



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 244 907 A5

4(51) A 01 N 37/22
A 01 N 29/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP A 01 N / 288 742 1	(22)	03.04.86	(44)	22.04.87
(31)	720,232	(32)	05.04.85	(33)	US

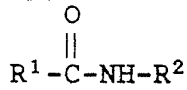
(71)	siehe (73)
(72)	Chio, Hang, US
(73)	Eli Lilly and Company, Lilly Corporate Center, Indianapolis, Indiana, 46285, US

(54) Insektizide Formulierung zur Bekämpfung von Arten der Spezies *Diabrotica*

(57) Die Erfindung bezieht sich auf eine insektizide Formulierung zur Bekämpfung von Larven der Spezies *Diabrotica*, die als Wirkstoff ein fluoriertes Cyclopentyl- oder Cyclohexylcarboxanilid, dessen Anilidteil durch 2-Brom-4-nitrophenyl, 2-Chlor-4-nitrophenyl, 2-Iod-4-nitrophenyl, 2-Cyano-4-chlorphenyl, 2,5-Dichlor-4-nitrophenyl, 2-Methyl-4-nitro-5-chlorphenyl, 2,3,4,5-Tetrachlorphenyl oder Pentafluorphenyl substituiert ist, oder ein Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalz hiervon enthält. Ein besonders bevorzugter Wirkstoff ist 2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid.

Patantansprüche:

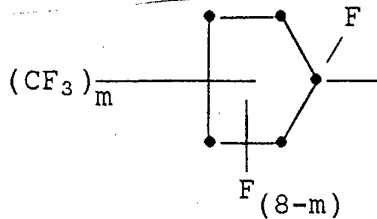
1. Insektizide Formulierung zur Hemmung der Larven von Diabrotica, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie 0,05 bis 95,0 Gew.-% eines fluorierten Cycloalkancarboxanilids der Formel (I)



(I)

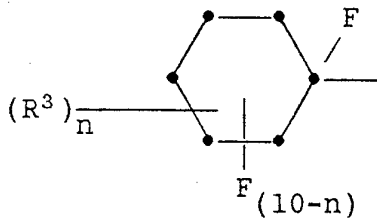
worin R¹ folgende Bedeutungen hat:

(1) Fluorocyclopentyl der Formel



oder

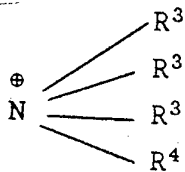
(2) Fluorocyclohexyl der Formel



worin m für 0, 1 oder 2 steht, n für 0 oder 1 steht, R³ Trifluormethyl oder Trifluormethoxy ist und R² folgende Bedeutungen hat:

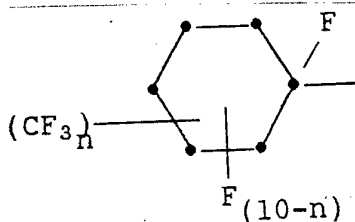
- (1) 2-Brom-4-nitrophenyl,
- (2) 2-Chlor-4-nitrophenyl,
- (3) 2-Iod-4-nitrophenyl,
- (4) 2-Cyano-4-chlorphenyl,
- (5) 2,5-Dichlor-4-nitrophenyl,
- (6) 2-Methyl-4-nitro-5-chlorphenyl,
- (7) 2,3,4,5-Tetrachlorphenyl oder
- (8) Pentafluorphenyl,

oder eines Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalzes einer der obigen Verbindungen, wobei Ammonium die folgende Formel hat



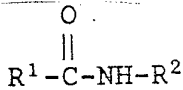
worin R³ jeweils unabhängig Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Benzyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl oder 3-Hydroxypropyl ist und R⁴ für Wasserstoff oder R³ steht, die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in allen Gruppen R³ und R⁴ von 12 bis 60 reicht, mit der Ausnahme, daß, falls eine oder mehrere der Gruppen R³ oder R⁴ für 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl oder 3-Hydroxypropyl stehen, die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in allen Gruppen R³ und R⁴ 6 bis 60 ausmacht, als Wirkstoff in Kombination mit wenigstens einem landwirtschaftlich annehmbaren Träger oder Verdünnungsmittel enthält.

2. Formulierung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Wirkstoff ein fluoriertes Cycloalkancarboxanilid der Formel (I) enthält, worin R¹ für



steht, wobei n für 0 oder 1 steht, und R² wie in Anspruch 1 definiert ist, mit der Maßgabe, daß R² nicht 2-Methyl-4-nitro-5-chlorphenyl sein darf.

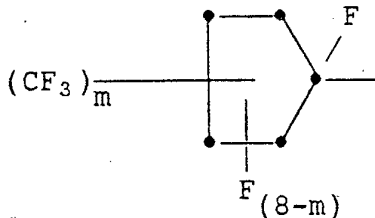
3. Formulierung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Wirkstoff 2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4-5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid oder ein Salz hiervon der oben definierten Art ist.
4. Formulierung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Wirkstoff 2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4-5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Hexadecyltrimethylammoniumsalz ist.
5. Formulierung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Wirkstoff 2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4-5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Octadecyltrimethylammoniumsalz ist.
6. Formulierung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Wirkstoff 2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4-5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Tributylammoniumsalz ist.
7. Formulierung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Wirkstoff 2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4-5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Dimethylbis-(C₁₀-C₁₈)ammoniumsalz ist.
8. Verfahren zur Hemmung der Larven von Diabrotica, **dadurch gekennzeichnet**, daß man den Lebensraum solcher Larven mit einer wirksamen Menge eines Wirkstoffs behandelt, der eine Verbindung der Formel (I)



(I)

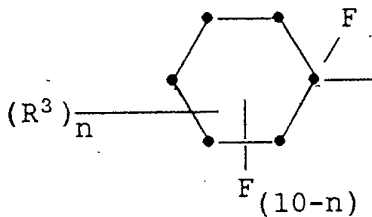
worin R¹ folgende Bedeutungen hat:

(1) Fluorocyclopentyl der Formel



oder

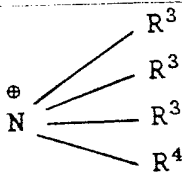
(2) Fluorocyclohexyl der Formel



worin m für 0, 1 oder 2 steht, n für 0 oder 1 steht, R³ Trifluormethyl oder Trifluormethoxy ist und R² folgende Bedeutungen hat:

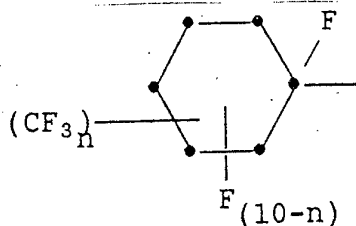
- (1) 2-Brom-4-nitrophenyl,
- (2) 2-Chlor-4-nitrophenyl,
- (3) 2-Iod-4-nitrophenyl,
- (4) 2-Cyano-4-chlorphenyl,
- (5) 2,5-Dichlor-4-nitrophenyl,
- (6) 2-Methyl-4-nitro-5-chlorphenyl,
- (7) 2,3,4,5-Tetrachlorphenyl oder
- (8) Pentafluorphenyl,

oder ein Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalz einer der obigen Verbindungen, wobei Ammonium die folgende Formel hat



worin R^3 jeweils unabhängig Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Benzyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl oder 3-Hydroxypropyl ist und R^4 für Wasserstoff oder R^3 steht, die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in allen Gruppen R^3 und R^4 von 12 bis 60 reicht, mit der Ausnahme, daß, falls eine oder mehrere der Gruppen R^3 oder R^4 für 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl oder 3-Hydroxypropyl stehen, die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in allen Gruppen R^3 und R^4 6 bis 60 ausmacht, ist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel (I) verwendet, worin R^1 für



steht, wobei n für 0 oder 1 steht, und

R^2 wie in Anspruch 8 definiert ist, mit der Maßgabe, daß R^2 nicht 2,5-Dichlor-4-nitrophenyl sein darf.

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Wirkstoff 2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid oder ein Salz hiervon der oben definierten Art verwendet.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Zur Gattung Diabrotica, Ordnung Coleoptera, Familie Chrysomelidae, gehören zahlreiche Insektenarten, die starke Pflanzenschädlinge sind. Die erwachsenen Insekten der Spezies Diabrotica fressen das Blattwerk und die Pollen von Pflanzen, wie das Blattwerk und die Pollen von Gurken und anderen Kürbisarten, und einige Vertreter der Spezies der Diabrotica werden daher gewöhnlich als Gurkenkäfer bezeichnet. Andererseits leben die Larven der Spezies der Diabrotica im Boden und fressen die Wurzeln von Pflanzen, hauptsächlich von Mais und in gewissem Ausmaß auch von anderen Nutzpflanzen. Viele Arten an Diabrotica werden daher gewöhnlich auch als Maiswurzelwürmer bezeichnet.

Es gibt zahlreiche Spezies an Diabrotica, und hierzu gehören beispielsweise die folgenden:

Diabrotica virgifera virgifera Lectonte, Westlicher Maiswurzelwurm

Diabrotica langiocornis barberi Smith & Lawrence, Nörderlicher Maiswurzelwurm

Diabrotica undecimpunctata howardi Barber, Südlicher Maiswurzelwurm

Diabrotica balteata Leconte, Gestreifter Gurkenkäfer

Diabrotica undecimpunctata undecimpunctata Mannerheim, Westlicher gefleckter Gurkenkäfer

Diabrotica virgifera zea Kryan & Smith, Mexikanischer Maiswurzelwurm

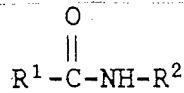
Sie teilen alle eine gemeinsame Lebensgeschichte, da ihre Larven im Boden leben und die Wurzeln von Mais und gelegentlich auch die Wurzeln von Kürbissen, Erdnüssen und anderen Nutzpflanzen fressen.

Einige Larven der Gattung Diabrotica sind dort starke Bodenschädlinge, wo Mais Jahr für Jahr angebaut wird. Die Larven von Diabrotica ernähren sich von den Maiswurzeln, was zu einer starken Ertragserniedrigung bei den hiervon infizierten Feldern führt, und zwar hauptsächlich infolge der Behinderung dieser Larven und auch deshalb, weil die Pflanzen dadurch ihrer Nahrung beraubt werden.

Es ist bekannt, daß die Bekämpfung von Diabroticalarven ein bei der Schädlingsbekämpfung einzigartiges Problem ist, und daß sich der Großteil der gewöhnlichen insektizid wirksamen Verbindungen hierfür nicht besonders eignet. Hierzu wird beispielsweise auf US-PS 4005558, US-PS 4439430 und US-PS 4481216 hingewiesen. Infolge der Stärke des Problems wurde eine Anzahl an Produkten speziell für die Bekämpfung von Diabroticalarven entwickelt. Alle Verbindungen, die derzeit für die Bekämpfung von Diabroticalarven registriert sind, sind jedoch Phosphate oder Carbamate, die ein ähnliches Wirkungsmuster aufweisen. Häufig wird berichtet, daß diese Verbindungen nicht über die gewünschte Leistung verfügen. In den entsprechenden Berichten hierfür ist die Rede von einer mikrobiellen Zersetzung, einem Mangel an ausreichender Restaktivität, wenn Nutzpflanzen früh gesät werden, und einer Insektenresistenz.

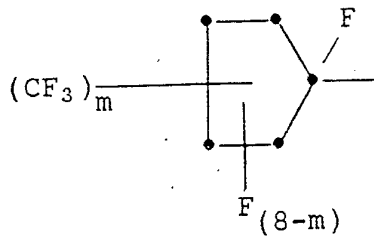
Die Verbindungen, die bei den vorliegenden Verfahren zur Bekämpfung von Diabroticalarven verwendet werden, sind Teil einer größeren Reihe an Verbindungen, die über eine allgemeine insektizide Wirksamkeit verfügen. Die vorliegende Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß bestimmte Vertreter dieser Reihe eine herausragende Wirksamkeit für die Bekämpfung von Larven von Diabroticaarten aufweisen. Diese Verbindungen haben ferner eine gute Restwirksamkeit, sind weder Carbamate noch Phosphate und stellen vor allem dort eine neuen Klasse an Chemikalien dar, wo es bei den herkömmlichen Insektiziden Probleme infolge eines mikrobiellen Abbaus und einer Resistenzbildung gibt. Durch die vorliegende Erfindung wird daher ein beachtlicher neuer Weg zur Bekämpfung von Diabroticalarven eröffnet.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hemmung der Larven von Diabrotica, das darin besteht, daß man den Lebensraum der Larven mit einer wirksamen Menge eines fluorierten Cycloalkancarboxanilids der folgenden Formel (I)



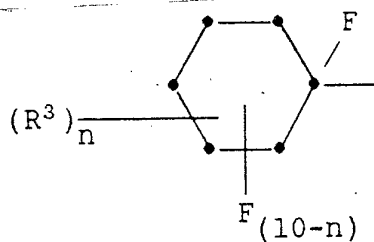
worin R¹ folgende Bedeutungen hat:

(1) Fluorocyclopentyl der Formel



oder

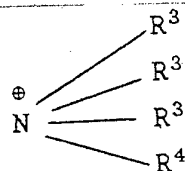
(2) Fluorocyclohexyl der Formel



worin m für 0, 1 oder 2 steht, n für 0 oder 1 steht, R³ Trifluormethyl oder Trifluormethoxy ist und R² folgende Bedeutungen hat:

- (1) 2-Brom-4-nitrophenyl,
- (2) 2-Chlor-4-nitrophenyl,
- (3) 2-Iod-4-nitrophenyl,
- (4) 2-Cyano-4-chlorphenyl,
- (5) 2,5-Dichlor-4-nitrophenyl,
- (6) 2-Methyl-4-nitro-5-chlorphenyl,
- (7) 2,3,4,5-Tetrachlorphenyl oder
- (8) Pentafluorphenyl

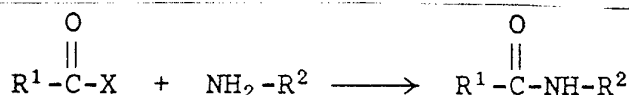
oder eines Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalzes einer der obigen Verbindungen, wobei Ammonium die folgende Formel hat



worin R³ jeweils unabhängig Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Benzyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl oder 3-Hydroxypropyl ist und R⁴ für Wasserstoff oder R³ steht, die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in allen Gruppen R³ und R⁴ von 12 bis 60 reicht, mit der Ausnahme, daß, falls eine oder mehrere der Gruppen R³ oder R⁴ für 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl oder 3-Hydroxypropyl stehen, die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in allen Gruppen R³ und R⁴ dann 6 bis 60 ausmacht.

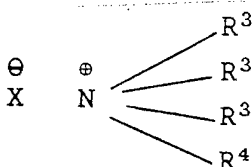
Die Erfindung bezieht sich auch auf insektizide Formulierungen zur Bekämpfung der Larven von Diabrotica, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie 0,05 bis 95,0 Gew.-% eines fluorierten Cycloalkancarboxanilids der Formel (I) als Wirkstoff in Kombination mit wenigstens einem landwirtschaftlich annehmbaren Träger oder Verdünnungsmittel enthalten.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen werden nach herkömmlichen Methoden hergestellt, indem man ein Cycloalkancarboxylhalogenid mit einem geeigneten Anilin umsetzt.

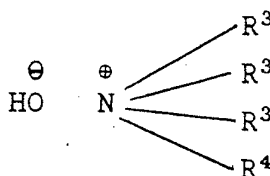


Die Umsetzung wird in einem Lösungsmittel, wie Diethylether, Tetrahydrofuran oder einem halogenierten Kohlenwasserstoff, bei Temperaturen von 10 bis 110°C, vorzugsweise 20 bis 70°C, unter Anwendung äquimolarer Mengen der Reaktanten und eines Halogenwasserstoffakzeptors durchgeführt.

Die Salze der obigen Verbindungen werden ebenfalls nach herkömmlichen Verfahren hergestellt. Zur Herstellung der Natrium- und Kaliumsalze setzt man die Stammverbindung mit Natrium- oder Kaliumhydroxid um. Diese Salze lassen sich durch Umsetzung mit einem geeigneten Ammoniumhalogenid der Formel



in die Ammoniumsalze überführen. Statt dessen kann man die Stammverbindungen auch mit einem geeigneten Ammoniumhydroxid der Formel



umsetzen.

Die Synthese der Carboxanilide, die bei den Verfahren der vorliegenden Erfindung angewandt werden, wird durch die folgenden Beispiele beschrieben.

Beispiel 1

2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid

Man gibt 1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-Undecafluorocyclohexancarbonylfluorid mit einer Reinheit von etwa 60% (10,9g; 0,02 Mol) und Triethylamin (2g; 0,02 Mol) in 25 ml Diethylether. Bei Umgebungstemperatur von etwa 25°C gibt man dann tropfenweise 2-Brom-4-nitroanilin (11,35g; 0,02 Mol) in 75 ml Diethylether zu. Das Reaktionsgemisch wird dann 1,5 Stunden gerührt. Hieraus läßt sich im Dünnschichtchromatogramm kein restliches Anilinausgangsmaterial mehr feststellen. Das Reaktionsgemisch wird dreimal mit Wasser und einmal mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung gewaschen und dann getrocknet. Hierauf wird das Lösungsmittel durch Verdampfung entfernt. Der erhaltene Rückstand wird einer Hochleistungsflüssigkeitschromatographie unter Verwendung von Siliciumdioxidgel und Arbeiten mit einem 1:5-Gemisch aus Ethylacetat und Hexan unterzogen, wodurch man zu 14,5g Produkt gelangt, das okkludiertes Lösungsmittel enthält. Durch Umkristallisation aus Hexan und Lufttrocknung erhält man 5,0g (Ausbeute 48%) gereinigtes Produkt, das bei 98 bis 101°C schmilzt. Aus der Mutterlauge erhält man ein weiteres Gramm Produkt, so daß die Gesamtausbeute 57% beträgt.

Analyse für $C_{13}H_4BrF_{11}N_2O_3$:

Berechnet: C 29,74; H 0,77; N 5,34;

Gefunden: C 30,14; H 0,91; N 5,81.

Beispiel 2

2'-Chlor-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid

Schmelzpunkt 90 bis 93°C.

Beispiel 3

2'-Iod-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid

Schmelzpunkt 125 bis 127°C.

Beispiel 4

2'-Cyano-4'-chlor-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid

Schmelzpunkt 122 bis 124°C.

Beispiel 5

2',5'-Dichlor-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid

Schmelzpunkt 99 bis 100°C.

Beispiel 6

2',3',4',5'-Tetrachlor-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid

Schmelzpunkt 130°C.

Beispiel 7

2',3',4',5',6',1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-Hexandecafluorocyclohexancarboxanilid

Schmelzpunkt 135°C.

Beispiel 8

2'-Brom-4'-nitro-4-(trifluormethyl)-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid

Schmelzpunkt 102 bis 104°C.

Beispiel 9

50:50-Gemisch aus 2'-Brom-4'-nitro-2-(trifluormethyl)-1,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid und 2'-Brom-4'-nitro-x,x-bis(trifluormethyl)-x,x,x,x,x,x-heptafluorocyclopentancarboxanilid

Schmelzpunkt 66 bis 80°C.

Beispiel 10

2'-Brom-4'-nitro-3-(trifluormethyl)-1,2,2,3,4,4,5,5,6,6-decafluorocyclohexancarboxanilid

In einem Teflongefäß, das mit einem Kühler aus rostfreiem Stahl ausgerüstet ist, der auf -40 bis -50°C gehalten wird, unterzieht man etwa 130 ml eines handelsüblichen wasserfreien Fluorwasserstoffs einer Vorelektrolyse zur Entfernung der letzten Wasserspuren. Hierzu wird eine Elektrodenanordnung mit einer Größe von etwa 33 cm³ verwendet, die aus alternierenden Platten aus Nickel und Kohlestahl besteht und die man unter einer Stickstoffatmosphäre auf einer maximalen Stromdichte von etwa 20 mA/cm² und bei oder unter einer Zellspannung von 5,2 Volt im Vergleich zu einer Kupferbezugselektrode hält. Man gibt 4,2 g (0,02 Mol) destilliertes m-(Trifluormethyl)-benzoylchlorid zu und schickt Strom in einer Menge von 5,6 A/h (75% der Theorie) durch. Das Reaktionsgemisch wird dreimal mit je 20 ml CFC₁₃ extrahiert, und die Extrakte werden zu 3,2 g 2-Brom-4-nitroanilin (0,015 Mol) und 2,5 g (0,025 Mol) Triethylamin in 25 ml Methylenchlorid gegeben. Die organische Schicht wird mit verdünnter Salzsäure gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und über Siliziumdioxidgel unter Verwendung von Toluol chromatographiert, wodurch man 2'-Brom-4'-nitro-3-(trifluormethyl)-1,2,2,3,4,4,5,5,6,6-decafluorocyclohexancarboxanilid mit einem Schmelzpunkt von 55 bis 60°C in einer Ausbeute von 35% aus dem Säurechlorid erhält. Nach Umkristallisation aus Toluol schmilzt diese Verbindung bei 79 bis 82°C. Das F¹⁹-NMR-Spektrum stimmt mit einem Gemisch aus cis/trans-Isomeren überein.

Analyse für C₁₄H₄BrF₁₃N₂O₃:

Berechnet: C 29,24; H 0,70; N 4,87;

Gefunden: C 29,20; H 0,83; N 5,16;

Gefunden nach Umkristallisation:

C 29,14; H 0,66; N 4,77.

Das gleiche Produkt erhält man in einer Ausbeute von 4%, und zwar wieder um als Gemisch aus cis/trans-Isomeren unter Anwendung von m-Toluoylchlorid bei der obigen Reaktion durch Abtrennung des Säurefluorids vom HF ohne den Vorteil einer Extraktion.

Gefunden: C 29,36; H 0,80; N 4,79.

Beispiel 11

2'-Brom-4'-nitro-4-(trifluormethyl)-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-decafluorocyclohexancarboxanilid

Diese Verbindung wird nach dem gleichen Verfahren wie beim vorhergehenden Beispiel hergestellt. Ihr Schmelzpunkt beträgt 90 bis 92°C, und die Ausbeute macht 20% aus (aus p-(Trifluormethoxy)benzoylchlorid). Nach Umkristallisation aus Toluol schmilzt das Produkt bei 101 bis 104°C.

Analyse für C₁₄H₄BrF₁₃N₂O₃:

Berechnet: C 28,45; H 0,68; N 4,74;

Gefunden: C 28,64; H 0,69; N 4,47;

Gefunden nach Umkristallisation:

C 28,42; H 0,73; N 4,64.

Beispiel 12

2'-Methyl-4'-nitro-5'-chlor-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid

Schmelzpunkt 154 bis 156°C.

Beispiel 13

Gemisch aus 2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid und 2'-Brom-4'-nitro-x-(trifluormethyl)-x,x,x,x,x,x,x,x-octafluorocyclopentancarboxanilid

2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid wird ausgehend von 1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-

Undecafluorocyclohexancarboxonylfluorid und 2-Brom-4-nitroanilin hergestellt und aus Toluol umkristallisiert. Die

Toluolmutterlauge wird auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens eingedampft. Das auskristallisierte Produkt wird

abgetrennt. Man chromatographiert die Toluolmutterlauge auf Siliciumdioxidgel mit Toluol und kristallisiert dann aus Toluol

um, wodurch man die gewünschte Verbindung mit einem Schmelzpunkt von 85 bis 92°C in einer Ausbeute von 19% erhält.

Analyse für C₁₃H₄BrF₁₁N₂O₃:

Berechnet: C 29,74; H 0,77; N 5,34;

Gefunden: C 29,67; H 0,60; N 5,48.

Das F¹⁹-NMR-Spektrum zeigt, daß das Produkt aus etwa 66% 2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-

undecafluorocyclohexancarboxanilid und etwa 33% 2'-Brom-4'-nitro-x-(trifluormethyl)-x,x,x,x,x,x,x,x-

octafluorocyclopentancarboxanilid besteht.

Die Synthese von Salzen der vorliegenden Carboxanilide wird durch die folgenden zwei Beispiele erläutert.

Beispiel 14

2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Natriumsalz

Man vereinigt 2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid (2,6 g; 0,005 Mol) und Natriumhydroxid

(0,2 g; 0,005 Mol) in 50 ml Aceton bei Raumtemperatur von etwa 25°C. Sodann entfernt man alle flüchtigen Bestandteile und

Wasser durch Verdampfung. Der feste Rückstand wird in einem heißen Gemisch aus Toluol und Ethylacetat gelöst. Das Produkt

kristallisiert nicht, sondern bildet Klumpen. Diese werden abgetrennt und unter Vakuum getrocknet. Hierdurch erhält man 2,1 g

(Ausbeute 77%) Produkt mit einem Schmelzpunkt von 200°C unter Zersetzung.

Analyse für $C_{13}H_3BrF_{11}N_2O_3Na$:

Berechnet: C 28,54; H 0,55; N 5,12;

Gefunden: C 28,84; H 1,10; N 4,90.

Beispiel 15

2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Tetraethylammoniumsalz

Man löst 2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid (2,6 g; 0,005 Mol) in 25 ml Aceton und gibt auf einmal 2n Natriumhydroxid (0,2 g; 0,005 Mol) zu. Sodann gibt man Tetraethylammoniumbromid (1,1 g; 0,005 Mol) zu und rührt das Reaktionsgemisch solange, bis es eine einzige Phase darstellt. Man gießt das Reaktionsgemisch in ein Gemisch aus Eis und Wasser, extrahiert mit einem Gemisch aus Methylenchlorid und Kochsalzlösung, trocknet über Magnesiumsulfat und dampft ein. Das H-NMR-Spektrum zeigt ein Gemisch aus dem gewünschten Salz und der Stammverbindung. Man löst den Rückstand daher in Aceton, behandelt erneut mit Natriumhydroxid und Tetraethylammoniumbromid und arbeitet wie oben beschrieben auf, wodurch man 1,5 g (Ausbeute 46%) 2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Tetraethylammoniumsalz als Öl erhält.

In analoger Weise wie oben werden auch die folgenden weiteren Beispiele von Salzen, die erfindungsgemäß verwendet werden können, hergestellt.

Beispiel 16

2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Tetra-n-propylammoniumsalz

Schmelzpunkt 86 bis 87°C.

Beispiel 17

2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Tetra-n-butylammoniumsalz

Schmelzpunkt 94 bis 97°C.

Beispiel 18

2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Tetra-n-pentylammoniumsalz

Schmelzpunkt 80 bis 81°C.

Beispiel 19

2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Tetra-n-hexylammoniumsalz

Öl.

Beispiel 20

2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Tetra-n-heptylammoniumsalz

Öl.

Beispiel 21

2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Methyltri-n-butylammoniumsalz

Schmelzpunkt 129 bis 130°C.

Beispiel 22

2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Benzyltriethylammoniumsalz

Schmelzpunkt 77 bis 82°C.

Beispiel 23

2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Benzyltri-n-butylammoniumsalz

Öl.

Beispiel 24

2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Methyltri-n-octylammoniumsalz

Öl.

Beispiel 25

2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Methyltris(C_8-C_{10})ammoniumsalz

Öl.

Beispiel 26

2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Hexadecyltrimethylammoniumsalz

Schmelzpunkt 53 bis 55°C.

Beispiel 27

2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Octadecyltrimethylammoniumsalz

Schmelzpunkt 48 bis 53°C.

Beispiel 28

2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Dimethylbis($C_{10}-C_{18}$)ammoniumsalz

Öl.

Beispiel 29

2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Dimethylbis(C₁₄-C₁₈)ammoniumsalz
Öl.

Beispiel 30

2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Tri-n-butylammoniumsalz
Schmelzpunkt 74 bis 77°C.

Beispiel 31

2'-Chlor-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Tetra-n-propylammoniumsalz
Schmelzpunkt 65 bis 69°C.

Beispiel 32

2'-Chlor-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Tetra-n-butylammoniumsalz
Schmelzpunkt 107 bis 109°C.

Beispiel 33

2'-Chlor-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Tetra-n-pentylammoniumsalz
Schmelzpunkt 68 bis 70°C.

Beispiel 34

2'-Chlor-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexanilid-Tetra-n-hexylammoniumsalz
Öl.

Beispiel 35

2'-Chlor-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Tetra-n-heptylammoniumsalz
Öl.

Beispiel 36

2'-Chlor-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Hexadecyltrimethylammoniumsalz
Schmelzpunkt 58 bis 60°C.

Beispiel 37

2'-Chlor-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Octadecyltrimethylammoniumsalz
Schmelzpunkt 57 bis 59°C.

Beispiel 38

2'-Chlor-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Methyltris(C₈-C₁₀)ammoniumsalz
Öl.

Beispiel 39

2'-Chlor-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Methyltri-n-octylammoniumsalz
Öl.

Beispiel 40

2'-Cyano-4'-chlor-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Hexadecyltrimethylammoniumsalz
Schmelzpunkt 100 bis 102°C.

Beispiel 41

2',5'-Dichlor-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexanilid-Tetra-n-propylammoniumsalz
Schmelzpunkt 124 bis 125°C.

Beispiel 42

2'-Methyl-4'-nitro-5'-chlor-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Tetra-n-propylammoniumsalz
Öl.

Beispiel 43

2'-Methyl-4'-nitro-5'-chlor-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Hexadecyltrimethylammoniumsalz
Schmelzpunkt 75 bis 77°C.

Beispiel 44

2',3',4',5'-Tetrachlor-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Octadecyltrimethylammoniumsalz
Schmelzpunkt 65 bis 68°C.

Beispiel 45

2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid
Diese Verbindung, mit der sich auch das Beispiel 1 befaßt, wird nach einem anderen Verfahren unter Verwendung von p-Nitroanilin als Ausgangsmaterial hergestellt. Hierzu versetzt man einen 100 ml fassenden Rundhalskolben, der mit Rückflußkühler, Rührer, Thermometer und Tropftrichter versehen ist, mit 37 ml Methylenchlorid und 11,86 g Pyridin. Man hält den Kolbeninhalt mit einem Wasserbad auf unter 40°C, gibt während 3 bis 5 Minuten 25,17 g Brom zu und rührt die Lösung 30 Minuten bis 25°C.

Ein getrennter, 250 ml fassender Kolben, der mit Tropftrichter, Kühler, Thermometer und mechanischem Rührer ausgerüstet ist, wird mit 50 ml Methylenchlorid und 20,72 g p-Nitroanilin versetzt. Man hält die Temperatur mit einem Wasserbad auf unter 30°C und versetzt die Aufschlämmung von p-Nitroanilin in Methylenchlorid während 10 Minuten tropfenweise mit der oben hergestellten Methylenchloridlösung von Pyridin und Brom. Zur Übertragung der Lösung von Pyridin und Brom verwendet man 20 ml weiteres Methylenchlorid. Das Reaktionsgemisch wird 30 Minuten bei 25°C gerührt.

Das Reaktionsgemisch wird dann in einem Eisbad auf 0°C bis 5°C gekühlt und auf einmal mit 15,18 g Triethylamin versetzt. Unter Aufrechterhaltung einer Temperatur von unter 20°C gibt man dann tropfenweise während 15 Minuten 82,03 g Perfluorocyclohexanocarbonylfluorid zu und rührt das Reaktionsgemisch 30 Minuten bei 5 bis 10°C.

Hierauf wird das Reaktionsgemisch aufgearbeitet. Man gibt zuerst 100 ml wäßrige Essigsäurelösung (100 ml Wasser und 10 ml Essigsäure) zu und durchmischt das Reaktionsgemisch 10 Minuten (pH 4,3). Hierauf werden die Schichten voneinander getrennt. Die wäßrige Schicht wird dreimal mit jeweils 40 ml Methylenchlorid extrahiert. Die Methylenchloridschichten werden vereinigt, mit 110 ml Wasser gewaschen und durch Destillation bis zu einer Blasentemperatur von 80°C zu einem öligen Rückstand eingeeengt. Man gibt 300 ml Methanol zu und destilliert 170 ml Lösungsmittelgemisch ab. Unter Aufrechterhaltung eines Rückflusssiedens gibt man dann möglichst rasch 50 ml Wasser zu.

Der Rückstand wird hierauf langsam unter Durchmischung auf 0°C abgekühlt. Das ausgefallene Produkt wird durch Filtration entfernt, zweimal mit jeweils 60 ml kaltem Gemisch aus Wasser und Methanol (3:1 Volumen/Volumen) gewaschen und getrocknet.

Zu anderen Verbindungen, die bei den vorliegenden Verfahren angewandt werden können, gehören folgende:

- 2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,-nonafluorocyclopentancarboxanilid
- 2'-Chlor-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,-nonafluorocyclopentancarboxanilid
- 2'-Iod-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,-nonafluorocyclopentancarboxanilid
- 2'-Cyano-4'-chlor-1,2,2,3,3,4,4,5,5,-nonafluorocyclopentancarboxanilid
- 2',5'-Dichlor-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,-nonafluorocyclopentancarboxanilid
- 2',3',4',5'-Tetrachlor-1,2,2,3,3,4,4,5,5,-nonafluorocyclopentancarboxanilid
- 2',3',4',5',6',1,2,2,3,3,4,4,5,5-Tetradecafluorocyclopentancarboxanilid
- 2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Tris(2-hydroxyethyl)ammoniumsalz
- 2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Tris(2-hydroxypropyl) ammoniumsalz
- 2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid-Tris(3-hydroxypropyl)ammoniumsalz

Alle obigen Verbindungen weisen zwar eine sehr gute Wirksamkeit gegen Diabroticalarven auf, wobei die Verbindung 2'-Brom-4'-nitro-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-undecafluorocyclohexancarboxanilid jedoch über eine besonders hervorstechende Wirkung als larvizides Mittel von Diabrotica verfügt.

Diese Verbindung kann direkt oder in Form eines ihrer angegebenen Salze angewandt werden. Von den Ammoniumsalzen sind die Salze bevorzugt, die insgesamt nicht mehr als etwa 40 Kohlenstoffatome enthalten.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Hemmung von Diabroticalarven, indem man den Lebensraum der Larven mit einer wirksamen Menge eines vorliegenden Mittels behandelt. Diese Hemmung beruht allgemein auf einer toxischen oder insektiziden Wirkung, wobei sich die Nutzpflanzen jedoch auch durch sublethale Wirkstoffmengen schützen lassen, die zu einer Verweigerung oder Hemmung der Nahrungsaufnahme oder ähnlichem führen.

Die Menge an vorliegendem Wirkstoff, die eine Hemmung von Larven von Diabrotica ergibt, ist nicht kritisch und schwankt in Abhängigkeit von einer Reihe von Faktoren wie der jeweiligen Verbindung oder des Salzes hiervon, dem Ausmaß des Befalls durch Diabrotica, der Art des Bodens, der Frage, ob die Anwendung breitflächig oder streifenförmig erfolgt, und dergleichen. Im allgemeinen lassen sich gute Ergebnisse bei Bodenkonzentrationen von 0,25 bis 10 ppm, und vorzugsweise von 0,25 bis 1 ppm, erzielen. Die vorliegende Erfindung beruht in der Tat in der Erkenntnis, daß die vorliegenden Mittel in so außergewöhnlich niedrigen Konzentrationen eine hervorragende Bekämpfung von Diabroticalarven ergeben.

Bei Feldanwendungen lassen sich gute Ergebnisse bei Breitanwendungsmengen von etwa 0,56 bis 5,6 kg/ha erzielen. Bei Streifenanwendungen, nämlich einer Anwendung auf lediglich einen Bodenstreifen, der die bepflanzte Reihe einschließt, lassen sich gute Ergebnisse bei Anwendungsmengen von etwa 3,4 bis 34 g/305 m Reihe erzielen.

Formulierungen

Die vorliegenden larviziden Mittel gegen Diabrotica können als solche angewandt werden. Sie sind vorzugsweise jedoch zusammen mit einem geeigneten landwirtschaftlich annehmbaren Träger formuliert. Eine solche Formulierung enthält gewöhnlich etwa 0,05, bis 95,0 Gew.-% Wirkstoff. Zu Beispielen für solche Zusammensetzungen gehören Sprühformulierungen, wie benetzbare Pulver, wäßrige Suspensionen und emulgierbare Konzentrate, sowie feste Zusammensetzungen, wie Stäube, Granulate und trockenfließfähige Pellets. Die Verbindungen können auch mit einem Düngemittel zusammen formuliert sein und in solcher Form zur Behandlung des jeweiligen Bodens verwendet werden, wodurch sich sowohl eine Bekämpfung von Diabroticalarven als auch eine Düngung der Nutzpflanzen ergibt.

Sprühformulierungen haben die Form konzentrierter Zusammensetzungen, aus denen sich durch Verdünnung mit Wasser wäßrige Dispersionen oder Emulsionen bilden lassen, die den jeweiligen Wirkstoff in Mengen von etwa 0,05 bis etwa 10 Gew.-%

enthalten. Solche wäßrigen Dispersionen oder Emulsionen werden zur Bekämpfung von Diabroticalarven auf den Boden versprüht. Die konzentrierten Zusammensetzungen können entweder Feststoffe, bei denen es sich gewöhnlich um benetzbare Pulver oder trockenfließfähige Produkte handelt, oder Flüssigkeiten sein, die gewöhnlich emulgierbare Konzentrate und wäßrige Suspensionen darstellen.

Ein typisches benetzbare Pulver umfaßt ein inniges Gemisch aus einem erfindungsgemäßen Wirkstoff, einem inerten Träger und oberflächenaktiven Mitteln. Die Konzentration des Wirkstoffes beträgt gewöhnlich etwa 25 bis etwa 90 Gew.-%. Der inerte Träger wird gewöhnlich ausgewählt aus Attapulgittonen, Montmorillonittonen, Diatomeenerden, Kaoliniten oder gereinigten Silicaten. Wirksame oberflächenaktive Mittel, die etwa 0,5 bis etwa 10 Gew.-% des benetzbaren Pulvers ausmachen, werden aus den kondensierten Naphthalinsulfonaten, den Alkylsulfaten und den Alkylarylethoxylaten ausgewählt. Es können auch Suspendiermittel zugesetzt werden, wie sulfonierte Lignine.

Ein typisches emulgierbares Konzentrat umfaßt etwa 0,012 bis etwa 0,72 kg einer erfindungsgemäßen Verbindung pro Liter Flüssigkeit in Form einer Lösung in einem Gemisch aus organischen Lösungsmitteln und Emulgiermitteln. Das organische Lösungsmittel wird unter Berücksichtigung seines Löslichkeitsverhaltens und seiner Kosten ausgewählt. Zu geeigneten Lösungsmitteln gehören die Aromaten, insbesondere die Xylole und die schweren aromatischen Naphthas. Es können auch hydrophile Colösungsmittel, wie Dimethylformamid, Cyclohexanon und Glycolether, wie 2-Methoxyethanol, mitverwendet werden. Ferner lassen sich auch andere organische Lösungsmittel verwenden, wie terpenische Lösungsmittel und Kerosin, Methylheptylketon und andere hochmolekulare Ketone, Cyclohexylacetat und andere hochmolekulare Ester. Zur Bildung emulgierbarer Konzentrate geeignete Emulgiermittel werden aus den Alkylbenzolsulfonaten, Naphthalinsulfonaten und nichtionischen oberflächenaktiven Mitteln, wie Addukte aus Alkylphenol und Polyoxyethylen, ausgewählt und in ähnlichen prozentualen Mengen wie für benetzbare Pulver angewandt.

Eine wäßrige Suspension oder eine fließfähige Formulierung besteht aus einer feinvermahlenden Suspension des jeweiligen Wirkstoffs in Form einer Dispersion in einem System auf Wasserbasis. Diese Formulierungsart eignet sich vor allem für Verbindungen mit niedriger Wasserlöslichkeit. Die Wirkstoffkonzentration beträgt gewöhnlich etwa 15 bis 60 Gew.-%. Eine typische wäßrige Suspension setzt sich zusammen aus Netz- und Dispergiermitteln, Gefrierschutzmitteln, Verdickungs- oder Körperbildungsmitteln sowie Wasser und Wirkstoff.

Staubformulierungen auf Basis einer erfindungsgemäßen Verbindung enthalten gewöhnlich etwa 0,1 bis etwa 50 Gew.-% der Verbindung. Stäube werden hergestellt durch innige Vermischung und feine Vermahlung des Wirkstoffs mit einem inerten Träger, wie gemahlenem Montmorillonitton, Attapulgitton, Talkum, Vulkangestein, Kaolinton oder sonstigen inerten, relativ dichten und wohlfeilen Substanzen.

Feste granulatartige Zusammensetzungen eignen sich zum Bodenauftrag der erfindungsgemäßen Verbindungen und enthalten den Wirkstoff in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 25 Gew.-%. Granulate bestehen aus einer erfindungsgemäßen Verbindung in Form einer Dispersion auf einem granulatartigen inerten Träger, wie grobgemahlenem Ton mit einer Teilchengröße von etwa 0,1 bis etwa 3 mm. Der Wirkstoff wird auf den Ton am einfachsten dadurch aufgebracht, daß man ihn in einem wohlfeilen Lösungsmittel, wie Aceton, Methylenchlorid, Xylol oder sonstigen Erdöllösungsmitteln, Methoxypropylenglycol, Dimethylformamid und dergleichen, löst und die Verbindung in einem geeigneten Feststoffmischer auf den klassischen Ton anwendet. Sodann entfernt man das Lösungsmittel zweckmäßigerweise durch Verdampfung, wobei eine solche Lösungsmittelentfernung nicht wesentlich ist. Stellt die jeweilige erfindungsgemäße Verbindung ein Öl dar, dann läßt sich diese wahlweise auch mit oder ohne Erhitzung direkt auf Ton versprühen. Sind die vorliegenden Verbindungen Feststoffe, dann kann man diese schmelzen und dann direkt auf Ton versprühen.

Die Verbindungen, die vorliegend als larvizide Mittel gegen Diabrotica angewandt werden, zeigen gelegentlich eine gewisse Phytotoxizität. Um den hierdurch möglichen Einfluß auf die auflaufenden Maissämlinge möglichst gering zu halten und auch die pestizide Wirkung bis zum Zeitpunkt zu verzögern, an dem sich die Diabroticalarven entwickeln, kann es auch bevorzugt sein, daß die granulatartige Formulierung lediglich eine langsame Freisetzung oder eine verzögerte Freisetzung des Wirkstoffs oder beide Effekte zugleich ergeben. Wie sich solche Effekte erzielen lassen, ist dem Fachmann allgemein bekannt.

Die vorliegenden larviziden Mittel gegen Diabrotica werden unabhängig von der jeweiligen Art ihrer Formulierung in üblicher Weise unter Verwendung der hierzu bekannten verschiedenen mechanischen Vorrichtungen auf den Boden angewandt. Dem Wunsch nach einer möglichst geringen Beeinträchtigung des jeweiligen Feldes entsprechend können die vorliegenden Mittel auch in Kombination mit anderen Materialien, wie Düngemitteln, Herbiziden und dergleichen, angewandt werden.

Die vorliegenden Methoden werden durch die folgenden Beispiele erläutert.

Südlicher Maiswurzelwurm — Allgemeine Untersuchung

Man vermischt ein vorgetränktes Maiskorn, 15 g trockene sandige Erde und 2 ml Leitungswasser in einem etwa 30 ml fassenden Kunststoffbehälter. Sodann behandelt man das Gemisch mit 1 ml einer die Versuchsverbindung enthaltenden Formulierung und läßt es anschließend 6 bis 12 Stunden trocknen. Die Konzentration einer jeden Versuchsverbindung im Boden beträgt 12 ppm. In jeden Behälter werden fünf Larven des Südlichen Maiswurzelwurms gegeben, und die Behälter werden dann verschlossen und bei 23°C stehengelassen. 4 Tage nach erfolgter Behandlung ermittelt man die Mortalität. Die dabei erhaltenen Daten gehen aus der folgenden Tabelle I hervor.

Tabelle I

Südllicher Maiswurzelwurm — Allgemeine Untersuchung

Beispiel	Prozentuale Mortalität
1	100
3	100
8	100
10	100
11	100
12	100
18	100
19	100
20	100
21	100
22	100
23	100
24	100
25	100
26	100
27	100
28	100
29	100
30	100
31	100
32	100
33	100
34	100
35	100
36	100
37	100
38	100
39	100
40	100
41	100
42	100
43	80
44	100

Südllicher Maiswurzelwurm — Zweiter Versuch

Bei einem zweiten Versuch werden ausgewählte Verbindungen hinsichtlich ihrer Wirksamkeit gegen den Südllichen Maiswurzelwurm beurteilt (oder im Falle der Verbindungen, die bereits hinsichtlich ihrer Verbindung gegen den Südllichen Maiswurzelwurm gemäß Tabelle I untersucht worden sind erneut beurteilt). Die Versuchsmethode ist gleich wie die oben beschriebene Methode, mit der Ausnahme, daß die Verbindungen bei unterschiedlichen Konzentrationen untersucht werden, pro Behandlung zwei Versuche durchgeführt werden und die Bewertung der Mortalität bei einer unterschiedlichen Anzahl an Tagen nach erfolgter Behandlung durchgeführt wird. Die dabei erhaltenen Ergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

Tabelle II

Südllicher Maiswurzelwurm — Zweiter Versuch

Beispiel	ppm an Verbindung	Prozentuale Bekämpfung	Tage nach der Behandlung
1	1,25	100	4
	0,625	100	4
	0,312	80	4
	0,156	30	4
	10	100	2
	5	100	2
	2,5	100	2
	1,25	100	2
	1,25	100	4
	0,625	100	4
	0,312	80	4
	0,156	30	4
	0,625	80	4
	0,312	0	4

Tabelle II (Fortsetzung)

Beispiel	ppm an Verbindung	Prozentuale Bekämpfung	Tage nach der Behandlung
	0,156	0	4
	10	100	2
	5	100	2
	2,5	100	2
	1,25	100	2
	0,625	100	2
	0,312	100	2
	0,156	80	2
	0,078	30	2
	10	100	2
	5	100	2
	2,5	100	2
	1,25	100	2
	0,625	100	2
	0,312	100	2
	0,156	40	2
	0,078	20	2
1	10	100	2
	5	100	2
	2,5	100	2
	1,25	100	2
	0,625	100	2
	0,312	100	2
	0,156	100	2
	3,0	100	4
	1,5	100	4
	0,75	100	4
	0,38	100	4
2	10	100	4
	5,0	100	4
	2,5	100	4
	1,25	100	4
	1,25	100	4
	0,625	70	4
	0,312	0	4
	0,156	0	4
	5,0	100	4
	2,5	100	4
	1,25	100	4
	0,312	100	4
	0,75	80	3
	0,38	70	3
	0,19	50	3
	0,09	0	3
	0,04	0	3
	0,02	0	3
	3,0	100	4
	1,5	100	4
	0,75	70	4
	0,38	50	4
3	0,75	100	3
	0,38	100	3
	0,19	60	3
	0,09	10	3
4	10	100	5
	5,0	100	4
	2,5	100	4
	1,25	100	4
	5,0	100	4
	2,5	100	4
	1,25	100	4
	0,625	90	4
	0,312	50	4
	0,156	40	4
	0,078	20	4
	6,0	100	4

Tabelle II (Fortsetzung)

Beispiel	ppm an Verbindung	Prozentuale Bekämpfung	Tage nach der Behandlung
	3,0	100	4
	1,5	100	4
	0,75	70	4
	0,75	70	5
	0,38	0	5
	0,19	0	5
5	10	100	4
	5,0	100	4
	2,5	100	4
	1,25	100	4
	0,625	100	4
	0,312	90	4
	2,5	100	4
	1,25	100	4
	0,625	100	4
	0,312	100	4
	0,156	100	4
	0,078	40	4
	0,039	10	4
6	5,0	100	4
	5,0	100	4
	2,5	100	4
	1,25	70	4
	5,0	100	4
	2,5	100	4
	1,25	100	4
	0,625	100	4
	0,312	50	4
	0,156	20	4
	0,75	100	3
	0,38	80	3
	0,19	40	3
	0,09	20	3
	6,0	100	3
	3,0	100	3
7	1,5	100	3
	6,0	100	4
	3,0	100	4
	1,5	100	4
	0,75	100 4	4
7	0,75	100	5
	0,38	20	5
	0,19	0	5
	0,09	0	5
8	12,0	100	4
	0,75	100	3
	0,38	80	3
	0,19	70	3
	0,09	50	3
9	12,0	100	5
	6,0	100	5
	3,0	100	5
	1,5	90	5
	0,75	70	5
	0,38	55	5
10	12,0	100	4
	6,0	100	4
	3,0	100	4
	1,5	100	4
	0,75	100	4
	0,38	60	4
	0,19	0	4
	0,09	0	4
	0,045	0	4
11	12,0	100	4
	6,0	100	4

Tabelle II (Fortsetzung)

Beispiel	ppm an Verbindung	Prozentuale Bekämpfung	Tage nach der Behandlung
	3,0	100	4
	1,5	100	4
	0,75	100	4
	0,38	70	4
	0,19	0	4
	0,09	0	4
	0,045	0	4
12	0,75	80	3
	0,38	30	3
	0,19	0	3
	0,09	0	3
13	10	100	4
	5,0	100	4
	2,5	100	4
	1,25	100	4
	5,0	100	4
	2,5	100	4
	1,25	100	4
	0,625	100	4
	0,312	100	4
	0,156	90	4
	0,078	90	4
	2,5	100	2
	1,25	100	2
	0,625	100	2
	0,312	90	2
	0,156	60	2
	0,078	20	2
	2,5	100	4
	1,25	100	4
	0,625	100	4
	0,312	100	4
	0,156	60	4
	0,078	40	4
14	3,0	100	1
	1,5	100	1
	0,75	80	1
	0,38	20	1
	3,0	100	5
	1,5	100	5
	0,75	80	5
	0,38	80	5
	1,0	53	4
	0,5	0	4
	0,25	0	4
15	6,0	100	4
	3,0	100	4
	1,5	100	4
	1,5	90	2
	0,75	100	2
	0,38	100	2
	0,19	70	2
	1,5	60	3
	0,75	40	3
	0,38	0	3
	0,19	0	3
16	3,0	100	1
	1,5	90	1
	0,75	90	1
	0,38	0	1
	3,0	100	5
	1,5	100	5
	0,75	90	5
	0,38	60	5
17	1,5	100	4
	0,75	100	4

Tabelle II (Fortsetzung)

Beispiel	ppm an Verbindung	Prozentuale Bekämpfung	Tage nach der Behandlung
	0,38	100	4
	0,75	100	3
	0,38	90	3
	0,19	10	3
	0,38	20	3
	0,09	10	3
	0,045	20	3
	1,5	80	3
	0,75	50	3
	0,19	0	3
18	6,0	100	1
	3,0	100	1
	1,5	10	1
	0,75	0	1
	0,38	0	1
	0,19	0	1
	6,0	100	3
	3,0	100	3
	1,5	100	3
	0,75	80	3
	0,38	0	3
	0,19	0	3
19	6,0	100	4
	3,0	100	4
	1,5	20	4
	0,75	0	4
	3,0	100	4
	1,5	90	4
	0,75	70	4
	0,38	30	4
20	6,0	100	4
	3,0	100	4
	1,5	100	4
	1,5	100	2
	0,75	100	2
	0,38	70	2
	0,19	40	2
21	6,0	100	4
	3,0	100	4
	1,5	100	4
	0,75	100	4
	0,38	70	4
	0,19	80	4
	6,0	100	1
	3,0	100	1
	1,5	0	1
	0,75	10	1
	0,38	0	1
	0,19	0	1
	6,0	100	3
	3,0	100	3
	1,5	100	3
	0,75	80	3
	0,38	40	3
	0,19	20	3
	0,75	95	1
	0,38	80	1
	0,19	35	1
	0,09	5	1
21	0,75	100	3
	0,38	85	3
	0,19	40	3
	0,09	10	3
22	3,0	100	1
	1,5	90	1
	0,75	90	1

Tabelle II (Fortsetzung)

Beispiel	ppm an Verbindung	Prozentuale Bekämpfung	Tage nach der Behandlung
	0,38	20	1
	3,0	100	5
	1,5	100	5
	0,75	100	5
	0,38	60	5
23	6,0	100	3
	3,0	100	3
	1,5	100	3
	0,75	60	3
	0,38	40	3
	0,19	20	3
24	1,5	100	3
	0,75	70	3
	0,38	70	3
	0,19	50	3
	0,09	20	3
25	6,0	100	3
	3,0	100	3
	1,5	80	3
	0,75	20	3
	0,38	20	3
	0,19	10	3
26	1,5	100	3
	0,75	100	3
	0,38	100	3
	0,19	100	3
	0,09	70	3
27	1,5	100	3
	0,75	100	3
	0,38	100	3
	0,19	90	3
	0,09	30	3
28	6,0	100	4
	3,0	100	4
	1,5	100	4
	0,75	100	4
	0,38	100	4
	0,19	40	4
	0,09	0	4
29	1,5	100	3
	0,75	100	3
	0,38	100	3
	0,19	70	3
	0,09	50	3
30	6,0	100	3
	3,0	100	3
	1,5	100	3
	0,75	100	3
	0,38	100	3
	1,5	100	3
	0,75	100	3
	0,38	50	3
	0,19	0	3
	0,09	0	3
	0,045	0	3
31	6,0	100	4
	3,0	100	4
	1,5	60	4
	3,0	100	4
	1,5	80	4
	0,75	50	4
	0,38	30	4
32	6,0	100	4
	3,0	100	4
	1,5	100	4
	0,75	90	4

Tabelle II (Fortsetzung)

Beispiel	ppm an Verbindung	Prozentuale Bekämpfung	Tage nach der Behandlung
	0,38	80	4
	0,19	60	4
	0,09	10	4
33	6,0	100	4
	3,0	100	4
	1,5	100	4
	0,75	100	4
	0,38	90	4
	0,19	10	4
	0,09	0	4
34	6,0	100	2
	3,0	100	2
	1,5	100	2
	0,75	100	2
	0,38	70	2
	0,19	60	2
35	6,0	100	4
	3,0	100	4
	1,5	100	4
	0,75	70	4
	0,38	10	4
	0,19	0	4
	0,09	0	4
36	6,0	100	2
	3,0	100	2
	1,5	100	2
	0,75	100	2
	0,38	100	2
	0,19	40	2
37	6,0	100	3
	3,0	100	3
	1,5	100	3
	0,75	100	3
	0,38	100	3
	0,19	100	3
	0,75	100	3
	0,38	100	3
	0,19	100	3
	0,09	70	3
	0,04	30	3
	0,02	0	3
38	6,0	100	3
	3,0	100	3
	1,5	100	3
	0,75	100	3
	0,38	100	3
	0,19	90	3
	0,09	40	3
39	6,0	100	3
	3,0	100	3
	1,5	100	3
	0,75	80	3
	0,38	60	3
	0,19	10	3
40	3,0	100	3
	1,5	100	3
	0,75	60	3
	0,38	0	3
	0,19	0	3
	0,09	0	3
41	6,0	100	4
	3,0	100	4
	1,5	100	4
	1,5	100	4
	0,75	50	2
	0,38	10	2

Tabelle II (Fortsetzung)

Beispiel	ppm an Verbindung	Prozentuale Bekämpfung	Tage nach der Behandlung
42	0,19	0	2
	0,75	50	3
	0,38	10	3
	0,19	10	3
43	0,09	0	3
	3,0	60	3
	1,5	0	3
	0,75	0	3
	0,38	0	3
44	0,19	0	3
	0,09	0	3
	3,0	100	3
	1,5	100	3
	0,75	80	3
	0,38	60	3
	0,19	0	3

Südlicher Maiswurzelwurm — Restversuch

Ausgewählte Verbindungen werden bezüglich ihrer restlichen Bekämpfung des Südlichen Maiswurzelwurms untersucht. Dieser Versuch wird wie folgt durchgeführt. Man löst jede Verbindung in Aceton, sprüht die Lösung auf Erde und vermischt das Ganze gut. Die Erde wird in einer Schichtdicke von 2,5 cm zu Töpfen gegeben, welche bereits eine 7,5 cm dicke Schicht an unbehandelter Erde enthalten, auf der sich 3 Maiskörner befinden. Die Töpfe werden 21 Tage unter normalen Treibhausbedingungen gehalten, und zu dieser Zeit mißt man die mittlere Länge der Kronenwurzel bei wenigstens 9 Pflanzen pro Behandlung. Zusätzlich dazu wird aus jedem Topf die gesamte Erde entfernt, gut durchmischt und einem Bioversuch mit 3 Larven aus dem dritten Erscheinungszustand des Südlichen Maiswurzelwurms unterzogen. Für jede Behandlung gibt es drei Wiederholungen. Die Phytotoxizität beurteilt man nach einer von zwei Methoden. Bei der ersten Methode, die beim Großteil der Versuche angewandt wird, bestimmt man die mittlere Länge der Kronenwurzel. Die Länge der Kronenwurzel bei den Kontrollen schwankt zwischen etwa 110 und etwa 150 mm und beträgt im Mittel etwa 120 mm. Bei der zweiten Methode mißt man die Fläche der Kronenwurzel mit einem tragbaren Flächenmeßgerät mit der Bezeichnung LI-COR, Modell LI-3000, wobei den Kontrollen der Wert 100% zugeordnet wird und die Werte bei anderen Behandlungen in Form von Prozentwerten gegenüber der Kontrolle ausgedrückt werden.

Tabelle III

Südlicher Maiswurzelwurm — Restversuch

Behandlung Beispiel	Mittlere Länge der Kronenwurzel (mm)				Prozentuale Mortalität des Maiswurzelwurms (ppm)			
	8	4	2	1	8	4	2	1
1	20	31	55		96	53	41	
1	6*	35*	45*	53*	100	100	100	100
2	24	37	43		100	93	53	
3	13	26	27		100	100	100	
4	68	81	114		60	33	27	
6	108	117	96		93	60	27	
7	48	67	95		73	53	13	
10	3*	7*	18*	20*	100	100	100	100
11	13*	17*	26*	37*	100	100	100	100
12	24	40	50		100	53	33	
14	26	40	53		53	0	0	
15	25	25	58		100	100	33	
16	15	16	26		100	100	100	
17	15	18	41		100	100	100	
18	25	48	58		100	100	20	
20	29	63	65		100	40	27	
21	32	37	58		100	100	67	
22	19	47	57		40	70	0	
26	15	26	46		100	100	47	
27	16	36	55		100	80	60	
28	11	17	53		100	100	100	
29	20	41	69		100	100	53	
32	17	37	40		100	93	47	
34	30	58	77		30	58	77	
36	27	51	70		93	53	40	
37	44	68	74		53	20	0	
38	25	33	61		80	33	0	
39	14	28	75		100	100	93	

* Prozent der Kronenwurzeln

Maiswurzelwurm — Feldversuche

Die Verbindung von Beispiel 1 wird bezüglich ihrer Wirksamkeit bei der Bekämpfung des Maiswurzelwurms an acht unterschiedlichen Stellen des sich durch die Vereinigten Staaten von Amerika erstreckenden Maisgürtels untersucht. Von jeder Stelle weiß man, daß sie einen natürlichen Befall an Spezies von *Diabrotica* aufweist. Eine Stelle beinhaltet zwei getrennte Versuche, während insgesamt neun getrennten Versuchen. Die Verbindung wird für diese Versuche zu einem Granulat mit 2% Wirkstoffgehalt formuliert, wie dies im später folgenden Beispiel H beschrieben ist. Jeder der neun Versuche besteht aus vier Wiederholungen, die jeweils anhand einer Reihe mit einer Länge von etwa 125 bis 150 cm durchgeführt wurden. Der Mais wird Ende April bis Anfang Mai je nach den örtlichen Gegebenheiten gesät. Zugleich damit wendet man eine granulatartige Formulierung, die die Verbindung von Beispiel 1 enthält, in einem etwa 18cm breiten Band unter folgenden Mengen an:

- 0,28 kg/ha (0,85 g/30,5 m)
- 0,57 kg/ha (1,7 g/30,5 m)
- 1,13 kg/ha (3,4 g/30,5 m)
- 2,26 kg/ha (6,8 g/30,5 m)

Die Anwendung erfolgt am besten mit einem Gandy Line Tender. An einer der Stellen wird die Anwendung auch manuell mit einer Schütteldose durchgeführt. Es werden Beobachtungen bezüglich der Schädigung durch den Maiswurzelwurm, des Stands der Nutzpflanzen, der Bewertung der frühen Wurzelschädigung und der Bewertung der frühen Nutzpflanzenschädigung durchgeführt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor, deren Daten jeweils Mittelwerte aus neun Versuchen sind.

Tabelle IV
Maiswurzelwurm — Feldversuche

Beurteilung	(Kontrolle)	Behandlung Isofenphos (1,13 kg/ha)	Verbindung von Beispiel 1 (kg/ha)			
			0,28	0,57	1,13	2,26
Schädigung durch den Maiswurzelwurm (Skala von 1 bis 6)*	4,3	1,9	2,8	2,3	1,9	1,7
Stand der Nutzpflanzen	100	102	103	94	89	79
Bewertung von frühen Wurzelschädigung (Skala von 0 bis 10) *	0	0,1	0,6	0,9	1,6	2,9
Bewertung der frühen Nutzpflanzenschädigung (Skala von 0 bis 10)	0	0,3	0,2	0,9	1,3	2,5

* Für Versuche, bei denen die Bewertung der Kontrollen bei 3 oder darüber liegen. 1 = kein Fressen, 6 = maximale Schädigung.

Unter Verwendung der Verbindungen der Beispiele 1 und 29 werden weitere Feldversuche durchgeführt. Diese Versuche erstrecken sich durch den Mittleren Westen der Vereinigten Staaten von Amerika. Beide Verbindungen sind bei Anwendung in Mengen von bis zu 1,13 kg/ha (3,4 g/30,5 m Länge) in Form eines Granulates mit einem Wirkstoffgehalt von 10% oder eines emulgierbaren Konzentrats mit einer Wirkstoffkonzentration von 1% entweder bei Streifenanwendung oder bei Flächenanwendung wirksam (wobei die Verbindung von Beispiel 29 jedoch etwas weniger wirksam ist). Im folgenden wird die Herstellung von Formulierungen beschrieben, die sich zur praktischen Anwendung der vorliegenden Erfindung eignen.

Beispiel A

Emulgierbares Konzentrat

Man stellt ein emulgierbares Konzentrat mit einer Wirkstoffmenge von 0,12 kg/l her, indem man die Verbindung von Beispiel 1, die eine Reinheit von etwa 97% aufweist, in Xylol löst und die Lösung mit Toximul H und Toximul D versetzt (bei Toximul H und Toximul D handelt es sich um ein von Stepan Chemical Co. hergestelltes Gemisch aus sulfonierten und nichtionischen Emulgiermitteln).

Bestandteil	Gew.-%
Verbindung von Beispiel 1	13,2
Xylol	81,8
Toximul H	3,0
Toximul D	2,0

Beispiel B

Benetzbares Pulver

Man stellt ein benetzbares Pulver mit einem Wirkstoffgehalt von 20% der Verbindung von Beispiel 1 her, indem man die ersten fünf angeführten Bestandteile in üblicher Weise miteinander vermischt. Nach Vermischung dieser Bestandteile gibt man 3% Selogen HR (ein von Diamond Shamrock hergestelltes Dispergiermittel) und 3% eines Gemisches aus folgenden Bestandteilen zu

(1) 22% TMN-6, oberflächenaktives Mittel von Union Carbide, bestehend aus Trimethylnonan und 6 Mol Ethylenoxid,
 (2) 28% Triton X-100, oberflächenaktives Mittel von Rohm & Haas, bestehend aus Octylphenol und 10 Mol Ethylenoxid, und
 (3) 50% HiSil, leichtes Siliciumdioxid von Pittsburg Plate Glass Co.,
 und vermischt das Ganze gleichförmig. Die einzelnen Bestandteile und die in der fertigen Formulierung hiervon jeweils enthaltenen prozentualen Mengen gehen aus folgender Aufstellung hervor:

Bestandteil	Gew.-%
Verbindung von Beispiel 1, Reinheit 95%	21,06
Stepanol ME, Natriumlaurylsulfat von Stepan Chemical Co,	4,72
Polyfon O, Dispergiermittel von Westvaco Corporation, Polychemicals Dept.	4,72
Zeolex-7, Natriumsilicoaluminat von J. M. Huber Corp.	4,72
Barden-Ton, Kaolinit von J. M. Huber Corp.	58,78
Selogen HR	3,00
Gemisch aus TMN-6, Triton X-100 und HiSil	3,00

Beispiele C bis F

Granulate mit Wirkstoffgehalten von 1 bis 10%

Unter Verwendung der Verbindung von Beispiel 1 wird eine Serie aus vier granulatartigen Formulierungen hergestellt. Die geeignete Menge der Verbindung wird jeweils in Aceton in einer Menge gelöst, daß sich 1 g Verbindung auf 2 g Aceton ergibt, und die erhaltene Lösung wird unter Durchmischung auf Ton gesprüht. Dann wird das Aceton zur Bildung der fertigen Formulierung verdampft. Der bei dieser Reihe an granulatartigen Formulierungen verwendete Ton ist Florex RVM mit einer Korngröße von 0,25 bis 0,60 mm (RVM = gleichmäßig flüchtiges Material), nämlich ein von der Floridin Co. hergestellter Attapulgitton. Die Verbindung von Beispiel 1 weist eine Reinheit von etwa 97% auf. Die auf diese Weise in einer Menge von jeweils 50 g hergestellten granulatartigen Formulierungen sind wie folgt zusammengesetzt:

Granulat mit einem Wirkstoffgehalt von 1%

Bestandteil	Gew.-%
Verbindung von Beispiel 1	1,03
Ton	98,97

Granulat mit einem Wirkstoffgehalt von 2,5%

Bestandteil	Gew.-%
Verbindung von Beispiel 1	2,58
Ton	97,42

Granulat mit einem Wirkstoffgehalt von 5,0%

Bestandteil	Gew.-%
Verbindung von Beispiel 1	5,15
Ton	94,85

Granulat mit einem Wirkstoffgehalt von 10%

Bestandteil	Gew.-%
Verbindung von Beispiel 1	10,31
Ton	89,69

Beispiel G

Granulat mit einem Wirkstoffgehalt von 20%

Unter Verwendung der Verbindung von Beispiel 1 wird auch eine granulatartige Formulierung mit einem Wirkstoffgehalt von 20% hergestellt. Diese Herstellung wird genauso durchgeführt wie die oben beschriebene Reihe an Granulaten mit der Ausnahme, daß man die Verbindung in Aceton in einer Menge von 1,5 g Aceton pro Gramm Verbindung von Beispiel 1 löst. Hierauf versetzt man die Lösung mit Propylenglycol und entfernt das Aceton durch Verdampfung wie bei den vorherigen Beispielen. Die bei dieser Formulierung verwendete Verbindung von Beispiel 1 weist eine Reinheit von etwa 98% auf. Die fertige Formulierung in einer Gesamtmenge von 105 g ist wie folgt zusammengesetzt:

Bestandteil	Gew.-%
Verbindung von Beispiel 1	20,460
Propylenglykol	5,0
Ton	74,54

Beispiel H

Granulat mit einem Wirkstoffgehalt von 2%

Unter Verwendung der Verbindung von Beispiel 1 wird auch ein Granulat mit einem Wirkstoffgehalt von 2% hergestellt. Es wird wiederum das oben beschriebene Verfahren angewandt. Abweichend davon verwendet man hierbei jedoch 2,5 g Aceton zur

Auflösung von je einem Gramm der Verbindung von Beispiel 1. Die für diese Formulierung verwendete Verbindung von Beispiel 1 hat eine Reinheit von etwa 95%. Die in einer Menge von 19,1 kg hergestellte Formulierung ist wie folgt zusammengesetzt:

Bestandteil	Gew.-%
Verbindung von Beispiel 1	2,1
Propylenglycol	5,0
Ton	92,9

Beispiel I

Granulat mit einem Wirkstoffgehalt von 2%

Unter Verwendung der Verbindung von Beispiel 1 stellt man nach dem gleichen Verfahren eine weitere granulatartige Formulierung mit einem Wirkstoffgehalt von 2% mit der Ausnahme her, daß 4g Aceton zur Auflösung von je einem Gramm der Verbindung von Beispiel 1 verwendet werden. Die Verbindung von Beispiel 1 hat eine Reinheit von etwa 97%. Als Ton verwendet man Florex mit einer Korngröße von 0,30 bis 0,70 mm, das ebenfalls von der Floridin Co. hergestellt wird.

Bestandteil	Gew.-%
Verbindung von Beispiel 1	2,06
Propylenglycol	5,0
Ton	92,94

Beispiel J

Granulat mit einem Wirkstoffgehalt von 10%

Unter Verwendung der Verbindung von Beispiel 1 stellt man genauso wie das soeben beschriebene Granulat eine granulatartige Formulierung mit einem Wirkstoffgehalt von 10% mit der Ausnahme her, daß bei dieser Formulierung als Ton Oli-Dri 0,40 bis 0,60 mm Mississippi Grey Clay RVM (RVM = gleichmäßig flüchtiges Material) verwendet wird. Die bei dieser Formulierung verwendete Verbindung von Beispiel 1 hat eine Reinheit von etwa 95%. Die in einer Menge von 4,5 g hergestellte fertige Formulierung ist wie folgt zusammengesetzt:

Bestandteil	Gew.-%
Verbindung von Beispiel 1	10,3
Propylenglycol	5,0
Oli-Dri Mississippi Grey Clay RVM; Korngröße 0,40 bis 0,60 mm	84,7

Beispiel K

Granulat mit einem Wirkstoffgehalt von 10%

Unter Verwendung der Verbindung von Beispiel 1 stellt man auch eine granulatartige Formulierung auf Basis von gebranntem Gips als Träger her. Die Verbindung von Beispiel 1 wird mit dem gebrannten Gips in einem Mörser mit einem Pistill vermahlen. Sodann wird durch Zusatz von Wasser eine Paste gebildet, die man in dünner Schicht auf eine ebene Oberfläche verteilt, härten läßt, zu kleinen Stückchen zerbricht und auf eine Korngröße von 0,30 bis 0,70 mm siebt. Die fertige Formulierung ist wie folgt zusammengesetzt:

Bestandteil	Gew.-%
Verbindung von Beispiel 1	8,6
Gebrannter Gips	77,3
Theoretische Feuchtigkeitsmenge, die bei vollständiger Trocknung zurückgehalten wird	14,1

Beispiel L

Granulat mit einem Wirkstoffgehalt von 10%

Unter Anwendung der obigen Verfahren stellt man eine weitere granulatartige Formulierung mit der Ausnahme her, daß die Verbindung von Beispiel 17 als Wirkstoff verwendet wird, welche eine Reinheit von etwa 100% hat. Die fertige Formulierung ist wie folgt zusammengesetzt:

Bestandteil	Gew.-%
Verbindung von Beispiel 17	10,0
Propylenglycol	5,0
Oil-Dri Mississippi Grey Clay, Korngröße 0,40 bis 0,60 mm (RVM)	85,0

Beispiel M

Granulat mit einem Wirkstoffgehalt von 10% aus verschiedenen Trägern

Unter Verwendung der Verbindung von Beispiel 29 stellt man eine Reihe von granulatartigen Formulierungen her. Die Verbindung mit einer Reinheit von etwa 100% wird jeweils in einer solchen Menge Dichlormethan gelöst, daß sich eine 20%ige

Lösung der Verbindung von Beispiel 29 ergibt. Man gießt einen Teil dieser Lösung auf jeden der verschiedenen Träger, durchmischt gründlich und trocknet an der Luft zur Entfernung des Dichlormethans. Alle dabei erhaltenen Formulierungen haben die im folgenden angegebene gleiche Zusammensetzung:

Bestandteil	Gew.-%
Verbindung von Beispiel 29	10
Träger, Korngröße 0,40 bis 0,60 mm	90

Bei diesen Formulierungen werden die folgenden Träger verwendet, die von den angegebenen Bezugsquellen erhältlich sind:

Oil-Dri Mississippi Grey Clay (dieser Ton wird auch als Agsorb RVM-MS bezeichnet);
 Oil-Dri Mississippi Brown Clay (dieser Ton wird auch als Agsorb LVM-MS bezeichnet);
 Oil-Dri Georgia White Clay — Oil-Dri Corporation
 Florex RVM;
 Florex LVM — Floridin Company (LVM = niedrig flüchtiges Material)
 Agsorb LVM — Oil-Dri Corporation
 Attapulugus RVM — Engelhardt Minerals
 Bentonite Granular — American Colloid
 Pike's Peak Clay (9-J) — General Reduction Corp.
 KWK Volclay — American Colloid
 Lowe's Oran Missouri Clay,
 Lowe's Bloomfield, Missouri Clay — Lowe's
 Industrial Products, Inc.

Auf Basis dieser und anderer Untersuchungen sind Oil-Dri Mississippi Grey Clay und Oil-Dri Mississippi Brown Clay als die bevorzugten Träger für die Stammverbindungen anzusehen. Für die Salze sind Florex LVM Clay und Lowe's Oran, Missouri Clay bevorzugt.

Beispiel N

Granulat mit einem Wirkstoffgehalt von 10% und langsamer Wirkstoffabgabe

Zur Herstellung einer Formulierung mit langsamer Wirkstoffabgabe löst man die Verbindung von Beispiel 1 mit einer Reinheit von etwa 97% in Aceton in einer Menge von 1 g Verbindung auf 4 g Aceton. Die erhaltene Lösung wird auf Granulate von Oil-Dri Mississippi Grey Clay mit einer Korngröße von 0,40 bis 0,60 mm aufgebracht und das Aceton wird dann verdampft. Die Granulate werden hierauf mit einer Lösung von 5 Teilen Carboset 525 (Polyacrylsäure von B. F. Goodrich) in 225 Teilen einer verdünnten Lösung von Ammoniumhydroxid behandelt. Diese Behandlung besteht darin, daß man $\frac{1}{6}$ der Lösung von Carboset auf die Granulate gießt, alles gründlich durchmischt und dann in einem Fließbett-Trockner trocknet. Dieses Verfahren wird solange wiederholt, bis die gesamte Lösung von Carboset von den Granulaten aufgenommen ist. Die fertige Formulierung ist wie folgt zusammengesetzt:

Bestandteil	Gew.-%
Verbindung von Beispiel 1	10,3
Carboset 525	5,0
Oil-Dri Mississippi Grey Clay, Korngröße 0,40 bis 0,60 mm	84,7

Beispiel O

Granulat mit einem Wirkstoffgehalt von 10% und langsamer Wirkstoffabgabe

Unter Verwendung der Verbindung von Beispiel 1, Carboset 525 und Florex RVM Clay mit einer Korngröße von 0,60 bis 0,85 mm wird ein Granulat mit einem Wirkstoffgehalt von 10% und langsamer Wirkstoffabgabe hergestellt. Hierzu versetzt man einen weiteren Teil der im vorherigen Beispiel beschriebenen Lösung aus Carboset 525 und NH_4OH mit einer Lösung von NaOH und durchmischt das Ganze gründlich. Hierauf löst man die Verbindung von Beispiel 1 in Aceton, gibt die Lösung ebenfalls zu und durchmischt gründlich. Die erhaltene Lösung wird dann anteilweise zum Träger gegeben, indem man zuerst $\frac{1}{3}$ der Lösung zusetzt, gründlich durchmischt und trocknet und diese Stufen dann unter Verwendung der verbleibenden Anteile wiederholt. Das erhaltene Granulat wird durch ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,60 bis 0,85 mm gesiebt und weist folgende Zusammensetzung auf:

Bestandteil	Gew.-%
Verbindung von Beispiel 1 (Reinheit 97%)	10,310
Carboset 525	5,000
NaOH	0,0005
Florex RVM Clay mit einer Korngröße von 0,60 bis 0,85 mm	84,6895

Beispiel P

Granulat mit einem Wirkstoffgehalt von 2% und langsamer Wirkstoffabgabe

Unter Verwendung von Celluloseacetat werden vier Formulierungen mit langsamer Wirkstoffabgabe hergestellt. Hierzu löst man die Verbindung von Beispiel 1 in Aceton und versetzt diese Lösung mit dem Celluloseacetat. Sodann gießt man die Lösung auf den Träger, durchmischt gründlich und trocknet an der Luft. Die erhaltenen Formulierungen weisen folgende Zusammensetzung auf:

Bestandteil	Gew.-%
Verbindung von Beispiel 1	2,00
Celluloseacetat	5,00
Träger	93,00

Für diese Formulierungen werden folgende Träger verwendet:

Agsorb LVM, Korngröße 0,25 bis 0,60 mm
 Attapulgus RVM, Korngröße 0,25 bis 0,60 mm
 Florex RVM, Korngröße 0,25 bis 0,60 mm
 Oil-Dri Mississippi Grey Clay, RVM,
 Korngröße 0,25 bis 0,60 mm

Beispiel Q

Zur Herstellung eines weiteren emulgierbaren Konzentrats mit einer Wirkstoffkonzentration von 0,12 kg/l löst man die Verbindung von Beispiel 1 in Panasol AN3N und gibt die anderen Bestandteile zu. Die fertige Formulierung weist folgende Zusammensetzung auf:

Bestandteil	Gew.-%
Verbindung von Beispiel 1	12,6
Panasol AN3N (ein aromatisches Lösungsmittel auf Erdölbasis von Amoco Chemicals Corp.)	65,9
Dowanol PM (ein Glycolmonoether von Dow Chemical Company)	16,5
Toximul H	3,0
Toximul D	2,0
	<hr/>
	100,00

Beispiel R

Es wird ein weiteres benetzbares Pulver mit einem Wirkstoffgehalt von 20% hergestellt, das folgende Zusammensetzung aufweist:

Bestandteil	Gew.-%
Verbindung von Beispiel 1 mit einer Reinheit von etwa 95%	21,05
Stepanol ME	5,00
Polyfon O	5,00
Zeolex 7	5,00
Barden-Ton	63,95
	<hr/>
	100,00

Die bei den erfindungsgemäßen Methoden anzuwendenden Verbindungen werden unter Anwendung üblicher Verfahren aus Acylhalogeniden und Anilinen hergestellt. Die hierzu benötigten Aniline und Acylhalogenide, bei denen m oder n für 0 steht, sind insgesamt bekannt. Diejenigen Verbindungen, bei denen m oder n für 1 steht, können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, indem man ein methylsubstituiertes Cyclopentanoylhalogenid oder Cyclohexanoylhalogenid einer elektrochemischen Fluorierung unterzieht oder indem man methyl-, methoxy-, trifluormethyl- oder trifluormethoxysubstituiertes Benzoylhalogenid elektrochemisch fluoriert. Bei der elektrochemischen Fluorierung von unsubstituierten oder substituierten Benzoylhalogeniden kommt es zu einer gewissen Umlagerung unter Bildung von durch CF₃ substituierten Cyclopentanoylfluoriden, so daß sich hierdurch diejenigen Ausgangsmaterialien synthetisieren lassen, bei denen m für 1 oder 2 steht (siehe die vorherigen Beispiele 9 und 13). Bezüglich der Durchführung von elektrochemischen Fluorierungen wird allgemein auf das Buch Chemistry Organic of Fluorine Compounds von M. Hudlicky (Horwood Ltd., 1976), insbesondere Seite 73, hingewiesen.