

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07D 263/32, 263/52, C07C 233/65		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/19351
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	20. Juli 1995 (20.07.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/00019 (22) Internationales Anmeldedatum: 4. Januar 1995 (04.01.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 01 100.8 17. Januar 1994 (17.01.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRAATZ, Udo [DE/DE]; Andreasstrasse 22a, D-51375 Leverkusen (DE). WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike [DE/DE]; Krischerstrasse 81, D-40789 Monheim (DE). ERDELEN, Christoph [DE/DE]; Unterbüscherhof 15, D-42799 Le- ichlingen (DE). TURBERG, Andreas [DE/DE]; Naheweg 19, D-40699 Erkrath (DE). MENCKE, Norbert [DE/DE]; Grundermühle 2, D-51381 Leverkusen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE- SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, LK, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: ARYL-5-METHYLENE-OXAZOLE DERIVATIVES (54) Bezeichnung: ARYL-5-METHYLEN-OXAZOL-DERIVATE (57) Abstract The invention pertains to new aryl-5-methylene-oxazole derivatives of formula (I), wherein R¹ is alkyl or optionally substituted aryl; R² is alkyl or optionally substituted phenyl, phenylalkyl, phenylalkenyl, phenoxyalkyl or phenylthioalkyl; or R¹ and R² together are double-linked, optionally substituted or anellated alkandiyl, where optionally one or two non-vicinal CH₂ groups are substituted by O and/or S; and R³ is halogen, alkyl or alkoxy; R⁴ is halogen, alkyl, alkoxy, alkylthio, alkyl halide, alkoxy halide or alkylthio halide, and n stands for a number 0, 1, 2, 3 or 4. The invention also pertains to a method for their preparation, new intermediate products of formula (II) as well as the use of the compounds of formula (I) as pesticides. (57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung betrifft neue Aryl-5-methylen-oxazol-Derivate der Formel (I), in welcher R¹ für Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl steht; R² für Alkyl oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Phenylalkenyl, Phenoxyalkyl und Phenylthioalkyl steht; oder R¹ und R² gemeinsam für zweifach verknüpftes, gegebenenfalls substituiertes oder anelliertes Alkandiyl stehen, wobei gegebenenfalls eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O und/oder S ersetzt sind; und R³ für Halogen, Alkyl oder Alkoxy steht; R⁴ für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Halogenalkylthio steht und n für eine Zahl 0, 1, 2, 3 oder 4 steht; ein Verfahren zu ihrer Herstellung, neue Zwischenprodukte der Formel (II) sowie die Verwendung der Verbindungen der Formel (I) als Schädlingsbekämpfungsmittel.			
		(I) (II)	

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

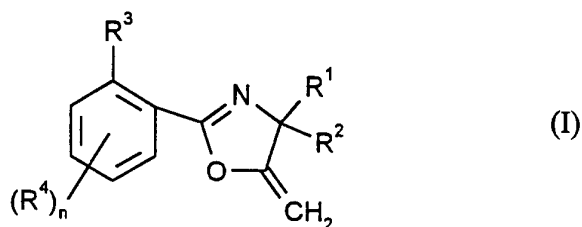
- 1 -

Aryl-5-methylen-oxazol-Derivate

Die Erfindung betrifft neue Aryl-5-methylen-oxazol-Derivate, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen.

- 5 Es ist bereits bekannt, daß bestimmte Herbizide über die Zwischenstufe von 2-Aryl-5-methylen-oxazol-Derivaten metabolisieren (vgl. z.B. J. Agr. Food. Chem., 19(2), 314-18, 1971; ibid. 319-24, 171). Weiterhin ist die Herstellung und die Verwendung verschiedener 2-Aryl-5-methylenoxazol-Derivate als Zwischenprodukte für Herbizide bekannt (vgl. US 37 45 168, J. Heterocycl. Chem., 26 (5), 1495-9, 1989); Gazz.
- 10 Chim. Ital., 115 (12, Pt.B), 691-6, 1985; Z. Naturforsch., B: Chem. Sci., 44 (10), 1298-312, 1989). Über die Verwendung zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen ist bisher jedoch nichts bekannt.

Es wurden nun die neuen Aryl-5-methylen-oxazol-Derivate der Formel (I) gefunden,



- 15 in welcher

R¹ für Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl steht;

- 2 -

R^2 für Alkyl oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Phenylalkenyl, Phenoxyalkyl und Phenylthioalkyl steht; oder

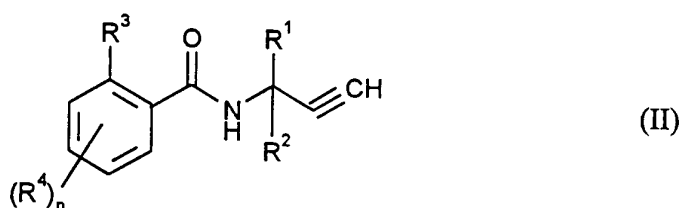
R^1 und R^2 gemeinsam für zweifach verknüpftes, gegebenenfalls substituiertes oder anelliertes Alkandiyl stehen, wobei gegebenenfalls eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch O und/oder S ersetzt sind; und

R^3 für Halogen, Alkyl oder Alkoxy steht;

R^4 für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Halogenalkylthio steht und

n für eine Zahl 0, 1, 2, 3 oder 4 steht.

10 Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen Aryl-5-methylen-oxazol-Derivate der Formel (I) erhält, wenn man substituierte Benzamide der Formel (II)



in welcher

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und n die oben angegebene Bedeutung haben,

15 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base cyclisiert.

Weiterhin wurde gefunden, daß Aryl-5-methylen-oxazol-Derivate der Formel (I) sehr gut zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen geeignet sind. Sie zeichnen sich insbesondere durch hohe Wirksamkeit gegen Arthropoden und Nematoden aus.

20 Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Aryl-5-methylen-oxazol-Derivate der Formel (I) eine hohe Wirksamkeit gegenüber tierischen Schädlingen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die Formel (I) allgemein definiert.

Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in den oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im folgenden erläutert.

- 5 R^1 steht vorzugsweise für C_1 - C_6 -Alkyl oder für Phenyl, das gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkylthio, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkylthio.
- 10 R^2 steht vorzugsweise für C_1 - C_6 -Alkyl, oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, Benzyl, Pheneth-1-yl, Pheneth-2-yl, Phenoxyethyl, Phenylthiomethyl, Phenoxyethyl-1-yl, Phenoxyethyl-2-yl oder Styryl, wobei jeweils als Phenylsubstituenten genannt seien
- 15 Halogen,
 C_1 - C_{18} -Alkyl,
 C_1 - C_8 -Alkoxy- C_1 - C_8 -alkyl,
 C_1 - C_8 -Halogenalkoxy,
 C_1 - C_4 -Halogenalkyl,
 C_1 - C_{18} -Alkoxy, das gegebenenfalls durch weitere 1-3 Sauerstoffatome unterbrochen ist,
- 20 C_1 - C_{18} -Alkylthio,
 C_1 - C_8 -Halogenalkylthio,
 3,4-Difluormethylenedioxy,
 3,4-Tetrafluorethylenedioxy,
 gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl und/oder Halogen substituiertes Benzyliminooxymethyl,
- 25 jeweils gegebenenfalls durch C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, Cyclohexyl oder Phenyl substituiertes Cyclohexyl und Cyclohexyloxy;
 gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Halogen,
- 30 C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl substituiertes Pyridyloxy;
 jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch

C₁-C₁₂-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy-ethylenoxy, C₁-C₆-Alkylthio und/oder C₁-C₆-Halogenalkylthio

substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Phenylthio, Benzyloxy und Benzylthio,

oder

R¹ und R² stehen gemeinsam vorzugsweise für zweifach verknüpftes, gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden substituiertes 2- bis 6-gliedriges, gegebenenfalls benzanelliertes Alkandiyl, wobei gegebenenfalls eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O und/oder S ersetzt sind und als Substituenten infrage kommen: C₁-C₄-Alkyl, jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl oder eine anellierte Benzogruppe, wobei jeweils als Substituenten die im Zusammenhang mit der Definition von R² für Phenyl genannten Substituenten infrage kommen.

R³ steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy.

R⁴ steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkylthio.

n steht vorzugsweise für eine Zahl 0, 1, 2, 3 oder 4.

R¹ steht besonders bevorzugt für C₁-C₄-Alkyl oder für Phenyl, das gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiert ist durch F, Cl, Br, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch F und/oder Cl substituiertes C₁-C₂-Alkyl, einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch F und/oder Cl substituiertes C₁-C₄-Alkoxy, SCF₃ oder SCHF₂.

R² steht besonders bevorzugt für C₁-C₄-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, Benzyl, Pheneth-1-yl, Pheneth-2-yl, Phenoxyethyl, Phenylthiomethyl, Phenoxyethyl-1-yl, Phenoxyethyl-2-yl oder Stryryl, wobei jeweils als Phenylsubstituenten genannt seien

- 5 -

F, Cl, Br,
 C₁-C₁₈-Alkyl,
 C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl,
 einfach bis sechsfach, gleich oder verschieden durch F und/oder Cl sub-
 5 stituiertes C₁-C₈-Alkoxy,
 einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch F und/oder Cl sub-
 stituiertes C₁-C₂-Alkyl,
 C₁-C₁₈-Alkoxy und -(OC₂H₄)₁₋₃-O-C₁-C₆-alkyl,
 C₁-C₁₂-Alkylthio,
 10 einfach bis sechsfach, gleich oder verschieden durch F und/oder Cl sub-
 stituiertes C₁-C₈-Alkylthio,
 3,4-Difluormethylenedioxy,
 3,4-Tetrafluorethylenedioxy,
 gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Fluor und/oder Chlor
 15 substituiertes Benzyliminooxymethyl,
 jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Cyclohexyl oder
 Phenyl substituiertes Cyclohexyl und Cyclohexyloxy;
 gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch F, Cl
 oder CF₃ substituiertes Pyridyloxy;
 20 jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch
 C₁-C₁₂-Alkyl, F, Cl, Br, CF₃, C₁-C₄-Alkoxy, einfach bis sechsfach, gleich
 oder verschieden durch F und/oder Cl substituiertes C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-
 Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-ethylenoxy, C₁-C₄-Alkylthio, einfach bis
 25 sechsfach, gleich oder verschieden durch F und/oder Cl substituiertes C₁-C₄-
 Alkylthio substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Phenylthio, Benzyloxy und
 Benzylthio oder

R¹ und R² stehen gemeinsam besonders bevorzugt für zweifach verknüpftes,
 gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden substituiertes 2-
 bis 6-gliedriges, gegebenenfalls benzanelliertes Alkandiyl, wobei gegebenen-
 30 falls eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O und/oder S
 ersetzt sind und als Substituenten infrage kommen: C₁-C₄-Alkyl und jeweils
 gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden substituiertes
 Phenyl oder eine anellierte Benzogruppe, wobei jeweils als Substituenten die
 im Zusammenhang mit der Definition von R² für Phenyl genannten
 35 Substituenten infrage kommen.

- 6 -

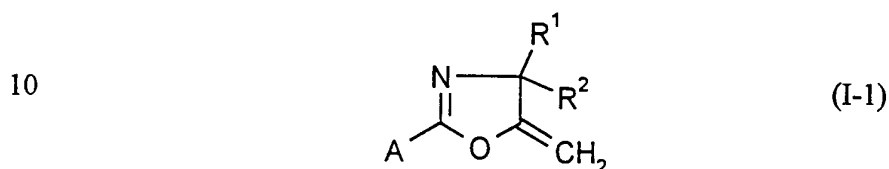
R^3 steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy.

R^4 steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Alkylthio, einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor und oder Chlor substituiertes C_1 - C_3 -Alkyl, einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor und/oder Chlor substituiertes C_1 - C_4 -Alkoxy, SCF_3 und $SCHF_2$.

n steht besonders bevorzugt für eine Zahl 0, 1, 2, 3 oder 4.

Dabei gilt jeweils, daß für $n > 1$ die Reste R^4 gleich oder verschieden sein können.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-1)



in welcher

R^1 für Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Phenyl oder 4-Chlorphenyl steht,

R^2 für Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl steht oder für Phenyl oder Benzyl, welche durch einen der im folgenden aufgelisteten Substituenten R der Tabelle 1 substituiert sind und

A für einen der im folgenden aufgeführten Substituenten der Tabelle 2 steht oder

R^1 und R^2 gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind für einen Cyclopentyl- oder Cyclohexyl-Rest stehen.

- 7 -

Tabelle 1:

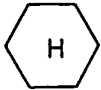
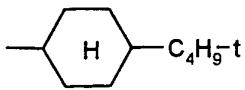
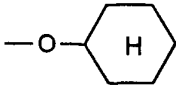
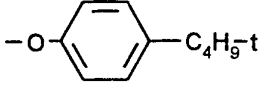
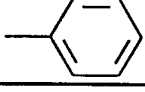
Nr.	R	Nr.	R
1	Cl	19	$-\text{OCF}_2\text{CHFCH}_2\text{CF}_3$
2	F	20	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$
3	$-\text{C}_4\text{H}_9\text{-t}$	21	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9\text{-n}$
4	$-\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-n}$	22	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-n}$
5	$-\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-n}$	23	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$
6	$-\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{-n}$	24	$-\text{SC}_4\text{H}_9\text{-n}$
7	$-\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-n}$	25	$-\text{SC}_6\text{H}_{13}\text{-n}$
8	$-\text{C}_9\text{H}_{19}\text{-n}$	26	$-\text{SC}_8\text{H}_{17}\text{-n}$
9	CF_3	27	$-\text{SC}_{12}\text{H}_{25}\text{-n}$
10	$-\text{CF}_2\text{CHF}_2$	28	$-\text{SCF}_3$
11	$-\text{OC}_6\text{H}_{13}\text{-n}$	29	$-\text{SCF}_2\text{CHF}_2$
12	$-\text{OC}_8\text{H}_{17}\text{-n}$	30	$-\text{SCF}_2\text{CHFCH}_3$
13	$-\text{OC}_{12}\text{H}_{25}\text{-n}$	31	$-\text{S}(\text{CH}_2)_5\text{Cl}$
14	$-\text{OCF}_3$	32	
15	$-\text{OCF}_2\text{CHF}_2$	33	
16	$-\text{OCH}_2\text{CF}_3$	34	
17	$-\text{OCF}_2\text{CHFCH}_3$	35	
18	$-\text{O}(\text{CH}_2)_8\text{Cl}$	36	

Tabelle 1: - Fortsetzung

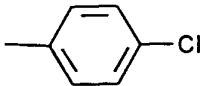
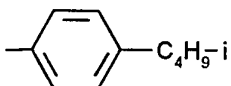
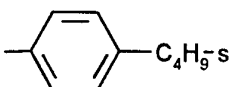
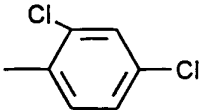
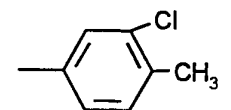
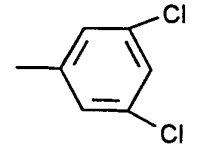
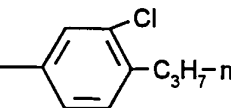
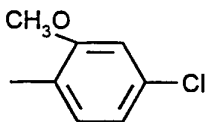
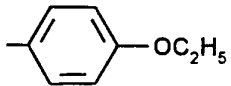
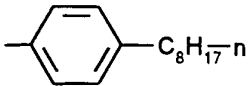
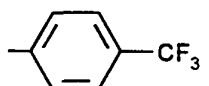
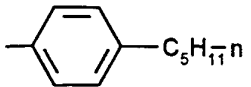
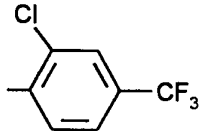
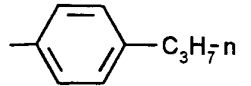
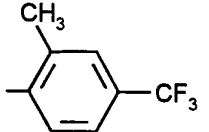
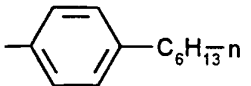
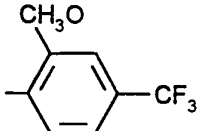
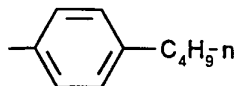
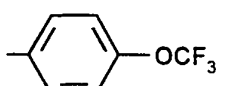
Nr.	R	Nr.	R
37		47	
38		48	
39		49	
40		50	
41		51	
42		52	
43		53	
44		54	
45		55	
46		56	

Tabelle 1: - Fortsetzung

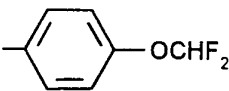
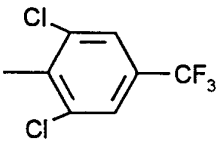
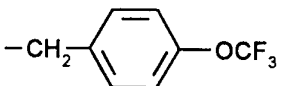
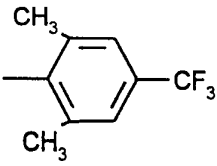
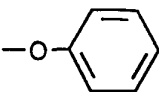
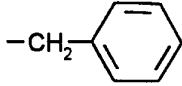
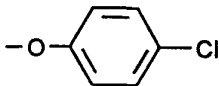
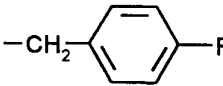
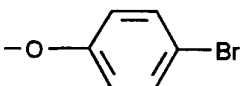
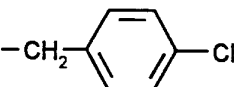
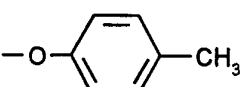
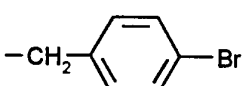
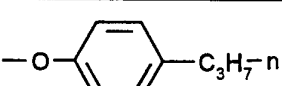
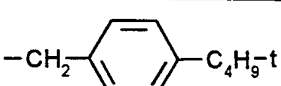
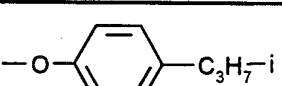
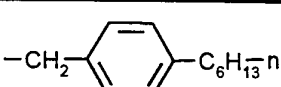
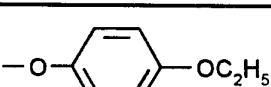
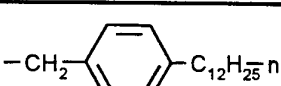
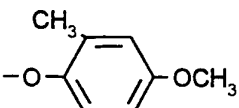
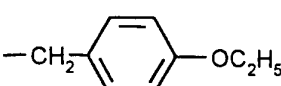
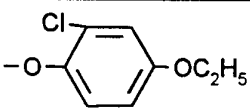
Nr.	R	Nr.	R
57		68	
58		69	
59		70	
60		71	
61		72	
62		73	
63		74	
64		75	
65		76	
66		77	
67		78	

Tabelle 1: - Fortsetzung

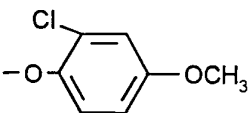
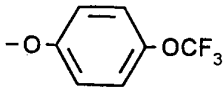
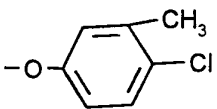
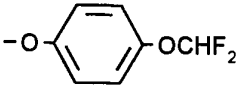
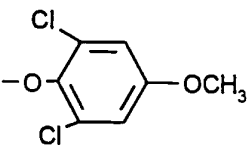
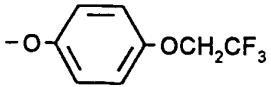
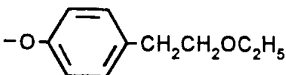
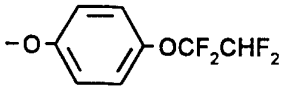
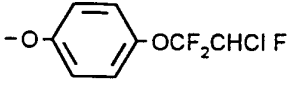
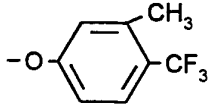
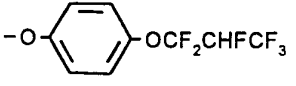
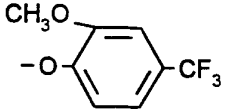
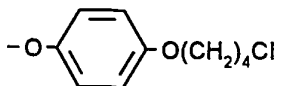
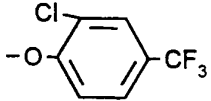
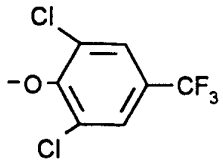
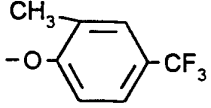
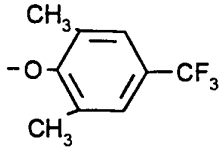
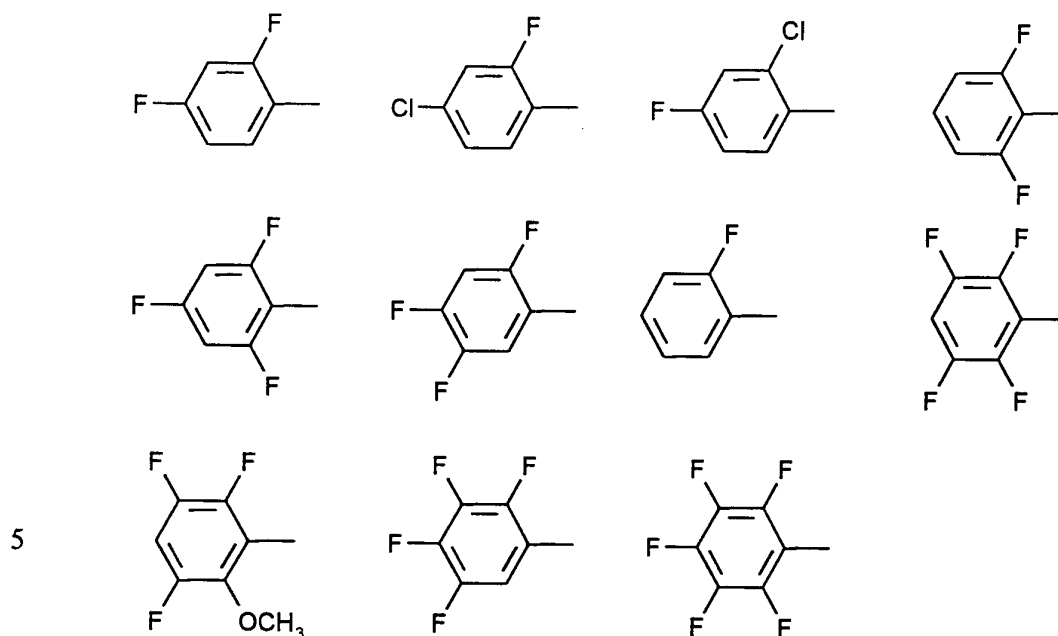
Nr.	R	Nr.	R
79		88	
80		89	
81		90	
82		91	
83		92	
84		93	
85		94	
86		95	
87		96	

Tabelle 1: - Fortsetzung

Nr.	R	Nr.	R
97		108	
98		109	
99		110	
100		111	
101		112	
102		113	
103		114	
104		115	
105		116	
106		117	
107		118	

Tabelle 2:

Ganz besonders bevorzugte Substituenten A:



Die Verbindungen der Formel (I) können in Abhängigkeit von der Art der Substituenten als geometrische und/oder optische Isomere oder Isomerengemische unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen. Die Erfindung betrifft sowohl die reinen Isomeren als auch die Isomerengemische.

- 10 Die oben in der Definition der erfindungsgemäßen Verbindungen genannten Kohlenwasserstoffreste, wie Alkyl sind - auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie Alkoxy - soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt.

- 15 Die oben aufgeführten allgemein oder in Vorzugsbereichen angegebenen Restdefinitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zur Herstellung benötigten Ausgangsstoffe bzw. Zwischenprodukte. Diese Restdefinitionen können untereinander, also auch zwischen den angegebenen Bereichen bevorzugter Verbindungen, beliebig kombiniert werden.

Beispiele für die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) sind in den nachstehenden Tabellen aufgeführt.

Tabelle 3:

Die Verbindungen der Tabelle 3 entsprechen der Formel (I-1) in welcher A für 2,6-Difluorphenyl steht, R¹ für Methyl steht und R² die im folgenden aufgelisteten Bedeutungen hat:

10

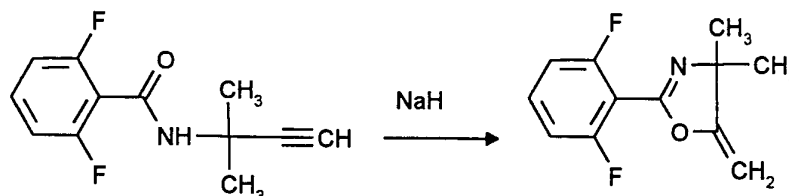
15

Verb. Nr.	R ²
1	4-Chlorphenyl,
2	4-Bromphenyl,
3	4-tert.-Butylphenyl,
4	4-n-Pentylphenyl,
5	4-Neopentylphenyl,
6	4-Ethoxyphenyl,
7	4-n-Propoxyphenyl,
8	4-i-Propoxyphenyl,
9	4-n-Butoxyphenyl,
10	4-n-Pentoxyphenyl,

Tabelle 3: Fortsetzung:

Verb.	
Nr.	R^2
11	4-n-Hexoxyphenyl,
12	4-Trifluormethylphenyl,
13	4-Trifluormethoxyphenyl,
14	4-Chlor-2-methylphenyl,
15	2,4-Dichlorphenyl,
16	4-Chlor-phenylphenyl
17	4-Chlorphenoxyphenyl,
18	4-Chlorbenzyloxyphenyl,
19	3,5-Dichlor-4-trifluormethoxy-phenyl
20	4-(1,1,2,2-Tetrafluorethoxy)-phenyl
21	4-Difluormethoxy-phenyl

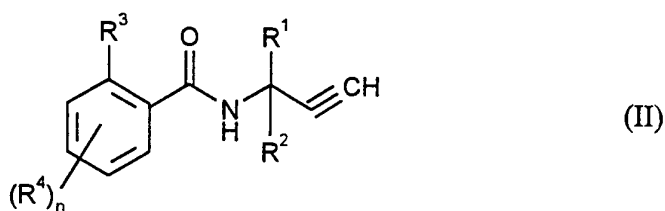
Verwendet man beispielsweise N-(3-Methyl-but-1-in-3-yl)-2,6-difluorbenzamid und Natriumhydrid, so läßt sich der Reaktionsverlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Formelschema darstellen:



- 5 Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Benzamide sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In der Formel (II) haben R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und n vorzugsweise bzw. besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammen-
- 10 hang mit der Beschreibung der Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als besonders bevorzugt für R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und n angegeben wurden.

Die Ausgangsstoffe der Formel (II) sind teilweise bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. z.B. J. Agr. Food Chem., 19(3), 417-21, 1971; US 34 81 979, DE 19 58 180).

- 15 Die als Ausgangsstoffe zur Herstellung der neuen Diaryl-5-methylen-oxazol-Derivate der Formel (I) benötigten Benzamide der Formel (II)



in welcher

- R^1 für Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl steht;
- 20 R^2 für Alkyl oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Phenylalkenyl, Phenoxyalkyl und Phenylthioalkyl steht; oder

- 16 -

R^1 und R^2 gemeinsam für zweifach verknüpftes, gegebenenfalls substituiertes oder anelliertes Alkandiyl stehen, wobei gegebenenfalls eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch O und/oder S ersetzt sind; und

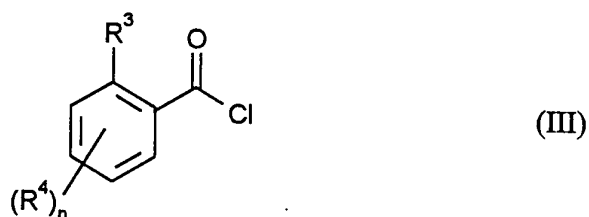
R^3 für Halogen, Alkyl oder Alkoxy steht;

5 R^4 für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Halogenalkylthio steht und

n für eine Zahl 0, 1, 2, 3 oder 4 steht

sind neu und Gegenstand der Erfindung mit Ausnahme der Verbindungen, in welchen R^1 und R^2 gleichzeitig für Methyl stehen.

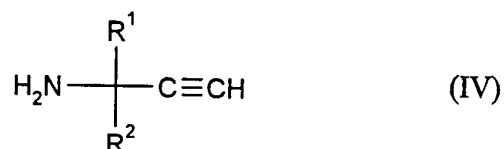
10 Man erhält die neuen und bekannten Benzamide der Formel (II) beispielsweise, indem man Benzoylchloride der Formel (III)



in welcher

R^3 , R^4 und n die oben angegebene Bedeutung haben,

15 auf allgemein bekannte und übliche Weise nach Schotten-Baumann mit Propargyl-aminen der Formel (IV)



in welcher

R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umgesetzt (vgl. Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976, S.504, 513 und Herstellungsbeispiele).

- 5 Die Benzoylchloride der Formel (III) und die Propargylamine der Formel (IV) sind allgemein bekannte Verbindungen und/oder lassen sich nach bekannten Methoden in einfacher Weise herstellen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.

- 10 Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen alle üblichen inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Petrolether, Hexan, Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether; Amide, wie N,N-Dimethylformamid und N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-pyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid.
- 15

- Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 20°C und 120°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 40°C und 100°C.
- 20

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck - im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar - zu arbeiten.

- Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise in Gegenwart einer Base durchgeführt. Es kommen hierbei alle üblichen anorganischen oder organischen Basen in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Erdalkali- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natriummethylat, Natriumethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid,
- 25

5 Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Ammoniumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Ammoniumcarbonat sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

10 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die jeweils benötigten Benzamide der Formel (II) mit 0,1 - 80 Mol %, vorzugsweise mit 1 - 50 Mol % und insbesondere mit 1 - 20 Mol % der Base umgesetzt. Es kann jedoch auch vorteilhaft sein, die Benzamide der Formel (II) gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels, ohne Zusatz einer Base, durch längeres Erhitzen, in die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) zu überführen. Die Reaktionen werden im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel durchgeführt, und das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der jeweils erforderlichen Tempera-
15 tur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt bei den erfindungsgemäßen Verfahren jeweils nach üblichen Methoden (vgl. das Herstellungsbeispiel).

20 Die Wirkstoffe eignen sich zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, vorzugsweise Arthropoden und Nematoden, insbesondere Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

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

25 Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigerella immaculata*.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

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

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp..

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp.

Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes* spp., *Damalinea* spp.

- 10 Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.

- 15 Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *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 hederae*, *Pseudococcus* spp. *Psylla* spp.

- 20 Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp. *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Spodoptera exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*,
25 *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia po-*

dana, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.

- Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Acanthoscelides obtectus*, *Bruchidius obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*,
 5 *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*
 10 *hololeucus*, *Gibbium psylloides*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*.

Thesen

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.

- 15 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*,
 20 *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp..

Aus der Ordnung der Arachnida z.B. *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*.

- Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptura oleivora*, *Boophilus* spp.,
 25 *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp..

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören *Pratylenchus* spp., *Radopholus similis*, *Ditylenchus dipsaci*, *Tylenchulus semipenetrans*, *Heterodera* spp.,

Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp..

Die erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) besitzen auch eine fungizide Wirksamkeit.

- 5 Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt 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 und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie
- 10 Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

- 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
- 15 Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumergezeugenden Mitteln.

- 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 Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe,
- 20 wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie
- 25 Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum,
- 30 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 Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nicht-ionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: 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 Kephalline 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 Metallphthalocyaninfarbstoffe 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 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.
- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus den Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a..
- Genannt seien die folgenden Verbindungen:
Acrinathrin, Alphamethrin, Betacyfluthrin, Bifenthrin, Brofenprox, Cis-Resmethrin, Clocythrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Esfenvalerate, Etofenprox, Fenpropathrin, Fenvalerate, Flucythrinate, Fluvalinate,

- Lambda-Cyhalothrin, Permethrin, Pyresmethrin, Pyrethrum, Silafluofen, Tralomethrin, Zetamethrin,
- Alanycarb, Bendiocarb, Benfuracarb, Bufencarb, Butocarboxim, Carbaryl, Cartap, Ethiofencarb, Fenobucarb, Fenoxycarb, Isoprocarb, Methiocarb, Methomyl, Metol-
- 5 carb, Oxamyl, Pirimicarb, Promecarb, Propoxur, Terbam, Thiodicarb, Thiofanox, Trimethacarb, XMC, Xylylcarb,
- Acephate, Azinphos A, Azinphos M, Bromophos A, Cadusafos, Carbophenothion, Chlorfenvinphos, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cyanophos, Demeton M, Demeton-S-methyl, Demeton S, Diazinon, Dichlorvos, Dicliphos, Dichlorfenthion,
- 10 Dicrotophos, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton, Edifenphos, Ethion, Etrimphos, Fenitrothion, Fenthion, Fonophos, Formothion, Heptenophos, Iprobenfos, Isazophos, Isoxathion, Phorate, Malathion, Mecarbam, Mervinphos, Mesulfenphos, Methacrifos, Methamidophos, Naled, Omethoate, Oxydemeton M, Oxydeprofos, Parathion A, Parathion M, Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosmet,
- 15 Phosphamidon, Phoxim, Pirimiphos A, Pirimiphos M, Propaphos, Prothiophos, Prothoate, Pyraclophos, Pyridaphenthion, Quinalphos, Salithion, Sebufos, Sulfotep, Sulprofos, Tetrachlorvinphos, Temephos, Thiomethon, Thionazin, Trichlorfon, Triazophos, Vamidothion,
- Buprofezin, Chlorfluazuron, Diflubenzuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Hexa-
- 20 flumuron, Pyriproxifen, Tebufenozide, Teflubenzuron, Triflumuron,
- Imidacloprid, Nitenpyram, N-[(6-Chloro-3-pyridinyl)methyl]-N'-cyano-N-methyl-ethanimidamid (NI-25),
- Abamectin, Amitrazin, Avermectin, Azadirachtin, Bensultap, *Bacillus thuringiensis*, Cyromazine, Diafenthiuron, Emamectin, Ethofenprox, Fenpyrad, Fipronil, Flufenprox,
- 25 Lufenuron, Metaldehyd, Milbemectin, Pymetrozine, Tebufenpyrad, Triazuron,
- Aldicarb, Bendiocarb, Benfuracarb, Carbofuran, Carbosulfan, Chlorethoxyfos, Cloethocarb, Disulfoton, Ethophrophos, Etrimphos, Fenamiphos, Fipronil, Fonofos, Fosthiazate, Furathiocarb, HCH, Isazophos, Isofenphos, Methiocarb, Monocrotophos, Nitenpyram, Oxamyl, Phorate, Phoxim, Prothiofos, Pyrachlofos, Sebufos, Silafluofen,
- 30 Tebupirimiphos, Tefluthrin, Terbufos, Thiodicarb, Thiafenox,
- Azocyclotin, Butylpyridaben, Clofentezine, Cyhexatin, Diafenthiuron, Diethion, Emamectin, Fenazaquin, Fenbutatin Oxide, Fenothiocarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximate, Fluazinam, Fluazuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Fluvalinate, Fubfenprox, Hexythiazox, Ivermectin, Methidathion, Monocrotophos, Moxidectin,
- 35 Naled, Phosalone, Profenofos, Pyraclofos, Pyridaben, Pyrimidifen, Tebufenpyrad,

Thuringiensin, Triarathene sowie 4-Bromo-2-(4-chlorophenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitril (AC 303630).

5 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner 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 der zugesetzte Synergist selbst aktiv sein muß.

10 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.

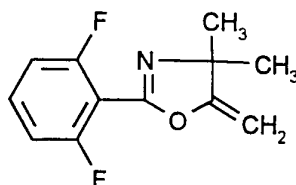
Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

15 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten und Endoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge, Flöhe und endoparasitisch lebende Würmer. Beispielsweise zeigen sie eine hervorragende Wirksamkeit gegen Zecken,
20 wie beispielsweise Boophilus microplus.

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
25 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.

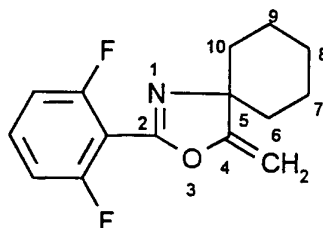
Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen
5 (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, Mar-
10 kierungsvorrichtungen usw.

Die Herstellung und die Anwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) sollen anhand der folgenden Beispiele erläutert werden.

Herstellungsbeispiele:Beispiel 1:

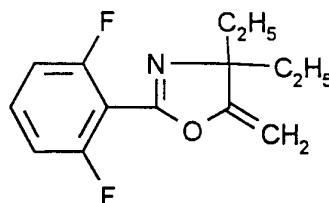
5 Zu einer Lösung von 6,7g (30 mMol) N-(3-Methyl-but-1-in-3-yl)-2,6-difluorbenzamid
in 50 ml Dimethylformamid fügt man portionsweise 0,4g (10 mMol) 60%iges
Natriumhydrid und rührt 2 Stunden bei 60°C. Unter vermindertem Druck wird das
Dimethylformamid weitestgehend abdestilliert, der Rückstand in Wasser
aufgenommen und das Produkt mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase
10 wird nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat eingengt und der Rückstand von
4,6 g am Kugelrohr bei 150°C/_{0,5mm} destilliert.

Man erhält 2,8g (41,9 % der Theorie) 2-(2,6-Difluorphenyl)-4,5-dihydro-4,4-
dimethyl-5-methylen-oxazol der oben gezeigten Formel mit dem Brechungsindex n_D^{20}
= 1,5050.

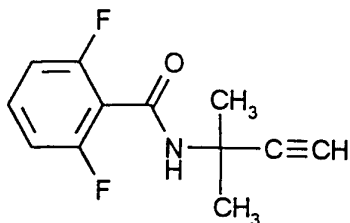
Beispiel 2:

15 In analoger Weise zu Beispiel 1 erhält man 2-(2,6-Difluorphenyl)-1-aza-3-oxa-4-
methylen-spiro[4,5]dec-1-en der oben gezeigten Formel mit einem log_p von 4,05.

- 27 -

Beispiel 3:

In analoger Weise zu Beispiel 1 erhält man 2-(2,6-Difluorphenyl)-4,5-dihydro-4,4-diethyl-5-methylen-oxazol der oben gezeigten Formel mit einem $\log_p$ von 3,65.

Herstellung der Ausgangsverbindungen:

5 Zu einer Lösung von 8,3g (0,1 Mol) 3-Amino-3-methyl-but-1-in in 100 ml Methylenchlorid und 11,1 g (0,11 Mol) Triethylamin werden unter Rühren bei 20°C 19,4g (0,11 Mol) 2,6-Difluorbenzoylchlorid, gelöst in 20 ml Methylenchlorid, zugetropft. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion erhitzt man 1 Stunde unter Rückfluß, wäscht die Lösung mit Wasser und engt sie nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat am Rotationsverdampfer ein.

10 Man erhält 19,5 g (87,4 % der Theorie) N-(3-Methyl-but-1-in-3-yl)-2,6-difluorbenzamid vom Schmelzpunkt 94-98°C.

Beispiel: A

Plutella-Test

Lösungsmittel:	7 Gewichtsteile	Dimethylformamid
Emulgator:	1 Gewichtsteil	Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 10 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (*Plutella maculipennis*) 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 wurden.
- 15 Bei diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen der Herstellungsbeispiele 2 und 3 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1% nach 7 Tagen einen Abtötungsgrad von 100%.

Beispiel B

Nephotettix-Test

Lösungsmittel:	7 Gewichtsteile	Dimethylformamid
Emulgator:	1 Gewichtsteil	Alkylarylpolyglykoether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 10 Reiskeimlinge (*Oryza sativa*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven der Grünen Reiszikade (*Nephotettix cincticeps*) besetzt, solange die Keimlinge noch feucht sind.
- Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Zikaden abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Zikaden abgetötet wurden.
- 15 Bei diesem Test bewirkt z.B. die Verbindung 2 der Herstellungsbeispiele bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1% nach 6 Tagen einen Abtötungsgrad von 100%.

Beispiel C

Schabentest

Testtiere: Periplaneta americana
Lösungsmittel: 35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethylether
5 Emulgator: 35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykolether

Zwecks Herstellung einer geeigneten Formulierung vermischt man drei Gewichtsteile Wirkstoff mit sieben Gewichtsteilen des oben angegebenen Lösungsmittel-Emulgator-Gemisches und verdünnt das so erhaltene Emulsionskonzentrat mit Wasser auf die jeweils gewünschte Konzentration.

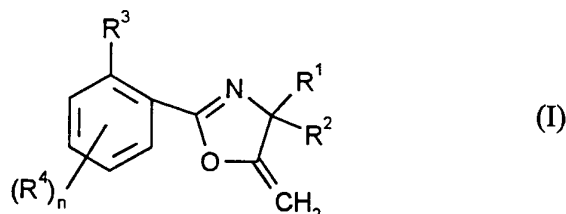
- 10 2 ml dieser Wirkstoffzubereitung werden auf Filterpapierscheiben (Ø 9,5 cm) pipettiert, die sich in Petrischalen entsprechender Größe befinden. Nach Trocknung der Filterscheiben werden 5 Testtiere bei P. americana überführt und abgedeckt.

- 15 Nach drei Tagen wird die Wirksamkeit der Wirkstoffzubereitung bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Schaben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Schaben abgetötet wurden.

In diesem Test bewirkte z.B. die Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel 1 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 100 ppm eine Abtötung von 100 %.

Patentansprüche

1. Aryl-5-methylen-oxazol-Derivate der Formel (I),



in welcher

- 5 R^1 für Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl steht;
- R^2 für Alkyl oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl,
 Phenylalkyl, Phenylalkenyl, Phenoxyalkyl und Phenylthioalkyl
 steht; oder
- 10 R^1 und R^2 gemeinsam für zweifach verknüpftes, gegebenenfalls
 substituiertes oder anelliertes Alkandiyl stehen, wobei gegebene-
 nenfalls eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch O
 und/oder S ersetzt sind; und
- R^3 für Halogen, Alkyl oder Alkoxy steht;
- 15 R^4 für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogen-
 alkoxy oder Halogenalkylthio steht und
- n für eine Zahl 0, 1, 2, 3 oder 4 steht.

2. Aryl-5-methylen-oxazol-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

- 20 R^1 für C_1 - C_6 -Alkyl oder für Phenyl steht, das gegebenenfalls einfach bis
 fünffach, gleich oder verschieden substituiert ist durch
 Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkylthio, C_1 - C_6 -Halogen-
 alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkylthio,

R^2 für C_1 - C_6 -Alkyl,
 oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder
 verschieden substituiertes Phenyl, Benzyl, Pheneth-1-yl, Pheneth-2-yl,
 Phenoxyethyl, Phenylthiomethyl, Phenoxyeth-1-yl, Phenoxyeth-2-yl
 5 oder Styryl steht, wobei jeweils als Phenylsubstituenten genannt seien
 Halogen,
 C_1 - C_{18} -Alkyl,
 C_1 - C_8 -Alkoxy- C_1 - C_8 -alkyl,
 C_1 - C_8 -Halogenalkoxy,
 10 C_1 - C_4 -Halogenalkyl,
 C_1 - C_{18} -Alkoxy, das gegebenenfalls durch weitere 1-3 Sauerstoffatome
 unterbrochen ist,
 C_1 - C_{18} -Alkylthio,
 C_1 - C_8 -Halogenalkylthio,
 15 3,4-Difluormethyldioxy,
 3,4-Tetrafluorethyldioxy,
 gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl und/oder Halogen
 substituiertes Benzyliminooxymethyl,
 jeweils gegebenenfalls durch C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, Cyclohexyl
 20 oder Phenyl substituiertes Cyclohexyl und Cyclohexyloxy;
 gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch
 Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl substituiertes Pyridyl-
 oxy;
 jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden
 25 durch
 C_1 - C_{12} -Alkyl, Halogen, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Ha-
 logenalkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxy- C_1 - C_6 -alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy-ethylenoxy, C_1 -
 C_6 -Alkylthio und/oder C_1 - C_6 -Halogenalkylthio
 substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Phenylthio, Benzyloxy und
 30 Benzylthio,

oder

R^1 und R^2 gemeinsam für zweifach verknüpft, gegebenenfalls einfach bis
 vierfach, gleich oder verschieden substituiertes 2- bis 6-gliedriges, gege-
 benenfalls benzanelliertes Alkandiyl stehen, wobei gegebenenfalls eine
 35 oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch O und/oder S ersetzt
 sind und als Substituenten infrage kommen: C_1 - C_4 -Alkyl, jeweils

gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl oder eine anellierte Benzogruppe, wobei jeweils als Substituenten die im Zusammenhang mit der Definition von R^2 für Phenyl genannten Substituenten infrage kommen,

- 5 R^3 für Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy steht,
- R^4 für Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy oder C_1 - C_4 -Halogenalkylthio steht und
- n für eine Zahl 0, 1, 2, 3 oder 4 steht.

10 3. Aryl-5-methylen-oxazol-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

R^1 für C_1 - C_4 -Alkyl oder für Phenyl steht, das gegebenenfalls einfach bis
fünffach, gleich oder verschieden substituiert ist durch
F, Cl, Br, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Alkylthio, einfach bis
fünffach, gleich oder verschieden durch F und/oder Cl substituiertes C_1 -
15 C_2 -Alkyl, einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch F
und/oder Cl substituiertes C_1 - C_4 -Alkoxy, SCF_3 oder $SCHF_2$,

R^2 für C_1 - C_4 -Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach,
gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, Benzyl, Pheneth-1-yl,
Pheneth-2-yl, Phenoxyethyl, Phenylthiomethyl, Phenoxyeth-1-yl,
20 Phenoxyeth-2-yl oder Stryryl, steht

wobei jeweils als Phenylsubstituenten genannt seien

F, Cl, Br,

C_1 - C_{18} -Alkyl,

C_1 - C_6 -Alkoxy- C_1 - C_8 -alkyl,

25 einfach bis sechsfach, gleich oder verschieden durch F und/oder Cl
substituiertes C_1 - C_8 -Alkoxy,

einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch F und/oder Cl
substituiertes C_1 - C_2 -Alkyl,

C_1 - C_{18} -Alkoxy und $-(OC_2H_4)_{1-3}-O-C_1-C_6$ -alkyl,

C₁-C₁₂-Alkylthio,
 einfach bis sechsfach, gleich oder verschieden durch F und/oder Cl
 substituiertes C₁-C₈-Alkylthio,
 3,4-Difluormethylendioxo,
 3,4-Tetrafluorethyldioxo,
 gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Fluor und/oder
 Chlor substituiertes Benzyliminooxymethyl,
 jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Cyclohexyl
 oder Phenyl substituiertes Cyclohexyl und Cyclohexyloxy;
 gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch F,
 Cl oder CF₃ substituiertes Pyridyloxy;
 jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden
 durch
 C₁-C₁₂-Alkyl, F, Cl, Br, CF₃, C₁-C₄-Alkoxy, einfach bis sechsfach,
 gleich oder verschieden durch F und/oder Cl substituiertes C₁-C₄-
 Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-ethylenoxy, C₁-C₄-
 Alkylthio, einfach bis sechsfach, gleich oder verschieden durch F
 und/oder Cl substituiertes C₁-C₄-Alkylthio
 substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Phenylthio, Benzyloxy und
 Benzylthio oder

R¹ und R² gemeinsam für zweifach verknüpftes, gegebenenfalls einfach bis
 vierfach, gleich oder verschieden substituiertes 2- bis 6-gliedriges, ge-
 gebenenfalls benzanelliertes Alkandiyl stehen, wobei gegebenenfalls
 eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O und/oder S
 ersetzt sind und als Substituenten infrage kommen: C₁-C₄-Alkyl und
 jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden
 substituiertes Phenyl oder eine anellierte Benzogruppe, wobei jeweils
 als Substituenten die im Zusammenhang mit der Definition von R² für
 Phenyl genannten Substituenten infrage kommen,

R³ für Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy steht,

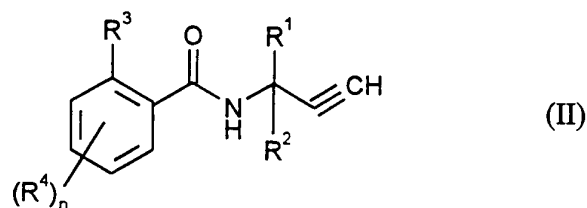
R⁴ für Fluor, Chlor, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Alkylthio,
 einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor und oder
 Chlor substituiertes C₁-C₃-Alkyl, einfach bis fünffach, gleich oder

- 36 -

verschieden durch Fluor und/oder Chlor substituiertes C_1 - C_4 -Alkoxy, SCF_3 und $SCHF_2$ steht und

n für eine Zahl 0, 1, 2, 3 oder 4 steht.

4. Verfahren zur Herstellung von Aryl-5-methylen-oxazol-Derivaten der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte Benzamide der Formel (II)

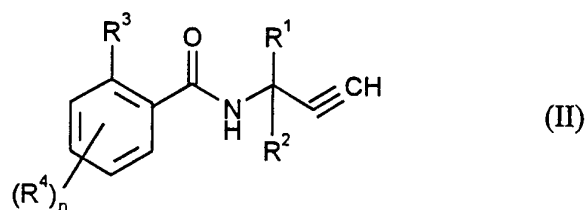


in welcher

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und n die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

- gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base cyclisiert.

5. Benzamide der Formel (II)



in welcher

- R^1 für Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl steht;
- R^2 für Alkyl oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Phenylalkenyl, Phenoxyalkyl und Phenylthioalkyl steht; oder

- 37 -

R^1 und R^2 gemeinsam für zweifach verknüpftes, gegebenenfalls substituiertes oder anelliertes Alkandiyl stehen, wobei gegebenenfalls eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch O und/oder S ersetzt sind; und

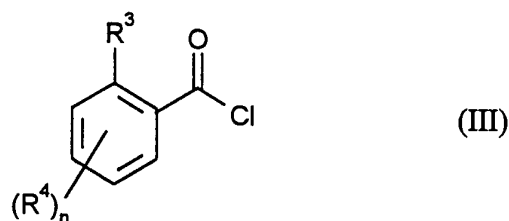
5 R^3 für Halogen, Alkyl oder Alkoxy steht;

R^4 für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Halogenalkylthio steht und

n für eine Zahl 0, 1, 2, 3 oder 4 steht,

10 mit Ausnahme der Verbindungen, in welchen R^1 und R^2 gleichzeitig für Methyl stehen.

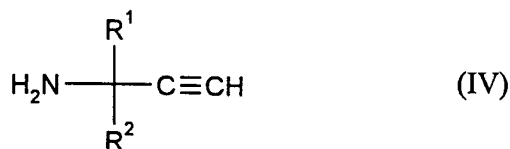
6. Verfahren zur Herstellung der Benzamide der Formel (II), gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Benzoylchloride der Formel (III)



in welcher

15 R^3 , R^4 und n die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Propargylaminen der Formel (IV)



in welcher

R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umgesetzt.

- 5 7. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Aryl-5-methylen-oxazol-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1.
- 10 8. Verfahren zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein Aryl-5-methylen-oxazol-Derivat der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf tierische Schädlinge und ihren Lebensraum einwirken läßt.
9. Verwendung von Aryl-5-methylen-oxazol-Derivaten der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen.
- 15 10. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Aryl-5-methylen-oxazol-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No.

PCT/EP 95/00019

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07D263/32 C07D263/52 C07C233/65

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D A01N C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,3 745 168 (ROHM AND HAAS) 10 July 1973 cited in the application see column 3 - column 4 ---	1,5
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 74, no. 21, 24 May 1971, Columbus, Ohio, US; abstract no. 110686p, YIH, R.; SWITHENBANK, C. 'Identification of metabolites of N-(1,1-dimethyl-propynyl) -3,5-dichlorobenzamide in soil and alfalfa' page 299 ; cited in the application see abstract & J. AGR. FOOD CHEM., vol.19, no.2, 1971 pages 319 - 324 --- -/--	1,5

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 March 1995

Date of mailing of the international search report

27. 04. 95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lauro, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: 1 Application No
PCT/EP 95/00019

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 553 623 (SUMITOMO) 4 August 1993 see page 1, line 48 - line 51; claim 1 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat'l Application No

PCT/EP 95/00019

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3745168	10-07-73	NONE	
EP-A-0553623	04-08-93	AU-A- 3049192	29-07-93
		JP-A- 5271206	19-10-93

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07D263/32 C07D263/52 C07C233/65

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07D A01N C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,3 745 168 (ROHM AND HAAS) 10. Juli 1973 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 3 - Spalte 4 ---	1,5
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 74, no. 21, 24. Mai 1971, Columbus, Ohio, US; abstract no. 110686p, YIH, R.; SWITHENBANK, C. 'Identification of metabolites of N-(1,1-dimethyl-propynyl))-3,5-dichlorobenzamide in soil and alfalfa' Seite 299 ; in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung & J. AGR. FOOD CHEM., Bd.19, Nr.2, 1971 Seiten 319 - 324 --- -/--	1,5

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. März 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27. 04. 95

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lauro, P

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
2 A	EP,A,0 553 623 (SUMITOMO) 4. August 1993 siehe Seite 1, Zeile 48 - Zeile 51; Anspruch 1 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/00019

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-3745168	10-07-73	KEINE	
EP-A-0553623	04-08-93	AU-A- 3049192	29-07-93
		JP-A- 5271206	19-10-93