



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 256 699 A5

4(51) C 07 D 403/04
C 07 D 231/44

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 07 D / 297 790 5
(31) P3545036.3(22) 17.12.86
(32) 19.12.85(44) 18.05.88
(33) DE

(71) siehe (73)

(72) Jensen-Korte, Uta, Dr.; Gehring, Reinhold, Dr.; Schallner, Otto, Dr.; Stetter, Jörg, Dr.; Wroblowsky, Heinz-Jürgen; Becker, Benedikt; Homeyer, Bernhard; Behrenz, Wolfgang; Stendel, Wilhelm, DE

(73) Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

(74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von 1-Arylpyrazolen

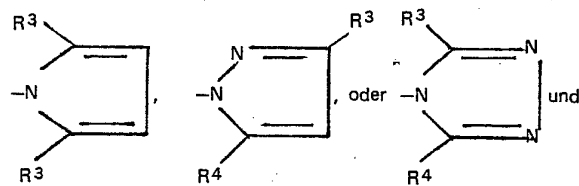
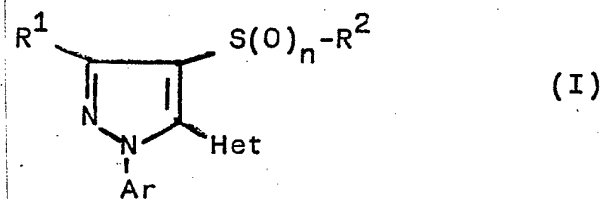
(55) starke pestizide, insbesondere insektizide Wirkung, Anwendung in der Land- und Forstwirtschaft, in der Tierzucht, in der Bevorratungswirtschaft, auf dem Hygienesektor sowie in der Veterinärmedizin

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1-Arylpyrazolen. Erfindungsgemäß werden neue 5-Heterocycl-1-aryl-pyrazole der allgemeinen Formel (I), hergestellt, worin beispielsweise bedeuten:

R¹ Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl,R² Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, gegebenenfalls substituiertes Aralkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,

Ar jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Pyridyl,

Het einen Heterocyclus der Formel

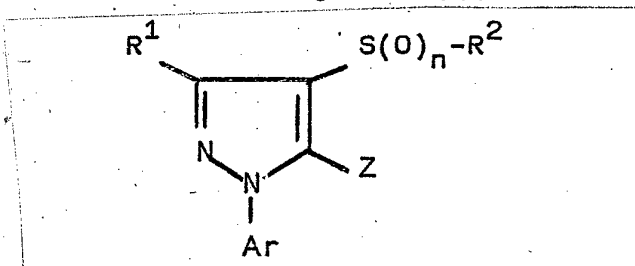


n eine Zahl 0, 1 oder 2,

wobei R³ und R⁴ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Alkyl oder Phenyl stehen. Formel I

Patentansprüche:

Verfahren zur Herstellung von 1-Arylpyrazolen der allgemeinen Formel



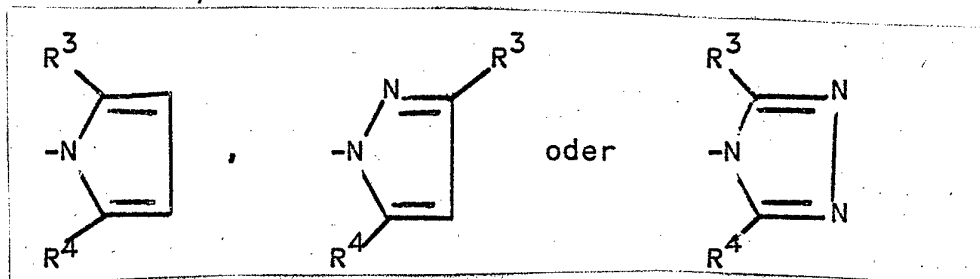
(I)

in welcher

R¹ für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht,

R² für Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, für gegebenenfalls substituiertes Aralkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

Z für einen Heterocyclus der Formel



oder für den Rest -NH-NH₂ steht,

wobei R³ und R⁴ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Alkyl oder Phenyl stehen,

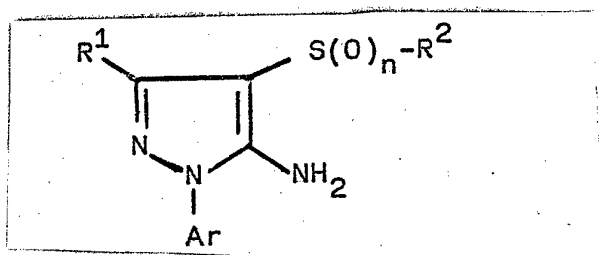
Ar für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Pyridyl steht und

n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

dadurch gekennzeichnet, daß man zum Erhalt von Verbindungen der obigen Formel (I), in welcher

Z für einen der oben genannten heterocyclischen Reste steht,

5-Amino-1-aryl-pyrazole der Formel (II)

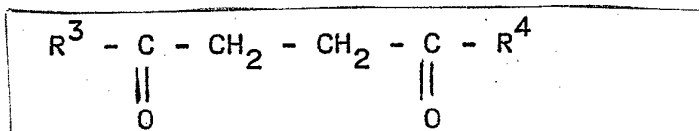


(II)

in welcher

R¹, R², Ar und n die oben angegebene Bedeutung haben,

α) mit 1,4-Dicarbonylverbindungen der Formel (IIIa)



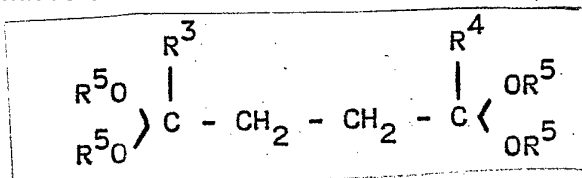
(IIIa)

in welcher

R³ und R⁴ die oben angegebene Bedeutung haben,

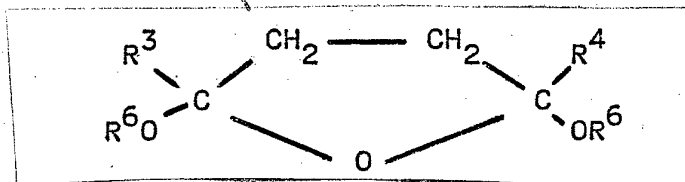
oder

β) mit deren Acetalen oder Ketalen der Formel (IIIb)



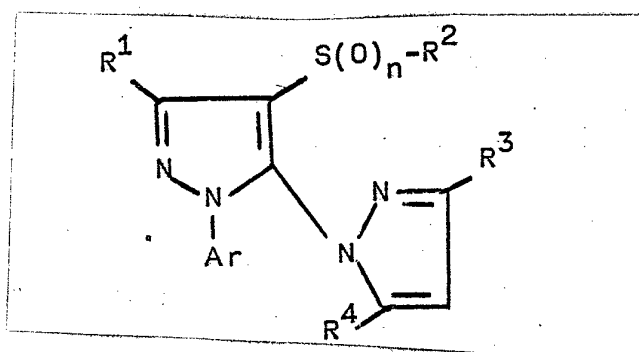
(IIIb)

in welcher
 R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung haben
 und
 R^5 für Alkyl steht,
 oder
 γ) mit deren cyclischen Acetalstrukturen der Formel (IIIc)



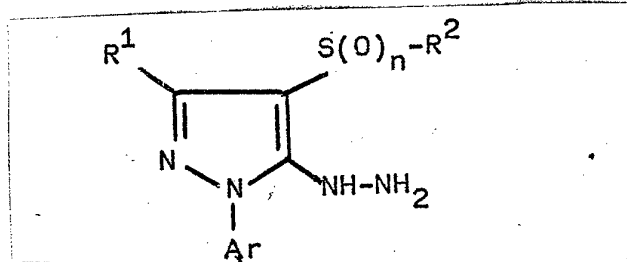
(IIIc)

in welcher
 R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung haben
 und
 R^6 für Alkyl steht,
 jeweils gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart
 eines Reaktionshilfsmittels umsetzt;
 b) oder daß man zum Erhalt von 5-(Pyrazol-1-yl)-1-arylpyrazolen der Formel (Ib),



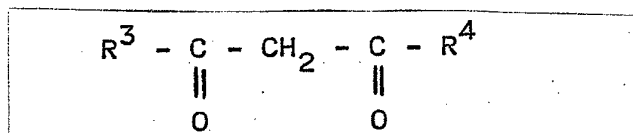
(Ib)

in welcher
 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , Ar und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 5-Hydrazino-1-aryl-pyrazole der Formel (IV)



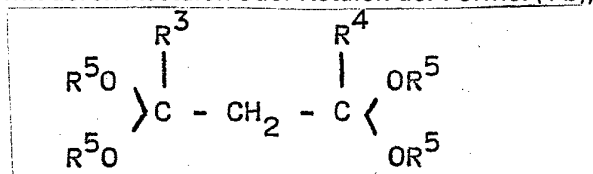
(IV)

in welcher
 R^1 , R^2 , Ar und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 α) mit 1,3-Dicarbonylverbindungen der Formel (Va),



(Va)

in welcher
 R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung haben,
 oder
 β) mit deren Acetalen oder Ketalen der Formel (Vb),

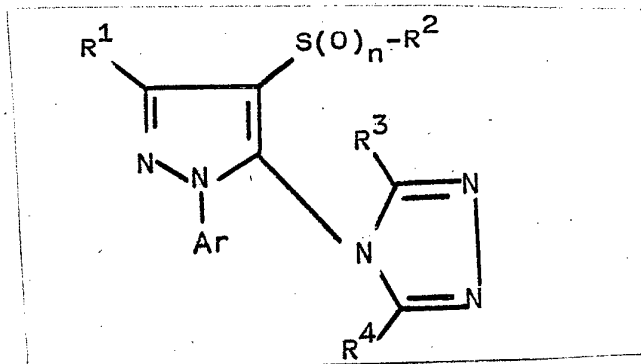


(Vb)

in welcher

R^3 , R^4 und R^5 die oben angegebene Bedeutung haben, jeweils gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umgesetzt;

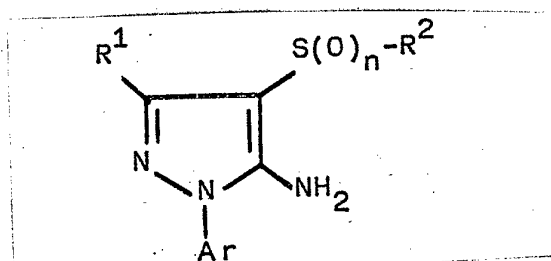
c) oder daß man zum Erhalt von 5-(1,3,4-Triazol-1-yl)-1-aryl-pyrazolen der Formel (Ic),



(Ic)

in welcher

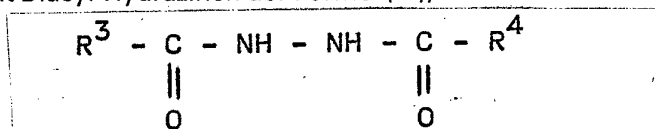
R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , Ar und n die oben angegebene Bedeutung haben, 5-Amino-1-aryl-pyrazole der Formel (II),



(II)

in welcher

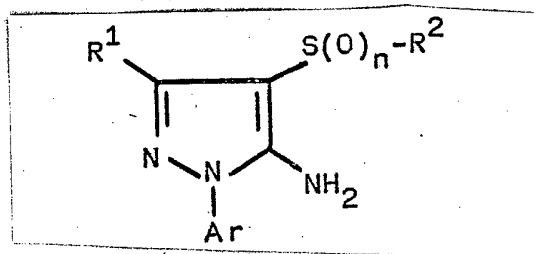
R^1 , R^2 , Ar und n die oben angegebene Bedeutung haben, mit Diacyl-Hydrazinen der Formel (VI),



(VI)

in welcher

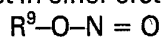
R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt, oder daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (I), in welcher Z für $-NH-NH_2$ steht, 5-Amino-1-aryl-pyrazole der Formel (II)



(II)

in welcher

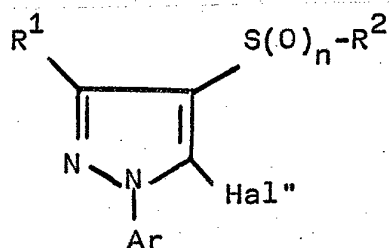
R^1 , R^2 , Ar und n die oben angegebene Bedeutung haben, zunächst in einer ersten Stufe mit Nitrit-Verbindungen der Formel (XIII),



(XIII)

in welcher

R^9 für Wasserstoff, Alkyl oder für ein Alkalimetallkation steht, in Gegenwart einer Halogenwasserstoffsäure oder in Gegenwart eines Haloforms diazotiert und die so erhaltenen 5-Halogen-1-aryl-pyrazole der Formel (XIV)



(XIV)

in welcher

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

und

Hal" für Halogen steht,

mit Hydrazinhydrat, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umgesetzt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer 5-Heterocycl-1-aryl-pyrazole. Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen werden angewandt als Schädlingsbekämpfungsmittel.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bereits bekannt, daß Pyrazolderivate, wie beispielsweise das 1-Cyclohexyl-5-(N,N-(dimethyl)-Carbamoyloxy)-3-methylthiomethyl-pyrazol oder das 1-Cyclohexyl-5-(N,N-(dimethyl)-Carbamoyloxy)-3-methylsulfonylmethyl-pyrazol insektizide Eigenschaften besitzen (vgl. z. B. DE-OS 2839270).

Die Wirkungshöhe bzw. die Wirkungsdauer dieser Verbindungen sind jedoch, insbesondere bei bestimmten Insekten oder bei niedrigen Anwendungskonzentrationen nicht immer völlig zufriedenstellend.

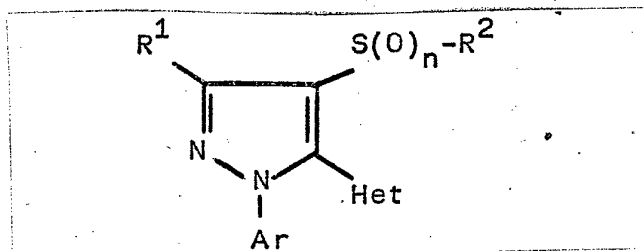
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer Verbindungen mit starker pestizider, insbesondere insektizider Wirksamkeit.

Darlegung des Wesens der Erfindung

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

Erfindungsgemäß werden neue 5-Heterocycl-1-aryl-pyrazole der allgemeinen Formel (I),



(I)

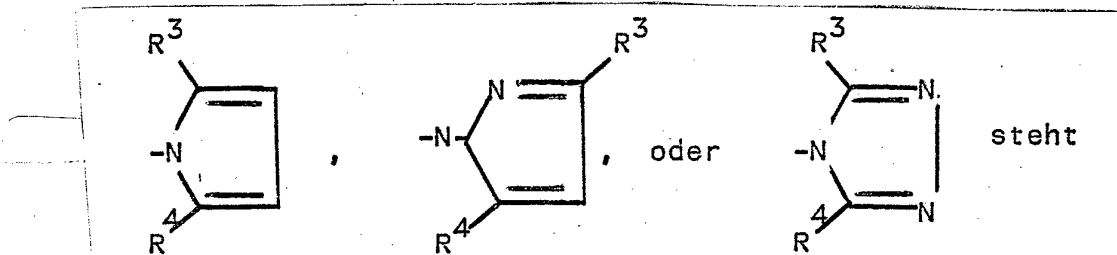
hergestellt, in welcher

R^1 für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht,

R^2 für Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, für gegebenenfalls substituiertes Aralkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

Ar für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Pyridyl steht,

Het für einen Heterocyclus der Formel

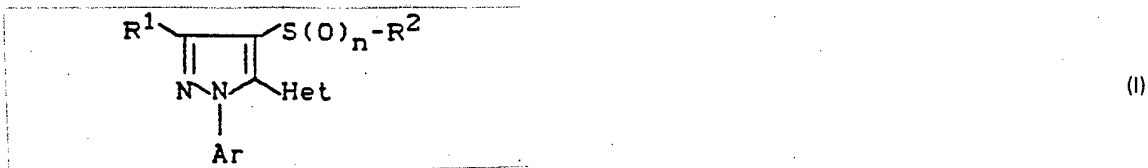


n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

wobei

R^3 und R^4 unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Alkyl oder Phenyl stehen, gefunden.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen 5-Heterocycl-1-aryl-pyrazole der allgemeinen Formel (I)



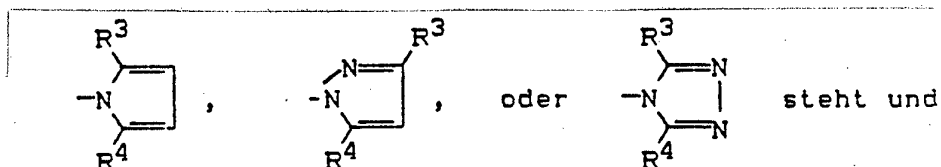
in welcher

R^1 für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht,

R^2 für Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

Ar für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Pyridyl steht,

Het für einen Heterocycl der Formel



n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

wobei

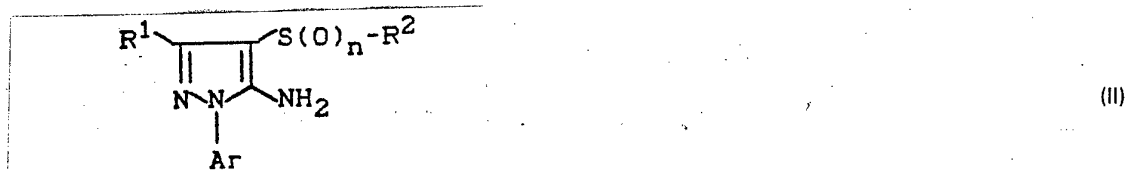
R^3 und R^4 unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Alkyl oder Phenyl stehen, mit Hilfe eines der im folgenden beschriebenen Herstellungsverfahren erhält:

a) Man erhält 5-Pyrrolyl-1-aryl-pyrazole der Formel (Ia),



in welcher

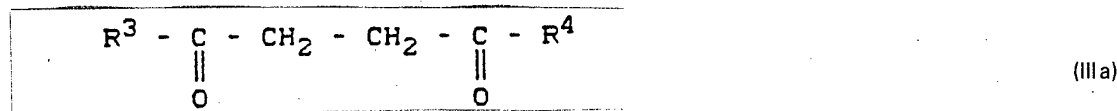
R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , n und Ar die oben angegebene Bedeutung haben, wenn man 5-Amino-1-aryl-pyrazole der Formel (II)



in welcher

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

α) mit 1,4-Dicarbonylverbindungen der Formel (III a),

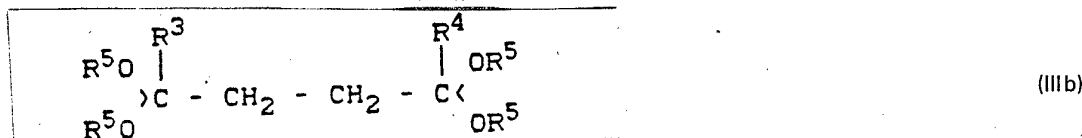


in welcher

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

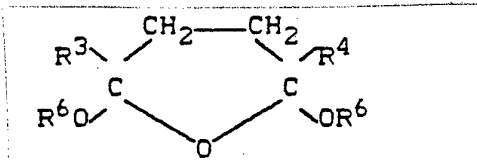
oder

β) mit deren Acetalen oder Ketalen der Formel (III b),



in welcher

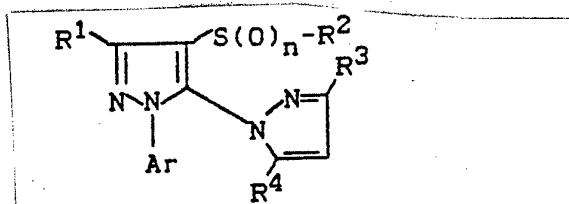
R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung haben und
 R^5 für Alkyl steht,
 oder
 γ) mit deren cyclischen Acetalstrukturen der Formel (III c),



(III c)

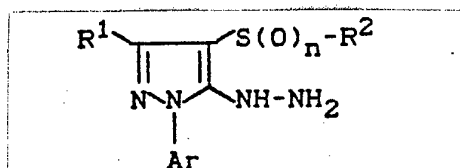
in welcher
 R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung haben und
 R^6 für Alkyl steht,
 jeweils gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels
 umgesetzt;

b) man erhält 5-(Pyrazol-1-yl)-1-aryl-pyrazole der Formel (Ib),



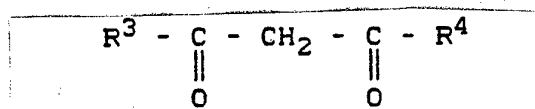
(Ib)

in welcher
 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , Ar und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 wenn man 5-Hydrazino-1-aryl-pyrazole der Formel (IV),



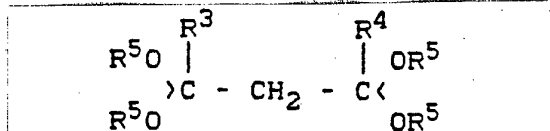
(IV)

in welcher
 R^1 , R^2 , Ar und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 α) mit 1,3-Dicarbonylverbindungen der Formel (Va),



(Va)

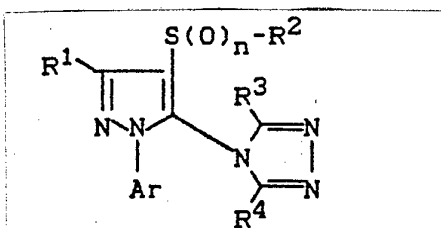
in welcher
 R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung haben,
 oder
 β) mit deren Acetalen oder Ketalen der Formel (Vb),



(Vb)

in welcher
 R^3 , R^4 und R^5 die oben angegebene Bedeutung haben,
 jeweils gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels
 umgesetzt;

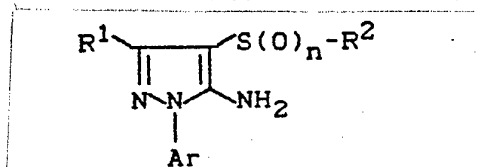
c) man erhält 5-(1,3,4-Triazol-1-yl)-1-aryl-pyrazole der Formel (Ic),



(Ic)

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

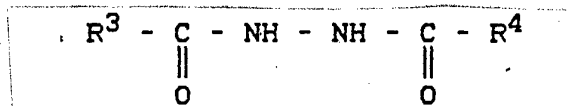
wenn man 5-Amino-1-aryl-pyrazole der Formel (II),



(II)

in welcher

R^1 , R^2 , Ar und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Diacyl-Hydrazinen der Formel (VI),



(VI)

in welcher

R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

Schließlich wurde gefunden, daß die neuen 5-Heterocycl-1-aryl-pyrazole der allgemeinen Formel (I) sehr stark ausgeprägte pestizide und insbesondere insektizide Eigenschaften besitzen.

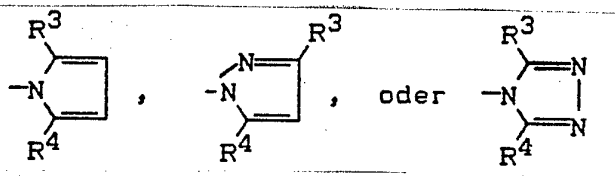
Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen 5-Heterocycl-1-aryl-pyrazole der allgemeinen Formel (I) eine erheblich bessere insektizide Wirksamkeit als die aus dem Stand der Technik bekannten Pyrazolderivate, wie beispielsweise das 1-Cyclohexyl-5-[N,N-(dimethyl)-carbamoyloxy]-3-methylthiomethylo-pyrazol oder das 1-Cyclohexyl-5-[N,N-(dimethyl)-carbamoyloxy]-3-methylsulfonyl-pyrazol, welches chemisch und wirkungsmäßig naheliegende Verbindungen sind.

Die erfindungsgemäßen 5-Heterocycl-1-aryl-pyrazole sind durch die Formel (I) allgemein definiert.

Bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formel (I), bei welchen

- R^1 für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder für Wasserstoff steht,
- R^2 für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils bis zu 8 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl oder Halogenalkenyl mit jeweils bis zu 8 Kohlenstoffatomen und bis zu 17 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, für Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenylalkyl oder Phenyl mit gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil steht, wobei als Phenylsubstituenten jeweils in Frage kommen: Halogen, Cyano, Nitro, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,
- Ar für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl oder 4-Pyridyl steht, wobei als Substituenten in Frage kommen: Cyano, Nitro, Halogen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy oder Alkoxy-carbonyl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen, außerdem jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen und bis zu 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder ein Rest $-S(O)_m-R^7$ wobei
- R^7 für Amino, oder für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkylamino, Dialkylamino oder Halogenalkyl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen und im Fall des Halogenalkyl mit bis zu 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht und
- m für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,
- n ebenfalls für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht und

Het für einen Rest



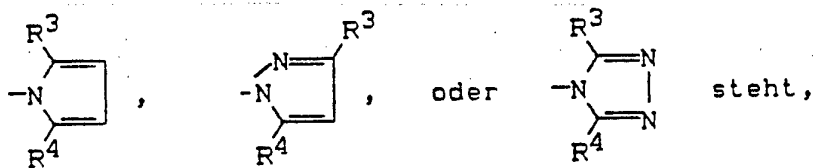
steht,
wobei

- R^3 und R^4 unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder für Phenyl stehen.

Besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formel (I), bei welchen

- R^1 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl oder Trifluormethyl steht,
- R^2 für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, n- oder i-Pentyl, n- oder i-Hexyl, Allyl, Propenyl, Butenyl, Propargyl, Butinyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Chlormethyl, Difluormethyl, Difluormethyl, Fluordichlormethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Pentachlorethyl, Fluortetrachlorethyl, Difluortrichlorethyl, Trifluordichlorethyl, Tetratfluorchlorethyl, Heptafluorpropyl, Chlorethyl, Bromethyl, Chlorpropyl, Chlorpropenyl, Dichlorpropenyl, Chlorbutenyl, oder für jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, Benzyl oder Phenylethyl steht, wobei als Phenylsubstituenten in Frage kommen:
Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl,

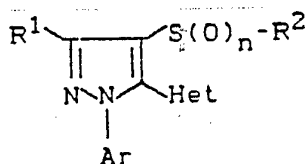
- Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl,
 Ar für jeweils gegebenenfalls ein- bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl oder 4-Pyridyl steht, wobei als Substituenten in Frage kommen:
 Cyano, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i-, s- und t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Difluorchlormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Difluormethyl, Pentafluorethyl, Tetrafluorethyl, Trifluorchlorethyl, Trifluorethyl, Difluordichlorethyl, Trifluordichlorethyl, Pentachlorethyl, Trifluormethoxy, Trichlormethoxy, Dichlorfluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Chlormethoxy, Dichlormethoxy, Difluormethoxy, Pentafluorethoxy, Tetrafluorethoxy, Trifluorchlorethoxy, Trifluorethoxy, Difluordichlorethoxy, Trifluordichlorethoxy, Pentachlorethoxy oder ein Rest $-S(O)_m-R^7$
 wobei
 R^7 für Amino, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Fluordichlormethyl, Difluormethyl, Tetrafluorethyl, Trifluorchlorethyl, Trifluormethyl, Methyl oder Ethyl steht,
 m für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,
 n ebenfalls für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht und
 Het für einen Heterocyclus der Formel



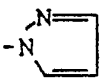
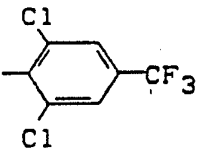
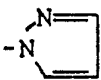
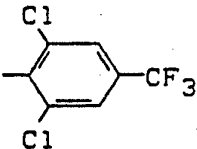
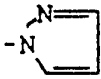
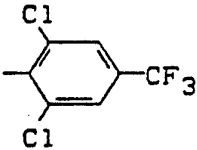
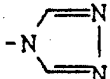
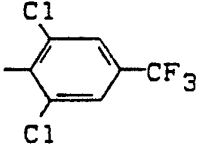
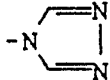
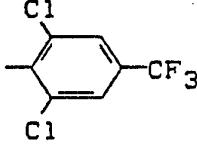
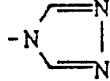
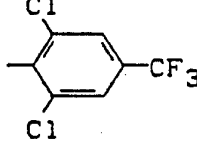
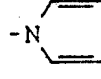
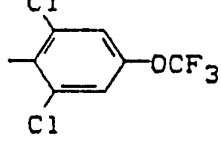
wobei

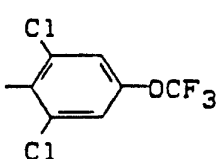
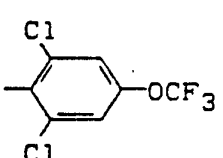
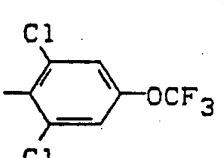
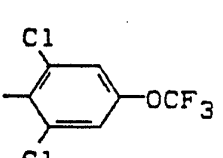
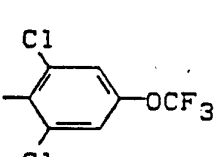
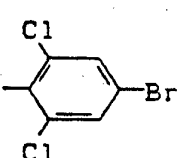
R^3 und R^4 unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl oder Phenyl stehen.

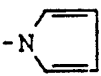
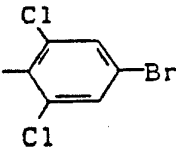
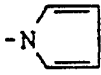
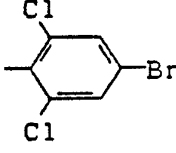
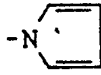
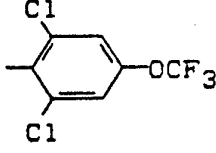
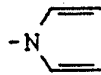
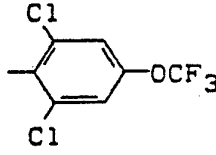
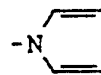
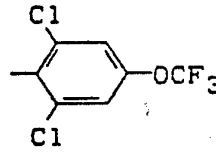
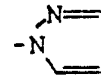
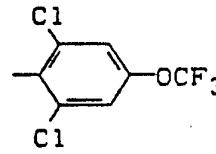
Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden 5-Heterocyclyl-1-aryl-pyrazole der allgemeinen Formel (I) genannt:

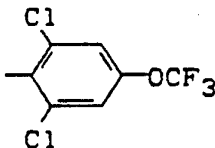
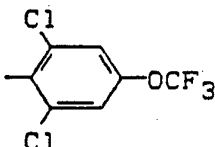
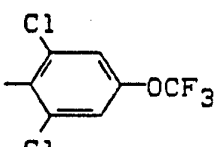
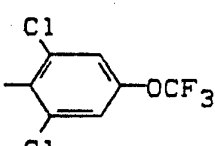
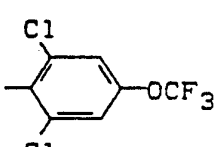
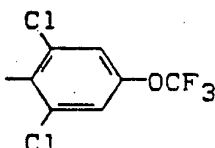


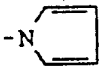
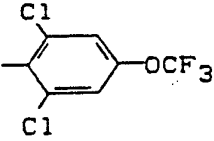
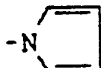
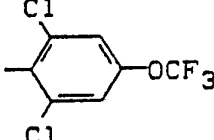
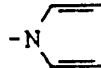
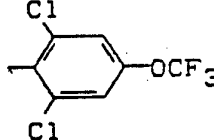
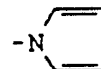
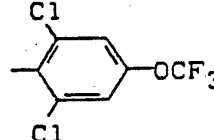
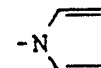
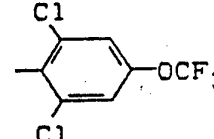
(I)

R^1	$-S(O)_n-R^2$	Het	Ar
H	SCF_3		
H	$SCCl_2F$		
H	$SCClF_2$		
H	SCF_3		
H	$SCCl_2F$		
H	$SCClF_2$		
H	SCF_3		

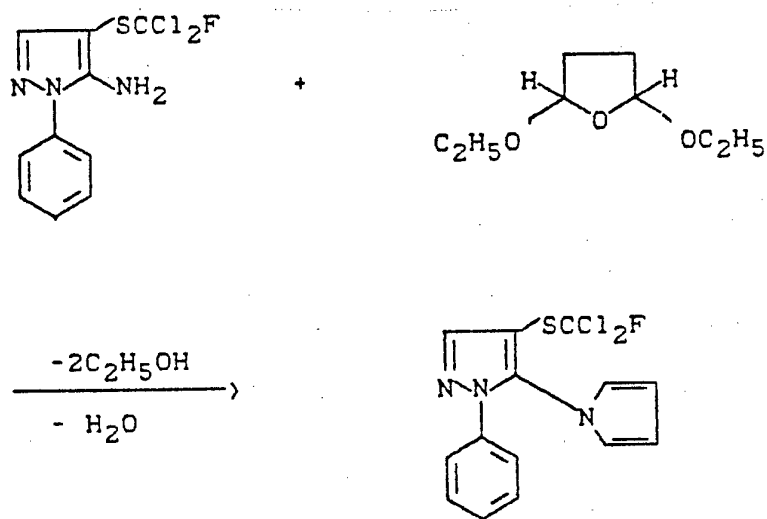
R^1	$-S(O)_n-R^2$	Het	Ar
H	$SCCl_2F$		
H	$SCClF_2$		
H	SCF_3		
H	$SCCl_2F$		
H	$SCClF_2$		
H	SCF_3		

R^1	$-S(O)_nR^2$	Het	Ar
H	$SCCl_2F$		
H	$SCClF_2$		
H	SO_2CF_3		
H	SO_2CCl_2F		
H	SO_2CClF_2		
H	SO_2CF_3		

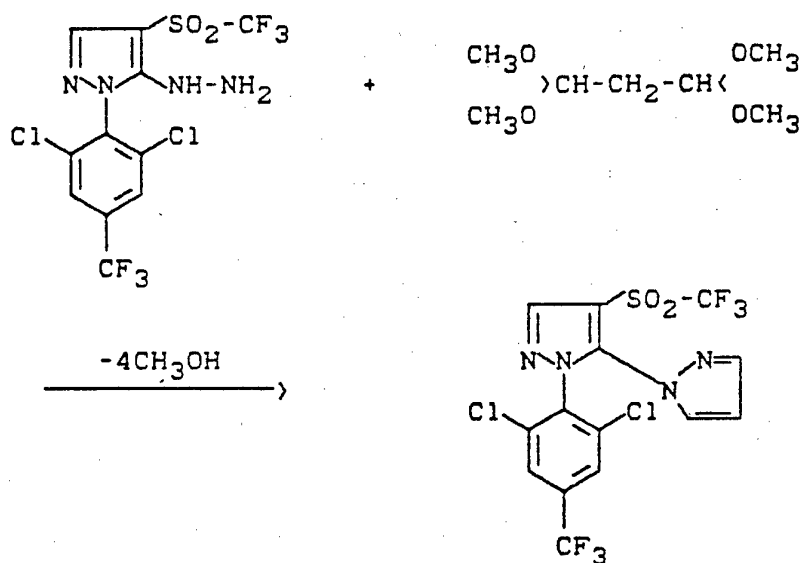
R^1	$-S(O)_nR^2$	Het	Ar
H	SO_2CCl_2F		
H	SO_2CClF_2		
CH_3	SCF_3		
CH_3	$SCCl_2F$		
CH_3	$SCClF_2$		
CH_3	SCF_3		

R^1	$-S(O)_nR^2$	Het	Ar
CH_3	$SCCl_2F$		
CH_3	$SCClF_2$		
CH_3	SO_2CF_3		
CH_3	SO_2CCl_2F		
CH_3	SO_2CClF_2		

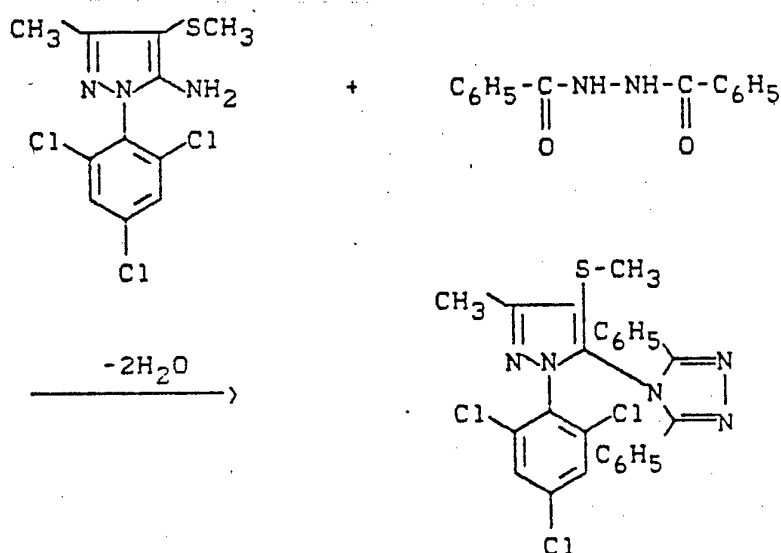
Verwendet man beispielsweise 5-Amino-1-phenyl-4-dichlor-fluormethylsulphenyl-pyrazol und 2,5-Diethoxytetrahydrofuran als Ausgangsstoffe, so lässt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema darstellen:



Verwendet man beispielsweise 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-5-hydrazino-4-trifluormethylsulfonyl-pyrazol und 1,1,3,3-Tetramethoxypropan als Ausgangsstoffe, so lässt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema darstellen:



Verwendet man beispielsweise 5-Amino-4-methylthio-3-methyl-1-(2,4,6-trichlorphenyl)-pyrazol und 1,2-Dibenzoylhydrazin als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) durch das folgende Formelschema darstellen:

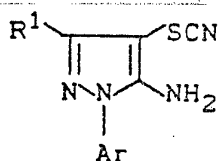


Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (c) als Ausgangsstoffe benötigten 5-Amino-1-aryl-pyrazole sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) stehen

R^1 , R^2 , Ar und n vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

Die 5-Amino-1-aryl-pyrazole der Formel (II) sind teilweise bekannt (vgl. z. B. *Pharmaco. Ed. Sci.* **26**, 276–293 [1971] oder *Mycopathologica* **74**, 7–14 [1981] vgl. auch C. A. **96**: 196411j bzw. C. A. **95**: 36257q; DE-OS 3402308); teilweise sind sie Gegenstand einer eigenen vorgängigen noch nicht publizierten Patentanmeldung (vgl. DE-P 3517843) und können in Analogie zu den dort beschriebenen Herstellungsverfahren erhalten werden, beispielsweise, wenn man

4-Thiocyanato-5-aminopyrazole der allgemeinen Formel (VII),

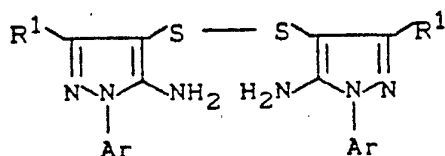


(VII)

in welcher

R^1 und Ar die oben angegebene Bedeutung haben, oder

Bis-(pyrazolyl)-disulfide der Formel (VIII),



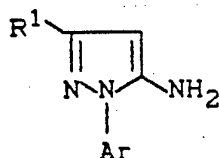
(VIII)

in welcher
R¹ und Ar die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Halogeniden der Formel (IX),



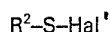
(IX)

in welcher
R² die oben angegebene Bedeutung hat und
Hal für Halogen insbesondere für Chlor oder Brom steht,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Methanol sowie in Gegenwart eines geeigneten
Reduktionsmittels wie beispielsweise Natriumborhydrid oder Natriumdithionit und in Gegenwart einer Base wie beispielsweise
Kaliumhydroxid bei Temperaturen zwischen 20°C und 90°C umsetzt,
oder wenn man
4-unsubstituierte 5-Amino-pyrazole der Formel (X),



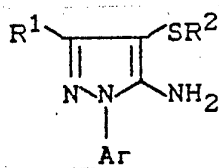
(X)

in welcher
R¹ und Ar die oben angegebenen Bedeutungen haben,
mit Sulfenylhalogeniden der Formel (XI),



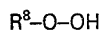
(XI)

in welcher
R² die oben angegebene Bedeutung hat und
Hal für Halogen, insbesondere für Chlor oder Brom steht,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Dichlormethan und gegebenenfalls in Gegenwart
eines Säurebindemittels wie beispielsweise Pyridin bei Temperaturen zwischen 0°C und 50°C umsetzt;
oder wenn man
die nach den oben beschriebenen Verfahren erhältlichen 5-Aminopyrazole der Formel (IIa),



(IIa)

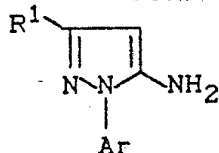
in welcher
R¹, R² und Ar die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Oxidationsmitteln der Formel (XII),



(XII)

in welcher
R⁸ für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkanoyl oder Aroyl steht, insbesondere für Wasserstoff, für
Acetyl, für Propionyl, für Trifluoracetyl oder für gegebenenfalls substituiertes Benzoyl, wie beispielsweise 3-Chlorbenzoyl
oder 4-Nitrobenzoyl steht,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Dichlormethan, gegebenenfalls in Gegenwart eines
Katalysators bei beispielsweise Ammoniummolybdat und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels wie
beispielsweise Natriumcarbonat bei Temperaturen zwischen 0°C und +50°C am Schwefel der Sulfenylgruppe in 4-Position des
Pyrazolringes oxidiert.

Die 4-Thiocyanato-5-aminopyrazole der Formel (VII) sind teilweise bekannt (vgl. z. B. Pharmaco Ed. Sci. **38**, 274-282 [1983]). Man
erhält sie beispielsweise, wenn man 4-unsubstituierte 5-Aminopyrazole der Formel (X),



(X)

in welcher

R^1 und Ar die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Ammoniumthiocyanat in Gegenwart von Brom und Essigsäure bei Temperaturen zwischen -20°C und $+20^\circ\text{C}$ umgesetzt.

Die Bis-(pyrazolyl)-disulfide der Formel (VIII) sind noch nicht bekannt. Man erhält sie, wenn man die oben beschriebenen 4-Thiocyanato-5-amino-pyrazole der Formel (VII) mit wäßriger Salzsäure, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie beispielsweise Ethanol bei Temperaturen zwischen 20°C und 120°C umsetzt.

Die 4-unsubstituierten 5-Aminopyrazole der Formel (X) sind bekannt (vgl. z. B. J. Org. Chem. **36**, 2972-2974 [1971]) oder J. Heterocyclic Chemistry **7**, 345-349 [1970]; C. A. **62**: 13137c oder DE-OS 3402308) oder können nach bekannten Verfahren in einfacher analoger Weise erhalten werden (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

Die Halogenide der Formel (IX), die Sulfenylhalogenide der Formel (XI) und die Oxidationsmittel der Formel (XII) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten 1,4-Dicarbonylverbindungen bzw. deren Acetale, Ketale oder cyclische Acetalstrukturen sind durch die Formeln (IIIa-c) allgemein definiert. In diesen Formeln (IIIa-c) stehen R^3 und R^4 vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

In der Formel (IIIb) steht R^5 vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methyl oder Ethyl. In der Formel (IIIc) steht R^6 vorzugsweise ebenfalls für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methyl oder Ethyl.

Die 1,4-Dicarbonylverbindungen der Formel (IIIa), deren Acetale oder Ketale der Formel (IIIb) und deren cyclische Acetalstrukturen der Formel (IIIc) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe benötigten 5-Hydrazino-1-aryl-pyrazole sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel (IV) stehen R^1 , R^2 , Ar und n vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

Die 5-Hydrazino-1-aryl-pyrazole der Formel (IV) sind noch nicht bekannt. Die Verbindungen der Formel (IV) zeigen ebenfalls eine stark ausgeprägte pestizide und insbesondere insektizide Wirksamkeit.

Man erhält sie, wenn man 5-Amino-1-aryl-pyrazole der Formel (II),



in welcher

R^1 , R^2 , Ar und n die oben angegebene Bedeutung haben, zunächst in einer ersten Stufe mit Nitrit-Verbindungen der Formel (XIII),



in welcher

R^9 für Wasserstoff, Alkyl oder für ein Alkalimetallkation steht,

In Gegenwart einer Halogenwasserstoffsäure wie beispielsweise Chlorwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure oder in Gegenwart eines Haloforms wie beispielsweise Chloroform oder Bromoform bei Temperaturen zwischen -20°C und $+80^\circ\text{C}$ in üblicher Art und Weise diazotiert (vgl. z. B. „Organikum“ 15. Auflage VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1981, S. 652ff.; J. Chem. Soc. C. **1966**, 1249 oder Rev. Latinoam, Quim. **13**, 100-102 [1982]) und die so erhältlichen 5-Halogen-1-aryl-pyrazole der Formel (XIV),



in welcher

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

Hal für Halogen, insbesondere für Chlor oder Brom steht,

mit Hydrazinhydrat gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie beispielsweise Dioxan bei Temperaturen zwischen 20°C und 120°C umgesetzt.

Die Nitritverbindungen der Formel (XIII) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten 1,3-Dicarbonylverbindungen bzw. deren Acetale oder Ketale sind durch die Formel (Va) und (Vb) allgemein definiert. In diesen Formeln (Va) und (Vb) stehen R^3 und R^4 vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

R^5 in der Formel (Vb) steht vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methyl oder Ethyl.

Die 1,3-Dicarbonylverbindungen der Formel (Va) und deren Acetale oder Ketale der Formel (Vb) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Diacylhydrazine sind

durch die Formel (VI) allgemein definiert. In dieser Formel (VI) stehen R^3 und R^4 vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

Die Diacylhydrazine der Formel (VI) sind ebenfalls allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) kommen inerte organische Lösungsmittel infrage.

Hierzu gehören insbesondere aliphatische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ether, wie Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder diethylether, Alkohole wie Methanol, Ethanol oder Propanol, deren Gemische mit Wasser oder Säuren, wie Essigsäure oder deren Gemische mit Wasser.

Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Als solche verwendet man vorzugsweise anorganische oder organische Säuren, wie beispielsweise Essigsäure oder p-Toluolsulfonsäure.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 20°C und 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 60°C und 150°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) setzt man pro Mol an 5-Amino-1-aryl-pyrazol der Formel (II) im allgemeinen 1,0 bis 10,0 Mol, vorzugsweise 2,0 bis 5,0 Mol an 1,4-Dicarbonylderivat der Formel (III a), (III b) oder (III c) ein und gegebenenfalls 0,001 bis 10,0 Mol, vorzugsweise 0,01 bis 5,0 Mol an Reaktionshilfsmittel ein. Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (Ia) erfolgt nach allgemein üblichen Methoden.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) kommen ebenfalls inerte organische Lösungsmittel infrage. Vorzugsweise verwendet man die bei Verfahren (a) aufgezählten Lösungsmittel.

Das erfindungsgemäße Verfahren (b) wird gegebenenfalls ebenfalls in Gegenwart eines geeigneten Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Als solche verwendet man vorzugsweise die bei Verfahren (a) aufgeführten Reaktionshilfsmittel.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) ebenfalls in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 50°C und 150°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) setzt man pro Mol an 5-Hydrazino-1-aryl-pyrazol der Formel (IV) im allgemeinen 1,0 bis 10,0 Mol, vorzugsweise 2,0 bis 5,0 Mol an 1,3-Dicarbonylverbindung der Formel (Va) oder (Vb) und gegebenenfalls 0,001 bis 10,0 Mol, vorzugsweise 0,01 bis 5,0 Mol an Reaktionshilfsmittel ein.

Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (Ib) erfolgt nach allgemein üblichen Methoden.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) kommen ebenfalls inerte organische Lösungsmittel infrage. Vorzugsweise verwendet man die bei Verfahren (a) aufgezählten Lösungsmittel.

Das erfindungsgemäße Verfahren (c) wird gegebenenfalls ebenfalls in Gegenwart eines geeigneten Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Als solche verwendet man vorzugsweise die bei Verfahren (a) aufgeführten Reaktionshilfsmittel.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) ebenfalls in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 50°C und 150°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) setzt man pro Mol an 5-Amino-1-aryl-pyrazol der Formel (II) im allgemeinen 1,0 bis 10,0 Mol, vorzugsweise 2,0 bis 5,0 Mol an Diacylhydrazin der Formel (VI) und gegebenenfalls 0,001 bis 10,0 Mol, vorzugsweise 0,01 bis 5 Mol an Reaktionshilfsmittel ein.

Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (Ic) erfolgt nach allgemein üblichen Methoden.

Die Wirkstoffe gemäß den allgemeinen Formeln (I) und (IV) eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertotoxicität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, 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*.

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. *Scutigera immaculata*.

Aus der Ordnung 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*.

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.

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.

Aus der Ordnung der Homoptera z. B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis 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.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z. B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatomia 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., Laphygma exigua, Mamestra brassicae, Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera spp., Trichopolusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana.

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

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

Aus der Ordnung der Diptera z. B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomya 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, 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.

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

Sie sind gegen normalsensible und resistente Arten und Stämme, sowie gegen alle parasitierenden und nicht parasitierenden Entwicklungsstadien der Ektoparasiten wirksam.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zeichnen sich durch eine hohe insektizide Wirksamkeit aus. Sie lassen sich mit besonders gutem Erfolg gegen pflanzenschädigende Insekten, wie beispielsweise gegen die Larven des Meerrettichblattkäfers (Phaedon cochleariae) sowie gegen die Raupen der Kohlschabe (Plutella maculipennis) einsetzen. Daneben eignen sie sich auch hervorragend zur Bekämpfung von Bodeninsekten und lassen sich beispielsweise zur Bekämpfung von Phorbia antiqua Maden einsetzen.

Außerdem besitzen die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine hohe Wirkung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge und lassen sich beispielsweise zur Bekämpfung von Schaben (Blattella germanica), der Stubenfliege (Musca domestica) oder zur Bekämpfung des gemeinen Kornkäfers (Sitophilus granarius) einsetzen. Darüber hinaus lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von parasitisch lebenden Warmblüterschädlingen wie beispielsweise gegen die Larven der Goldfliege (Lucilia cuprina) einsetzen. Daneben besitzen die erfindungsgemäßen Wirkstoffe in entsprechenden Aufwandsmengen auch eine gute fungizide Wirksamkeit und lassen sich beispielsweise zur Bekämpfung von Botrytis- und Venturia-Arten einsetzen. Auch die Zwischenprodukte der Formel (IV) zeigen gute insektizide Eigenschaften.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, wirkstoffimprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie 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, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden 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, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, 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 Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z. B. Aerosol-Treibgas, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z. B. Alkylaryl-polyglykol-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 pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyankobalt 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 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen 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.

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 wirksam sein muß.

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.

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

Die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von Insekten, Milben, Zecken usw. auf dem Gebiet der Tierhaltung und Viehzucht, wobei durch die Bekämpfung der Schädlinge bessere Ergebnisse, z. B. höhere Milchleistungen, höheres Gewicht, schöneres Tierfell, längere Lebensdauer usw. erreicht werden können.

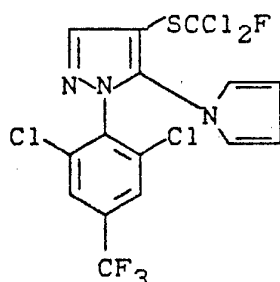
Die Anwendung der erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe geschieht auf diesem Gebiet in bekannter Weise wie durch orale Anwendung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Granulaten, durch dermale bzw. äußerliche Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens (Dippen), Sprühens (Sprayen), Aufgießens (pour-on and spot-on) und des Einpuderns sowie durch parenterale Anwendung in Form beispielsweise der Injektion sowie ferner durch das „feed-through“-Verfahren. Daneben ist auch eine Anwendung als Formkörper (Halsband, Ohrmarke) möglich.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

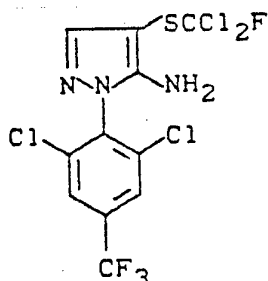
Herstellungsbeispiele:

Beispiel 1:



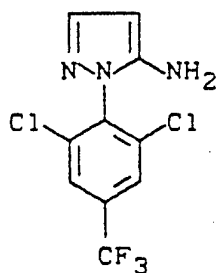
10g (0,025 Mol) 5-Amino-4-dichlorfluormethylthio-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol und 8,8g (0,055 Mol) 2,5-Diethoxytetrahydrofuran werden in 60ml Eisessig 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung gießt man die erkaltete Reaktionsmischung in Wasser, extrahiert mehrfach mit Dichlormethan, trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand kristallisiert beim Verreiben mit Ligroin. Man erhält 8,5g (71% der Theorie) an 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-5-(pyrrol-1-yl)-4-dichlorfluormethylsulphenyl-pyrazol vom Schmelzpunkt 93°C.

Herstellung der Ausgangsverbindungen



10g (0,034 Mol) 5-Amino-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol werden in 50ml Eisessig gelöst und bei Raumtemperatur tropfenweise mit 6,1g (0,036 Mol) Dichlorfluormethylsulphenylchlorid versetzt. Die Temperatur steigt bis auf ca. 40°C an. Die Reaktionsmischung wird 2 Stunden gerührt und danach in eine Mischung aus 200ml Wasser und 50ml Dichlormethan eingetragen. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige mit zweimal 20ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit Natriumhydrogencarbonat- und Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt.

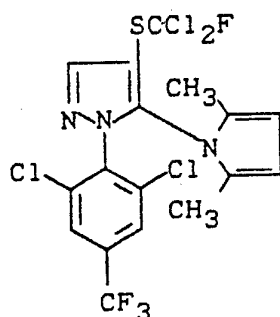
Man erhält 13,6g (94% der Theorie) an 5-Amino-4-dichlorfluormethylsulphenyl-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol vom Schmelzpunkt 100°C–103°C.



24,5 g (0,1 Mol) 2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenylhydrazin und 20 mg Ethylendiamin-tetraessigsäure-Dinatriumsalz (= Titriplex III) in 150 ml Methanol werden bei Rückflußtemperatur tropfenweise mit 25 ml (27,6 g/0,3 Mol) 2-Chlor-acrylnitril versetzt. Nach beendeter Zugabe erhitzt man weitere 8 Stunden auf Rückflußtemperatur, tropft dann 9 ml (0,16 Mol) 96%ige Schwefelsäure zu und erhitzt weitere 6 Stunden auf Rückflußtemperatur. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird mit 33,5 g (0,3 Mol) wasserfreiem Natriumcarbonat versetzt. Nach 4 Stunden entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in 500 ml Wasser auf und rührt 10 Stunden bei Raumtemperatur. Man filtriert den ausgefallenen Niederschlag ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet im Vakuum bei 50°C.

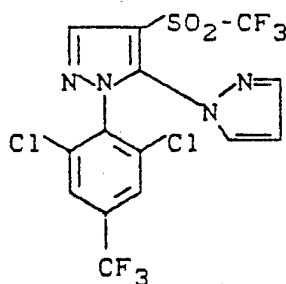
Man erhält 28,5 g (96% der Theorie) 5-Amino-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol vom Schmelzpunkt 103°C–105°C.

Beispiel 2:

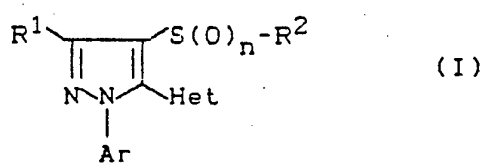


5 g (0,013 Mol) 5-Amino-4-dichlorfluormethylthio-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol und 3 g (0,026 Mol) Acetonylacetone werden zusammen mit 0,5 g p-Toluolsulfonsäure in 150 ml Toluol 24 Stunden über einen Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhält 6,0 g (94% der Theorie) an 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-5-(2,5-dimethyl-pyrrol-1-yl)-4-dichlorfluormethylsulphenyl-pyrazol vom Schmelzpunkt 72°C–75°C.

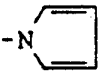
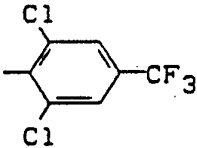
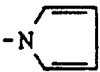
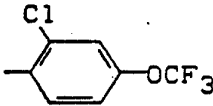
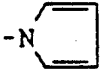
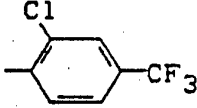
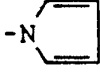
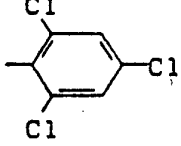
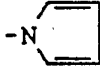
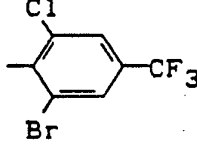
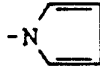
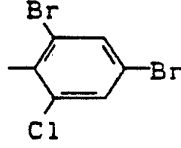
Beispiel 3:

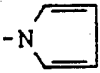
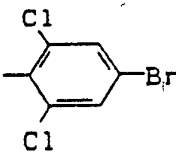
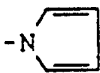
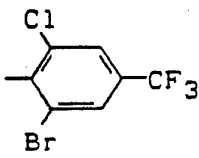
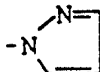
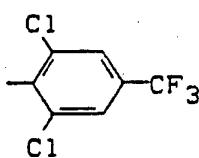
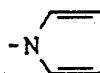
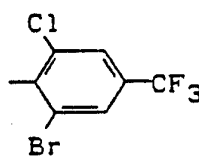
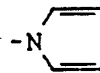
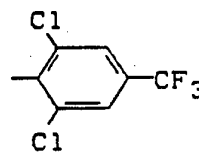
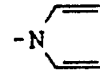
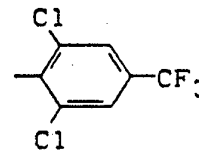


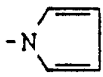
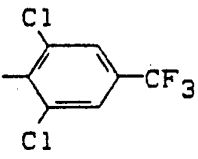
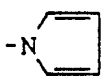
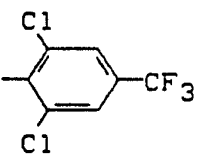
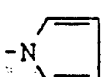
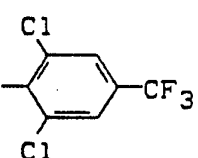
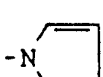
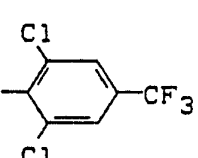
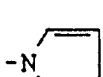
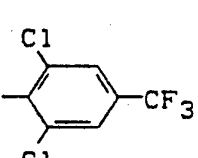
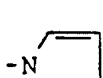
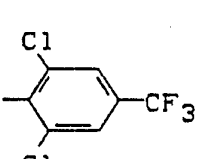
Zu 3 g (0,0068 Mol) 5-Hydrazino-4-(trifluormethylsulfonyl)-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol in 7 ml Ethanol gibt man bei 20°C bis 25°C nacheinander 1,2 ml (0,0078 Mol) 1,1,3,3-Tetramethoxypropan und 0,2 ml (0,0034 Mol) 96%ige Schwefelsäure. Man erhitzt die Reaktionsmischung für 2 Stunden auf Rückflußtemperatur, kühlt ab, neutralisiert mit 0,36 g (0,0034 Mol) Natriumcarbonat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird in Wasser suspendiert, filtriert, nochmals mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 2,5 g (77% der Theorie) an 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-5-(pyrazol-1-yl)-4-trifluormethylsulfonyl-pyrazol vom Schmelzpunkt 127°C bis 133°C. In entsprechender Weise und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden 5-Heterocycl-1-aryl-pyrazole der allgemeinen Formel (I):

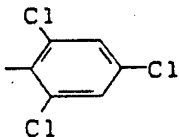
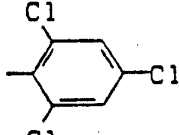
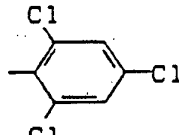
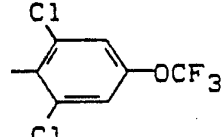
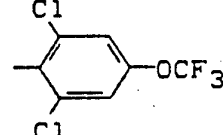
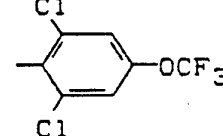


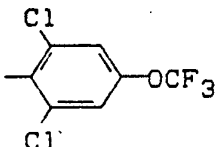
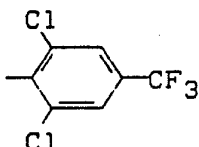
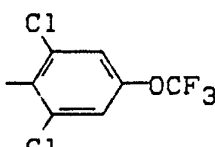
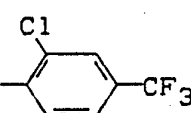
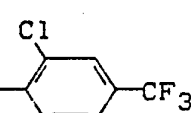
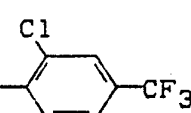
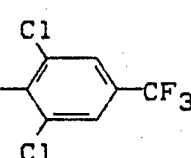
Bsp. Nr.	R ¹	-S(O) _n -R ²	Het	Ar	Schmelz- punkt / °C
4	H	-SCCl ₂ F			118-122 °C
5	H	-SCF ₃			59-63 °C
6	H	-SCCl ₂ F			97-100 °C
7	H	-SCCl ₂ F			90-96 °C

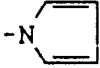
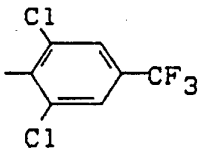
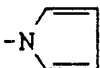
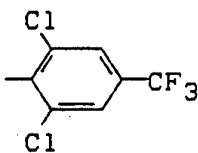
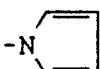
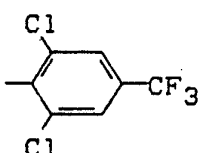
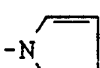
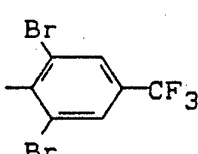
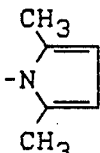
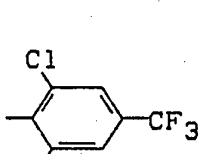
Bsp. Nr.	R ¹	-S(O) _n -R ²	Het	Ar	Schmelz- punkt / °C
8	H	-SO ₂ -CCl ₂ F			122 °C
9	H	-SCF ₃			Kp 150 °C/ 0.4 mbar
10	H	-SCCl ₂ F			¹ H-NMR*); 6,24; 6,66
11	H	-SCF ₃			¹ H-NMR*); 6,19; 6,69
12	H	-SCCl ₂ F			102-104 °C
13	H	-SCCl ₂ F			117-121 °C

Bsp. Nr.	R ¹	-S(O) _n -R ²	Het	Ar	Schmelz- punkt/°C
14	H	-SCCl ₂ F			113-118 °C
15	H	-S(O)-CCl ₂ F			111-118 °C
16	H	-SO ₂ -CCl ₂ F			145-150 °C
17	H	-S-CClF ₂			93-98 °C
18	H	-S(O)-CF ₃			75-79 °C
19	H	-SO ₂ -CF ₃			62-66 °C

Bsp. Nr.	R ¹	-S(O) _n -R ²	Het	Ar	Schmelzpunkt/°C
20	CH ₃	-SCCl ₂ F			¹ H-NMR*); 6,23; 6,74
21	CH ₃	-SCF ₃			¹ H-NMR*); 6,22; 6,72
22	H	-SCH ₃			54-56 °C
23	H	-SC ₂ H ₅			81 °C
24	H	-SO ₂ -C ₂ H ₅			110 °C
25	CH ₃	-S-C ₂ H ₅			62 °C

Bsp. Nr.	R ¹	-S(O) _n -R ²	Het	Ar	Schmelz- punkt / °C
26	CH ₃	-S-CF ₃			¹ H-NMR*): 6,24; 6,76
27	CH ₃	-S-CCl ₂ F			¹ H-NMR*): 6,16; 6,70
28	CH ₃	-S-CClF ₂			¹ H-NMR*): 6,17; 6,67
29	CH ₃	-SCF ₃			¹ H-NMR*): 6,17; 6,70
30	CH ₃	-S-CCl ₂ F			¹ H-NMR*): 6,18; 6,71
31	CH ₃	-S-CClF ₂			¹ H-NMR*): 6,18; 6,70

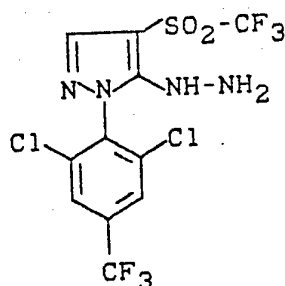
Bsp. Nr.	R ¹	-S(O) _n -R ²	Het	Ar	Schmelz- punkt/°C
32	H	-S-CClF ₂			Kp 200 °C/ 0.01 mbar
33	CH ₃	-S-CClF ₂			¹ H-NMR*): 6,17; 6,67
34	H	-SO ₂ -CClF ₂			Kp 165 °C/ 0.01 mbar
35	CH ₃	-S-CCl ₂ F			Öl
36	CH ₃	-S-CClF ₂			Öl
37	CH ₃	-S-CF ₃			Öl
38	CH ₃	-S(O)-CF ₃			Fp 96-97° C

Bsp. Nr.	R ¹	-S(O) _n -R ²	Het	Ar	Schmelzpunkt /° C
39	CH ₃	-SO ₂ -CF ₃			Öl
40	H	-S(O)-CCl ₂ F			Fp 123-124° C
41	H	-S-CClF ₂			Fp 97-98° C
42	H	-S-CClF ₂			Fp 106-109° C
43	H	-S-CF ₃			Öl

*) Die ¹H-NMR-Spektren wurden in CDCl₃ aufgenommen mit Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard. Angegeben sind δ-Werte in ppm.

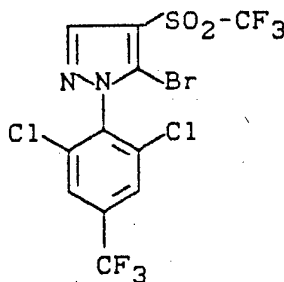
Herstellung der Ausgangsverbindungen der Formel IV

Beispiel IV-1:



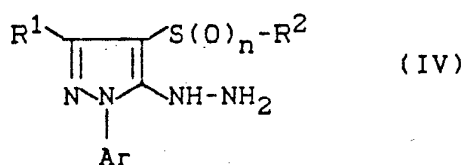
Zu 10g (0,02 Mol) 5-Brom-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-4-trifluormethylsulfonyl-pyrazol in 140 ml Dioxan gibt man bei Raumtemperatur 2,5ml (0,065 Mol) Hydrazinhydrat und erwärmt unter Rühren 4 Stunden lang auf 60°C. Zur Aufarbeitung entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und reinigt das zurückbleibende Öl chromatographisch (Kieselgel, Laufmittel: Dichlormethan). Man erhält 6,5g (72% der Theorie) an 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-5-hydrazino-4-trifluormethylsulfonyl-pyrazol vom Schmelzpunkt 154°C.

Herstellung der Ausgangsverbindung:



Eine Suspension von 28 g (0,065 Mol) 5-Amino-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-4-trifluormethylsulfonyl-pyrazol in 70 ml Bromoform gibt man bei 20°C bis 25°C zu einer Lösung von 15,5 ml (0,13 Mol) t-Butylnitrit in 30 ml Bromoform. Dabei steigt die Temperatur auf 40°C an. Man rührt 15 Stunden bei Raumtemperatur nach, setzt 200 ml Dichlormethan zu, wäscht nacheinander mit wässriger Natriumhydrogencarbonat, Natriumthiosulfat und Natriumchloridlösung, trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Das zurückbleibende Öl wird chromatographisch (Kieselgel, Laufmittel: Dichlormethan) gereinigt. Man erhält 13,8 g (43% der Theorie) an 5-Brom-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-4-trifluormethylsulfonyl-pyrazol vom Schmelzpunkt 90°C bis 91°C.

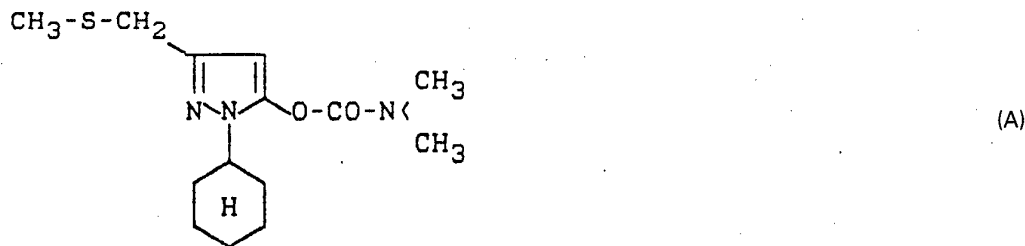
In entsprechender Weise und gemäß den allgemeinen Angaben der Herstellung erhält man die folgenden 5-Hydrazino-1-aryl der allgemeinen Formel (IV):



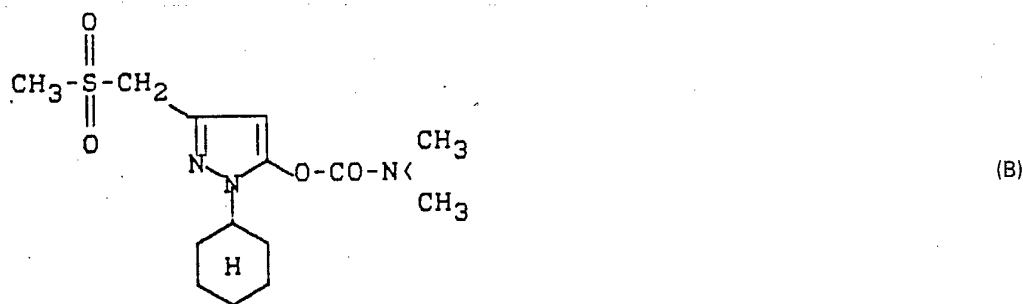
Bsp. Nr.	R ¹	-S(O) _n -R ²	Ar	Schmelz- punkt /° C
IV-2	H	-SO ₂ -CCl ₂ F		172-173 °C
IV-3	H	-SO ₂ -CCl ₂ F		153-168 °C
IV-4	H	-SCCl ₂ F		

Anwendungsbeispiele:

In den folgenden Anwendungsbeispielen wurden die nachstehend aufgeführten Verbindungen als Vergleichssubstanz eingesetzt:



1-Cyclohexyl-5-[N,N-(dimethyl)-carbamoyloxy]-3-methylthiomethyl-pyrazol (bekannt aus DE-OS 2839270);



1-Cyclohexyl-5-[N,N-(dimethyl)-carbamoyloxy]-3-methylsulfonylmethyl-pyrazol (bekannt aus DE-OS 2839270).

Beispiel A

Phaedon-Larven-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

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.

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

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

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik; 1, 2, 5, 8, 10, 12, 15, 16, 17, 18, 19, 34.

Beispiel B

Plutella-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

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.

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.

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik; 1, 2, 5, 8, 10, 12, 15, 16, 17, 18, 19, 34.

Beispiel C

Grenzkonzentrations-Test/Bodeninsekten

Testinsekt: *Phorbia antiqua*-Maden im Boden

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

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

Die Wirkstoffzubereitung wird innig mit dem Boden vermischt. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (= mg/l) angegeben wird. Man füllt den Boden in Töpfe und läßt diese bei Raumtemperatur stehen.

Nach 24 Stunden werden die Testtiere in den behandelten Boden gegeben und nach weiteren 2 bis 7 Tagen wird der Wirkungsgrad des Wirkstoffs durch Auszählen der toten und lebenden Testinsekten in % bestimmt. Der Wirkungsgrad ist 100 %, wenn alle Testinsekten abgetötet worden sind, er ist 0 %, wenn noch genau so viele Testinsekten leben wie bei der unbehandelten Kontrolle.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 1, 5, 10, 12, 19, IV–2.

Beispiel D

Grenzkonzentrations-Test/Wurzelsystemische Wirkung

Testinsekt: *Phaedon cochleariae*-Larven

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

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

Die Wirkstoffzubereitung wird innig mit Boden vermischt. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (= mg/l) angegeben wird. Man füllt den behandelten Boden in Töpfe und bepflanzt diese mit Kohl (*Brassica oleracea*). Der Wirkstoff kann so von den Pflanzenwurzeln aus dem Boden aufgenommen und in die Behälter transportiert werden.

Für den Nachweis des wurzelsystemischen Effektes werden nach 7 Tagen ausschließlich die Blätter mit den obengenannten Testtieren besetzt. Nach weiteren 2 Tagen erfolgt die Auswertung durch Zählen oder Schätzen der toten Tiere. Aus den Abtötungszahlen wird die wurzelsystemische Wirkung des Wirkstoffs abgeleitet. Sie ist 100 %, wenn alle Testtiere abgetötet sind und 0 %, wenn noch genau so viele Testinsekten leben wie bei der unbehandelten Kontrolle.

Bei diesem Test zeigt z.B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 5.

Beispiel E

LD₁₀₀-Test

Testtiere: *Musca domestica*-Maden (resistent)

Zahl der Testtiere: 25

Lösungsmittel: Aceton

2 Gewichtsteile Wirkstoff werden in 1000 Volumenteilen Lösungsmittel aufgenommen. Die so erhaltene Lösung wird mit weiterem Lösungsmittel auf die gewünschten geringeren Konzentrationen verdünnt.

2,5 ml Wirkstofflösung werden in eine Petrischale pipettiert. Auf dem Boden der Petrischale befindet sich ein Filterpapier mit einem Durchmesser von etwa 9,5 cm. Die Petrischale bleibt so lange offen stehen, bis das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist. Je nach Konzentration der Wirkstofflösung ist die Menge Wirkstoff pro m² Filterpapier verschieden hoch. Anschließend gibt man die angegebene Anzahl der Testtiere in die Petrischale und bedeckt sie mit einem Glasdeckel.

14 Tage nach dem Ansetzen der Versuche wird nach Abbott die Zahl der aus den Maden schlüpfenden Fliegen kontrolliert und die Verhinderung des Schlüpfens in % bestimmt.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 1, 2, 3, 5, 8, 9, 10, 11, 12, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 und 23 sowie IV–2, IV–4.

Beispiel F

LD₁₀₀-Test

Testtiere: *Sitophilus granarius*

Lösungsmittel: Aceton

2 Gewichtsteile Wirkstoff werden in 1000 Volumenteilen Lösungsmittel aufgenommen. Die so erhaltene Lösung wird mit weiterem Lösungsmittel auf die gewünschten Konzentrationen verdünnt.

2,5 ml Wirkstofflösung werden in eine Petrischale pipettiert. Auf dem Boden der Petrischale befindet sich ein Filterpapier mit einem Durchmesser von etwa 9,5 cm. Die Petrischale bleibt so lange offen stehen, bis das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist. Je nach Konzentration der Wirkstofflösung ist die Menge Wirkstoff pro m² Filterpapier verschieden hoch. Anschließend gibt man die angegebene Anzahl der Testtiere in die Petrischale und bedeckt sie mit einem Glasdeckel.

Der Zustand der Testtiere wird 3 Tage nach Ansetzen der Versuche kontrolliert. Bestimmt wird die Abtötung in %. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Testtiere abgetötet wurden: 0 % bedeutet, daß keine Testtiere abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 1, 2, 3, 5, 9, 10, 11, 12, 14, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, IV–1 und IV–2.

Beispiel G

Test mit *Lucilia cuprina*-Larven (OP-res. Goondiwindi-Stamm)

Emulgator: 35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethylether

35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man drei Gewichtsteile Wirkstoff mit sieben Gewichtsteilen des oben angegebenen Lösungsmittelgemisches und verdünnt das so erhaltene Konzentrat mit Wasser auf die jeweils gewünschte Konzentration.

Etwa 20 *Lucilia cuprina* res.-Larven werden in ein Teströhrchen gebracht, welches ca. 1 cm² Pferdefleisch und 0,5 ml der Wirkstoffzubereitung enthält. Nach 24 Stunden wird der Abtötungsgrad bestimmt.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 1 und 2.