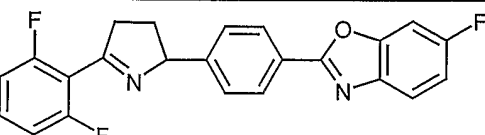
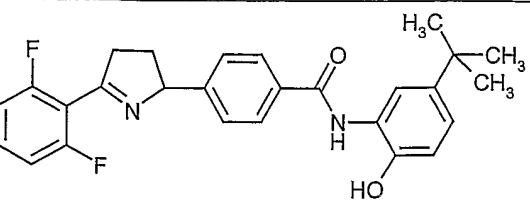
10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

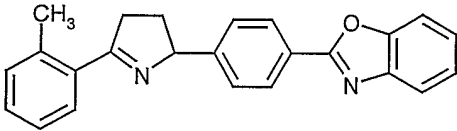
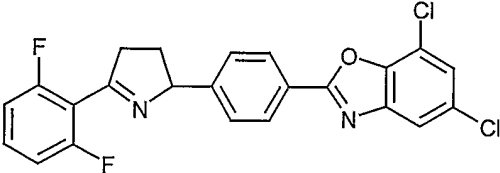
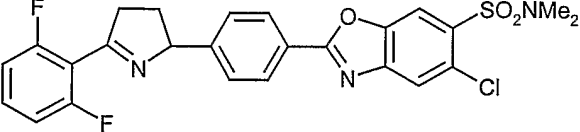
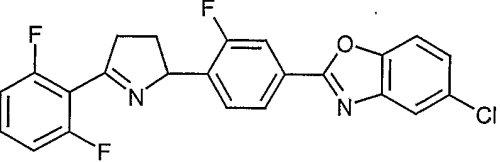
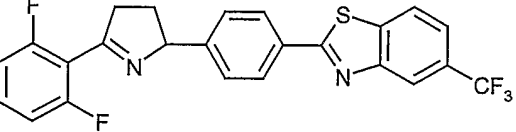
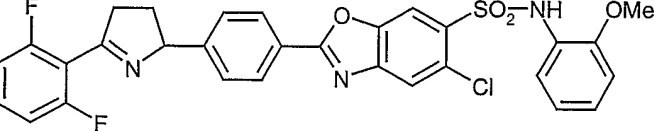
15 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (*Spodoptera frugiperda*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

Tabelle F
 pflanzenschädigende Insekten
 Spodoptera frugiperda-Test

Wirkstoffe	Wirkstoff- konzentra- tion in ppm	Wirkungsgrad in % nach 7d
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	100	100
	500	100
	500	100

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Wirkungsgrad in % nach 7d
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100
	500	100

Beispiel G**Tetranychus-Test (OP-resistent/Tauchbehandlung)**

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
 Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoether

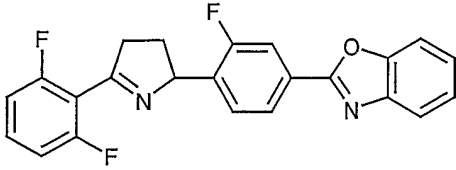
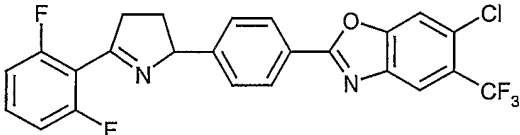
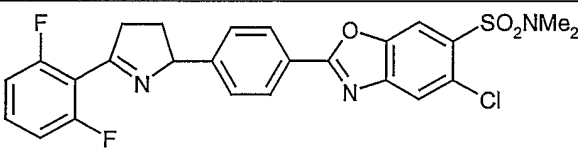
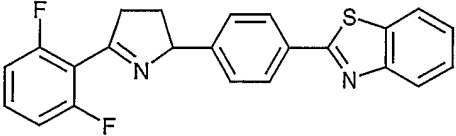
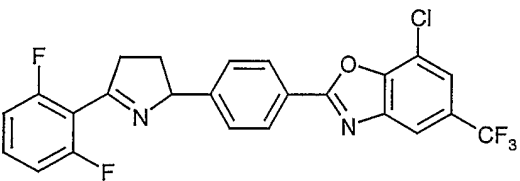
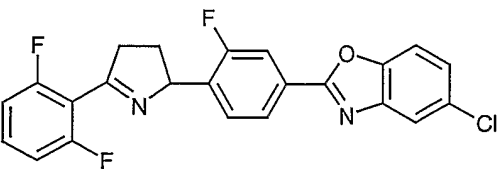
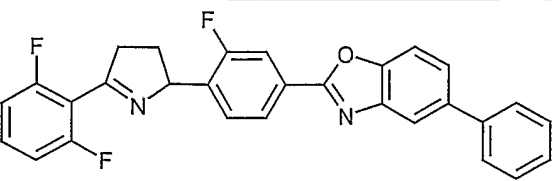
10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

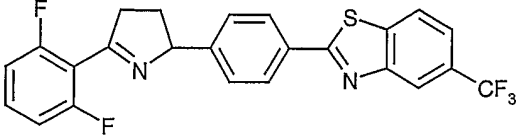
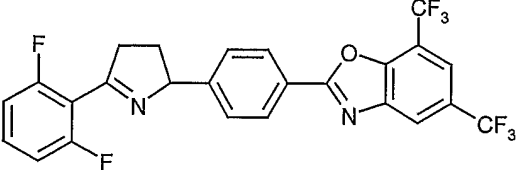
15 Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Stadien der Gemeinen Spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden in eine Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration getaucht.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Spinnmilben abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

Tabelle G
 pflanzenschädigende Insekten
 Tetranychus-Test (OP-resistent/Tauchbehandlung)

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Wirkungsgrad in % nach 7d
	100	95
	100	98
	100	90
	100	99
	100	95
	100	95
	100	99

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Wirkungsgrad in % nach 7d
	100	90
	100	100

Beispiel H**Diabrotica balteata – Test (Larven im Boden)**

Grenzkonzentrations-Test / Bodeninsekten - Behandlung transgener Pflanzen

5

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Die Wirkstoffzubereitung wird auf den Boden gegossen. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (mg/l) angegeben wird. Man füllt den Boden in 0,25 l Töpfe und lässt diese bei 20°C stehen.

20 Sofort nach dem Ansatz werden je Topf 5 vorgekeimte Maiskörner der Sorte YIELD GUARD (Warenzeichen von Monsanto Comp., USA) gelegt. Nach 2 Tagen werden in den behandelten Boden die entsprechenden Testinsekten gesetzt. Nach weiteren 7 Tagen wird der Wirkungsgrad des Wirkstoffs durch Auszählen der aufgelaufenen Maispflanzen bestimmt (1 Pflanze = 20 % Wirkung).

25

Beispiel I**Heliothis virescens - Test** (Behandlung transgener Pflanzen)

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

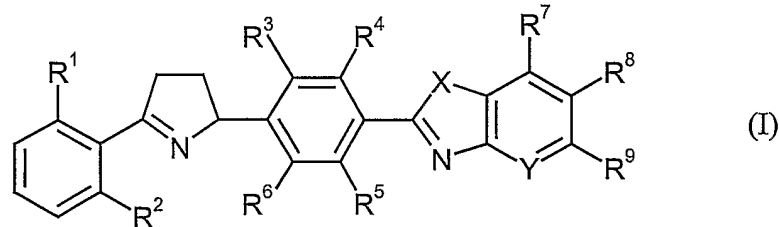
Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Ge-
wichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebe-
10 nen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte
Konzentration.

Sojatriebe (*Glycine max*) der Sorte Roundup Ready (Warenzeichen der Monsanto
Comp. USA) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten
15 Konzentration behandelt und mit der Tabakknospentraupe *Heliothis virescens* besetzt,
solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %,
dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet
20 wurden.

Patentansprüche

1. Δ^1 -Pyrroline der Formel (I)



5 in welcher

R^1 für Halogen oder Methyl steht,

R^2 für Wasserstoff oder Halogen steht,

10

R^3 , R^4 , R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy stehen,

X für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht,

15

Y für CR^{10} oder N (Stickstoff) steht,

R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkylthio, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl, Phenyl, $-(CH_2)_m-SO_2R^{11}$ oder $-SO_2NR^{12}R^{13}$ stehen,

20

oder entweder R^7 und R^8 oder R^8 und R^9 oder R^9 und R^{10} gemeinsam einen weiteren gesättigten oder ungesättigten 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, der wiederum ein oder zwei Heteroatomgruppierungen aus der Reihe N, O, S oder SO_2 enthalten kann,

25

m für 0 oder 1 steht,

R¹¹ für C₁-C₄-Alkyl oder Morpholino steht,

R¹² für C₁-C₄-Alkyl oder gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder
5 verschieden durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy
substituiertes Phenyl steht,

R¹³ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht.

2. Δ¹-Pyrroline der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

10 R¹ für Fluor, Chlor, Brom oder Methyl steht,

R² für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,

15 R³, R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor,
Brom, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy stehen,

X für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht,

20 Y für CR¹⁰ oder N (Stickstoff) steht,

R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor,
Brom, Nitro, C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogen-
alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor-
25 und/oder Bromatomen; C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Phenyl, -(CH₂)_m-
SO₂R¹¹ oder -SO₂NR¹²R¹³ stehen,

oder entweder R⁷ und R⁸ oder R⁸ und R⁹ oder R⁹ und R¹⁰ gemeinsam
einen weiteren gesättigten oder ungesättigten 5- oder 6-gliedrigen
Ring bilden, der wiederum ein oder zwei Heteroatomgruppierungen
30 aus der Reihe N, O, S oder SO₂ enthalten kann,

m für 0 oder 1 steht,

R¹¹ für C₁-C₄-Alkyl oder Morpholino steht,

R¹² für C₁-C₄-Alkyl oder gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder
5 verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-
Alkoxy substituiertes Phenyl steht,

R¹³ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht.

3. Δ¹-Pyrroline der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

10

R¹ für Fluor, Chlor oder Methyl steht,

R² für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,

15

R³ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl,
Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Methoxy
oder Ethoxy stehen,

R⁴ und R⁵ jeweils für Wasserstoff stehen,

20

X für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht,

Y für CR¹⁰ oder N (Stickstoff) steht,

25

R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor,
Brom, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-
Butyl, t-Butyl; C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-
Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Brom-
atomen; Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Phenyl, -(CH₂)_m-SO₂R¹¹
30 oder -SO₂NR¹²R¹³ stehen,

oder entweder R⁷ und R⁸ oder R⁸ und R⁹ oder R⁹ und R¹⁰ gemeinsam
einen weiteren gesättigten oder ungesättigten 5- oder 6-gliedrigen

Ring bilden, der wiederum ein oder zwei Heteroatomgruppierungen aus der Reihe N, O, S oder SO₂ enthalten kann,

m für 0 oder 1 steht,

5

R¹¹ für Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl oder Morpholino steht,

R¹² für Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl oder gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy substituiertes Phenyl steht,

10

15

R¹³ für Wasserstoff oder Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl steht.

4. Δ¹-Pyrroline der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

20

R¹ für Fluor, Chlor oder Methyl steht,

R² für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,

25

R³ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy oder Ethoxy steht,

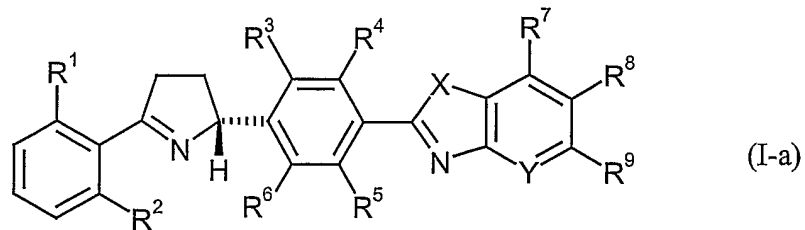
R⁴, R⁵ und R⁶ jeweils für Wasserstoff stehen,

X für O (Sauerstoff) steht,

30

Y für CR¹⁰ oder N (Stickstoff) steht,

- R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Methyl, i-Propyl, t-Butyl, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Methoxycarbonyl, Phenyl, -SO₂-Morpholino, -CH₂SO₂Me, -SO₂NHMe, -SO₂NMe₂, -SO₂NH(3,4-Dichlorphenyl) oder -SO₂NH(2-Methoxyphenyl) stehen.
- 5
5. Δ^1 -Pyrroline der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher R^1 und R^2 für Fluor stehen.
- 10
6. Δ^1 -Pyrroline der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher Y für CR¹⁰ steht, bevorzugt in welcher Y für CH steht.
7. Δ^1 -Pyrroline der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher R^3 für Wasserstoff oder Fluor steht.
- 15
8. Δ^1 -Pyrroline der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher X für O (Sauerstoff) steht.
9. Δ^1 -Pyrroline der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher X für S (Schwefel) steht.
- 20
10. Δ^1 -Pyrroline der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher R^4 und R^5 für Wasserstoff stehen.
- 25
11. Δ^1 -Pyrroline der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher R^1 und R^2 für Fluor, X für O (Sauerstoff) und Y für CH stehen.
12. (R)-konfigurierte Verbindungen der Formel (I-a)



in welcher

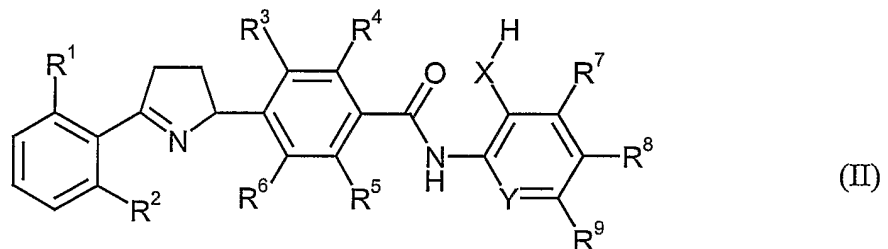
$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, X, Y, R^7, R^8$ und R^9 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

5

13. Verfahren zum Herstellen von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

10

A) Verbindungen der Formel (II)



in welcher

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, X, Y, R^7, R^8$ und R^9 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

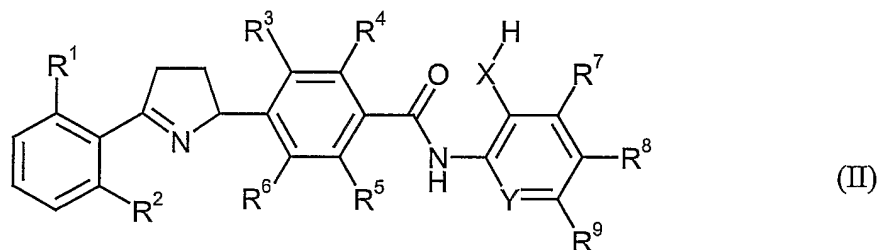
15

mit p-Toluolsulfonsäure gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

20

14. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1 neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.

15. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schädlingen.
16. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken lässt.
17. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.
18. Verbindungen der Formel (II)



in welcher

15

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , X, Y, R^7 , R^8 und R^9 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,