

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 143 390

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

			Int. Cl. ³
(11)	143 390	(44)	20.08.80
		3(51)	A 01 N 47/18 C 07 D 231/20
(21)	AP A 01 N / 212 677	(22)	04.05.79
(31)	P 28 19 932.8	(32)	06.05.78
		(33)	DE

(71) siehe (73)

(72) Maurer, Fritz, Dr.; Riebel, Hans-Jochem, Dr.; Schröder, Rolf, Dr.; Hammann, Ingeborg, Dr.; Homeyer, Bernhard, Dr., DE

(73) Bayer AG, Leverkusen, DE

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

(54) Neue Insektizide

(57) Die Erfindung betrifft die neuen N,N-Dimethyl-O-pyrazolyl-carbaminsäureester der Formel I, in welcher R, R¹ und n die in der Beschreibung angegebene Bedeutung besitzen. Sie zeichnen sich durch eine starke insektizide Wirksamkeit aus. Sie werden erhalten, wenn man

a) Hydroxy-pyrazole der Formel II mit N,N-Dimethylcarbaminsäure-halogeniden umsetzt oder

b) Hydroxypyrazole der Formel II mit Phosgen und Dimethylamin umsetzt oder

c) N,N-Dimethyl-O-pyrazol(5)yl-carbaminsäureester der Formel I, worin n für Null steht mit Wasserstoffperoxid oder mit m-Chlor-perbenzoesäure umsetzt. - Formeln I und II -



212 677 -1-

Neue Insektizide

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neue Insektizide, die N,N-Dimethyl-O-pyrazolyl-carbaminsäureester enthalten.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bereits bekannt, daß N,N-Dimethyl-O-pyrazolyl-carbaminsäureester, wie z. B. N,N-Dimethyl-O-(1-phenyl-3-methyl-pyrazol(5)yl)- und N,N-Dimethyl-O-(1-iso-propyl-3-methyl-pyrazol(5)yl)-carbaminsäureester, insektizide Eigenschaften aufweisen (vergleiche CH-PS 279 553 - Chem. Abstracts 47 (1953), 10172 a).

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer Insektizide mit verbesserten Eigenschaften.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Insektizide, die N,N-Dimethyl-O-pyrazolylcarbaminsäureester enthalten, aufzuzeigen.

Es wurden die neuen N,N-Dimethyl-O-pyrazolylcarbaminsäureester der Formel I

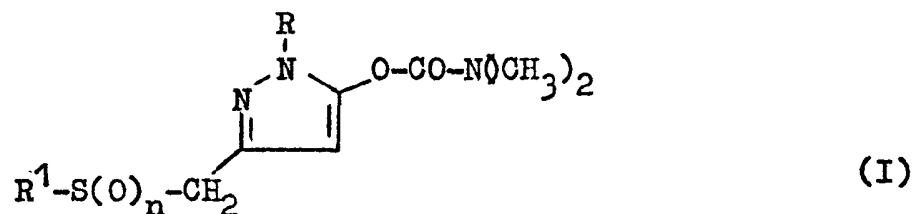
212 677

4.10.1979

AP C 07 D/212 677

55 400/11

- 2 -



in welcher

R für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl,

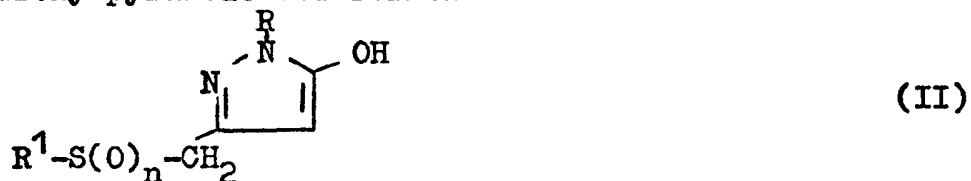
R¹ für Alkyl und

n für 1 oder 2 steht,

gefunden, die sich durch starke insektizide Wirksamkeit auszeichnen.

Die neuen N,N-Dimethyl-O-pyrazolyl-carbaminsäureester der Formel I erhält man, wenn man

a) Hydroxy-pyrazole der Formel



worin

R, R¹ und n die oben angegebene Bedeutung haben,

mit N,N-Dimethylcarbaminsäurehalogeniden der Formel



212 677

4.10.1979

AP C 07 D/212 677

55 400/11

- 3 -

worin

Hal für Chlor oder Brom steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels
umsetzt oder

b) Hydroxypyrazole der Formel II

worin R, R¹ und n die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Phosgen und anschließend mit Dimethylamin gegebenen-
falls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls
in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

c) N,N-Dimethyl-O-pyrazol(5)yl-carbaminsäureester der
Formel I,

worin R und R¹ die oben angegebene Bedeutung haben und
n für Null steht,

mit der äquimolaren Menge des Oxidationsmittels Wasser-
stoffperoxid, gegebenenfalls in Gegenwart eines Ver-
dünnungsmittels umgesetzt oder

d) N,N-Dimethyl-O-pyrazol(5)yl-carbaminsäureester der
Formel I,

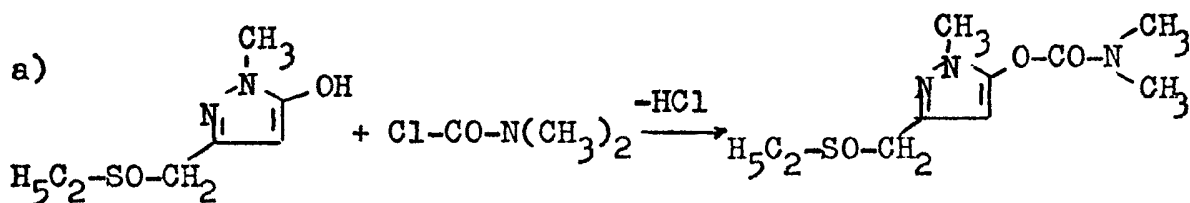
worin R und R¹ die oben angegebene Bedeutung haben und
n für Null steht,

mit wenigstens zwei Äquivalenten des Oxidationsmittels
m-Chlor-perbenzoesäure, gegebenenfalls in Gegenwart
eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen N,N-Dimethyl-O-pyrazolyl-carbaminsäureester eine bessere insektizide Wirkung als die entsprechenden aus dem Stand der Technik bereits bekannten Verbindungen analoger Konstitution und gleicher Wirkungsrichtung. Die Produkte gemäß vorliegender Erfindung stellen somit eine echte Bereicherung der Technik dar.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in welcher R, R¹ und n die bei den Ausgangsprodukten der Verfahren a - d angegebenen vorzugsweisen Bedeutungen besitzen (s. unten).

Verwendet man nach Verfahren (a) 1-Methyl-3-äthylsulfinyl-methyl-5-hydroxy-pyrazol und N,N-Dimethyl-carbaminsäurechlorid, nach Verfahren (c) N,N-Dimethyl-O-(1-methyl-3-äthylthiomethylpyrazol(5)yl)-carbaminsäureester und Wasserstoffperoxid, nach Verfahren (d) N,N-Dimethyl-O-(1-propyl-3-äthylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-carbaminsäureester und nach Verfahren (b) 1-tert.-Butyl-3-methylsulfinyl-methyl-5-hydroxy-pyrazol, Phosgen und Dimethylamin als Ausgangsstoffe, so können die Reaktionsabläufe durch folgende Formelschemata wiedergegeben werden:



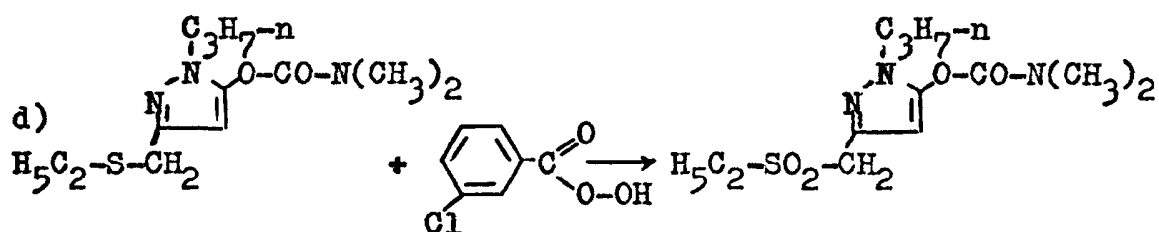
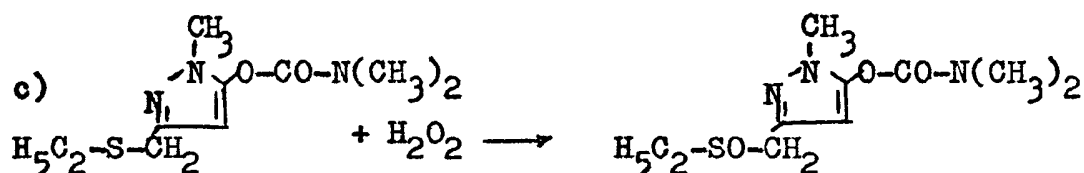
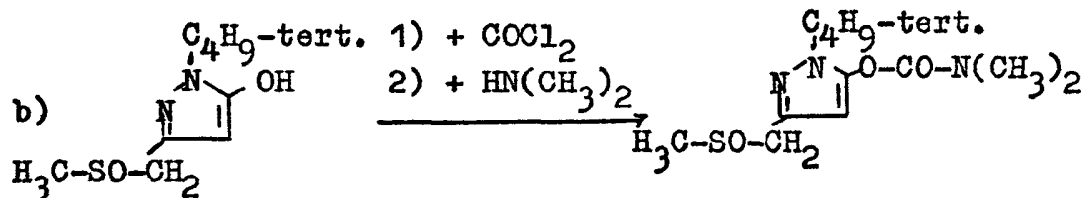
212 677

4.10.1979

AP C 07 D/212 677

55 400/11

- 5 -



Die bei Verfahren (a) und (b) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Hydroxy-pyrazole sind durch Formel II definiert. Vorzugsweise stehen darin

R für Wasserstoff sowie für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8, insbesondere 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und für Cyanäthyl,

R¹ für geradkettiges Alkyl mit 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und

n für 1 oder 2.

212 677

4.10.1979

AP C 07 D/212 677

- 6 -

55 400/11

Die Hydroxy-pyrazole der Formel II erhält man durch Umsetzung von Hydrazin oder Hydrazinderivaten mit -Alkylthioacetessigsäureestern bei 0 bis 40 °C in inerten Verdünnungsmitteln und anschließende Oxidation der dabei erhaltenen 3-Alkylthiomethyl-5-hydroxy-pyrazole mit Wasserstoffperoxid oder m-Chlorperbenzoesäure, ebenfalls bei 0 bis 40 °C und ebenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln.

Als Beispiele für die erfindungsgemäß zu verwendenden Hydroxy-pyrazole seien genannt:

3-Methylsulfinylmethyl-, 3-Äthylsulfinylmethyl- und 3-n-Propylsulfinylmethyl-5-hydroxy-pyrazol, 1-Methyl-3-methylsulfinylmethyl-, 1-Methyl-3-äthylsulfinylmethyl- und 1-Methyl-3-n-propyl-sulfinylmethyl-5-hydroxy-pyrazol, 1-Äthyl-3-methylsulfinylmethyl-, 1-Äthyl-3-äthylsulfinylmethyl- und 1-Äthyl-3-n-propyl-sulfinylmethyl-5-hydroxy-pyrazol, 1-n-Propyl-3-methylsulfinylmethyl-, 1-n-Propyl-3-äthylsulfinylmethyl- und 1-n-Propyl-3-n-propyl-sulfinylmethyl-5-hydroxy-pyrazol, 1-iso-Propyl-3-methylsulfinylmethyl-, 1-iso-Propyl-3-äthylsulfinylmethyl- und 1-iso-Propyl-3-n-propyl-sulfinylmethyl-5-hydroxy-pyrazol, 1-n-Butyl-3-methylsulfinylmethyl-, 1-n-Butyl-3-äthylsulfinylmethyl- und 1-n-Butyl-3-n-propyl-sulfinylmethyl-5-hydroxy-pyrazol, 1-iso-Butyl-3-methylsulfinylmethyl-, 1-iso-Butyl-3-äthylsulfinylmethyl- und 1-iso-Butyl-3-n-propyl-sulfinylmethyl-5-hydroxy-pyrazol, 1-sek.-Butyl-3-methylsulfinylmethyl-, 1-sek.-Butyl-3-äthylsulfinylmethyl- und 1-sek.-Butyl-3-n-propyl-sulfinylmethyl-5-hydroxy-pyrazol,

212 677

- 7 -

4.10.1979

AP C 07 D/212 677

55 400/11

1-n-Amyl-3-methylsulfinylmethyl-, 1-n-Amyl-3-äthylsulfinylmethyl- und 1-n-Amyl-3-n-propyl-sulfinylmethyl-5-hydroxy-pyrazol,
1-iso-Amyl-3-methylsulfinylmethyl-, 1-iso-Amyl-3-äthylsulfinylmethyl- und 1-iso-Amyl-3-n-propyl-sulfinylmethyl-5-hydroxy-pyrazol,
1-sek.-Amyl-3-methylsulfinylmethyl-, 1-sek.-Amyl-3-äthylsulfinylmethyl- und 1-sek.-Amyl-3-n-propyl-sulfinylmethyl-5-hydroxy-pyrazol sowie
1-(2-Cyano-äthyl)-3-methylsulfinylmethyl-,
1-(2-Cyano-äthyl)-3-äthylsulfinylmethyl- und
1-(2-Cyano-äthyl)-3-n-propylsulfinylmethyl-5-hydroxy-pyrazol.

Als Carbaminsäurehalogenid der Formel III wird bei Verfahren (a) vorzugsweise das nach literaturbekannten Verfahren herstellbare und häufig in der Technik verwendete N,N-Dimethyl-carbaminsäurechlorid eingesetzt.

Die bei den Verfahren (c) und (d) als Ausgangsstoffe einzusetzenden N,N-Dimethyl-O-(3-alkylthiomethylpyrazol-(5)yl)-carbaminsäureester sind durch Formel I mit der Maßgabe, daß n für Null steht, definiert. Sie können analog Verfahren (a) aus den entsprechenden 3-Alkylthiomethyl-5-hydroxy-pyrazolen und N,N-Dimethyl-carbaminsäurechlorid hergestellt werden.

Vorzugsweise werden in Verfahren (c) und (d) Verbindungen der Formel I, in der n für Null steht, und worin

R für Wasserstoff und geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8, insbesondere 1 bis 5 Kohlenstoff-

212 677

4.10.1979

AP C 07 D/212 677

- 8 -

55 400/11

atomen sowie für Cyanoäthyl steht und

R¹ für geradkettiges Alkyl mit 1 bis 5, insbesondere
1 bis 3 Kohlenstoffatomen steht,

als Ausgangsstoffe eingesetzt.

Als Beispiele seien genannt:

O-(1-Methyl-3-methylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-,
O-(1-Methyl-3-äthylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-,
O-(1-Methyl-3-n-propylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-,
O-(1-Äthyl-3-methylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-,
O-(1-Äthyl-3-äthylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-,
O-(1-Äthyl-3-n-propylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-,
O-(1-n-Propyl-3-methylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-,
O-(1-n-Propyl-3-äthylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-,
O-(1-n-Propyl-3-n-propylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-,
O-(1-iso-Propyl-3-methylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-,
O-(1-iso-Propyl-3-äthylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-,
O-(1-iso-Propyl-3-n-propylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-,
O-(1-n-Butyl-3-methylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-,
O-(1-n-Butyl-3-äthylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-,
O-(1-n-Butyl-3-n-propylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-,
O-(1-iso-Butyl-3-methylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-,
O-(1-iso-Butyl-3-äthylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-,
O-(1-iso-Butyl-3-n-propylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-,
O-(1-sek.-Butyl-3-methylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-,
O-(1-sek.-Butyl-3-äthylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-,
O-(1-sek.-Butyl-3-n-propylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-,
O-(1-n-Amyl-3-methylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-,
O-(1-n-Amyl-3-äthylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-,
O-(1-n-Amyl-3-n-propylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-,

212 677

4.10.1979

AP C 07 D/212 677

- 9 -

55 400/11

O-(1-iso-Amyl-3-methylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-,
O-(1-iso-Amyl-3-äthylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-,
O-(1-iso-Amyl-3-n-propylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-,
O-(1-sek.-Amyl-3-methylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-,
O-(1-sek.-Amyl-3-äthylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-,
O-(1-sek.-Amyl-3-n-propylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-,
O-(1-(2-Cyano-äthyl)-3-methylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-,
O-(1-(2-Cyano-äthyl)-3-äthylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-,
O-(1-(2-Cyano-äthyl)-3-n-propylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-,
sowie O-(3-Methylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-,
O-(3-Äthylthiomethyl-pyrazol(5)yl)- und
O-(3-n-Propylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-N,N-dimethyl-
carbaminsäureester.

Die in Verfahren (a) und (b) verwendeten Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid und m-Chlor-perbenzoesäure sind allgemein bekannte Verbindungen und können nach literaturbekannten Verfahren hergestellt werden.

Die Verfahren (a), (b), (c) und (d) zur Herstellung der neuen N,N-Dimethyl-O-pyrazolyl-carbaminsäureester werden bevorzugt unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als solche kommen praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage.

Hierzu gehören insbesondere aliphatische und aromatische, gegebenenfalls chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Äther, wie Diäthyl- und Dibutyläther, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone, wie Aceton, Methyläthyl-, Methylisopropyl- und Methylisobutylketon sowie Nitrile, wie Acetonitril und Propionitril.

212 677

4.10.1979

AP C 07 D/212 677

55 400/11

- 10 -

Für Verfahren (c) werden aliphatische Carbonsäuren, wie z. B. Essigsäure, als Lösungsmittel bevorzugt.

Als Säureakzeptoren können alle üblichen Säurebindemittel Verwendung finden. Besonders bewährt haben sich Alkali-carbonate und -alkoholate, wie Natrium- und Kaliumcarbonat, Natrium- und Kaliummethylat bzw. -äthylat, ferner aliphatische, aromatische oder heterocyclische Amine, beispielsweise Triäthylamin, Trimethylamin, Dimethylanilin, Dimethylbenzylamin und Pyridin.

Die Verfahren werden im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 0 und 80 °C durchgeführt. Bevorzugt wird für Verfahren (a) der Bereich zwischen 20 und 60 °C, für Verfahren (b), (c) und (d) der Bereich zwischen 5 und 25 °C.

Die Umsetzungen werden im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt.

Zur Durchführung von Verfahren (a) und (b) werden die Ausgangsstoffe gewöhnlich in äquimolaren Mengen eingesetzt. Ein Überschuß der einen oder anderen Reaktionskomponente bringt keine wesentlichen Vorteile. Die Umsetzung wird im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines Säureakzeptors durchgeführt. Nach Reaktionsende gießt man die Mischung in Wasser und schüttelt mit einem organischen Lösungsmittel, z.B. Toluol, aus. Die organische Phase wird dann wie üblich durch Waschen, Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels aufgearbeitet.

Bei Verfahren (c) werden die Reaktionspartner ebenfalls bevorzugt in äquimolaren Mengen eingesetzt. Die in der

212 677

4.10.1979

AP C 07 D/212 677

- 11 -

55 400/11

Regel hierbei als Verdünnungsmittel verwendete Essigsäure wird nach Reaktionsende im Vakuum abdestilliert. Danach gibt man ein organisches Lösungsmittel, z.B. Methylenchlorid, zu und arbeitet die organische Phase wie üblich durch Waschen, Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels auf.

Bei Verfahren (d) wird die als Oxidationsmittel verwendete m-Chlor-perbenzoesäure gewöhnlich im Überschuß eingesetzt, und zwar zwischen 2 und 3 Mol je Mol O-(3-Alkylthiomethyl-pyrazol(5)yl)-N,N-dimethyl-carbaminsäureester. Die Umsetzung wird gewöhnlich in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel durchgeführt. Man wäscht dann neutral und arbeitet wie unter (a) und (c) beschrieben auf.

Die neuen Verbindungen fallen zum Teil in Form von Ölen an, die sich zum Teil nicht unzersetzt destillieren lassen, jedoch durch sogenanntes "Andestillieren", d.h. durch längeres Erhitzen unter vermindertem Druck auf mäßig erhöhte Temperaturen, von den letzten flüchtigen Anteilen befreit und auf diese Weise gereinigt werden. Zu ihrer Charakterisierung dient der Brechungsindex.

Soweit die neuen Produkte nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels in fester Form anfallen, werden sie durch Umkristallisation gereinigt. Zur Charakterisierung dient der Schmelzpunkt.

Wie bereits mehrfach erwähnt, zeichnen sich die erfindungsgemäßen N,N-Dimethyl-O-pyrazolyl-carbaminsäureester durch eine hervorragende insektizide Wirkung aus.

212 677

4.10.1979

AP C 07 D/212 677

55 400/11

- 12 -

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, 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 der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

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

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leukophaea 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., *Damalina* spp.

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips fermoralis*, *Thrips tabaci*.

212 677

4.10.1979

AP C 07 D/212 677

55 400/11

- 13 -

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., Trichoplusia ni.,
Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum,
Rhizophorthera 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.,

4.10.1979

AP C 07 D/212 677

55 400/11

- 14 -

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., *Hopllocampa* 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., *Biblio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomya hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.

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

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Schäume, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Aerosole, Suspensions-Emulsionskonzentrate, Saatgutpuder, 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 ver-

212 677

- 15 -

4.10.1979

AP C 07 D/212 677

55 400/11

flüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum-erzeugenden 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 Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chloräthylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Äther und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, 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 schaum-erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und

212 677

4.10.1979

AP C 07 D/212 677

55 400/11

- 16 -

anionische Emulgatoren, wie Polyoxyäthylen-Fettsäure-Ester, Poxoxyäthylen-Fettalkohol-Äther, z.B. Alkylarylpolglykol-äther, 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.

Es können Farbstoffe, wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azol-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 Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe erfolgt in Form ihrer handelsüblichen Formulierungen und/oder den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 100 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepassten üblichen Weise.

212 677

4.10.1979

AP C 07 D/212 677

55 400/11

- 17 -

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 gekalkten Unterlagen aus.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise, wie durch orale Anwendung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Granulaten, durch dermale 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.

Ausführungsbeispiele:

Beispiel A

Myzus-Test

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykoläther

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*), die stark von der Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

212 677

4.10.1979

AP C 07 D/212 677

55 400/11

- 18 -

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

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 2, 14, 8, 10, 3, 1, 6, 5, 4, 7, 16, 9.

Beispiel B

Grenzkonzentrations-Test / Wurzelsystemische Wirkung

Testinsekt: *Myzus persicae*

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykoläther

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 Blätter transportiert werden.

212 677

4.10.1979

AP C 07 D/212 677

55 400/11

- 19 -

Für den Nachweis des wurzelsystemischen Effektes werden nach 7 Tagen ausschließlich die Blätter mit den oben genannten 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 zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 1, 2, 4, 5, 6, 14.

Beispiel C

Grenzkonzentrations-Test / Wurzelsystemische Wirkung

Testinsekt: *Phaedon cochleariae*-Larven

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykoläther

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

212 677

4.10.1979

AP C 07 D/212 677

55 400/11

- 20 -

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 Blätter transportiert werden.

Für den Nachweis des wurzelsystemischen Effektes werden nach 7 Tagen ausschließlich die Blätter mit den oben genannten 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 zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 1, 6.

212 677

4.10.1979

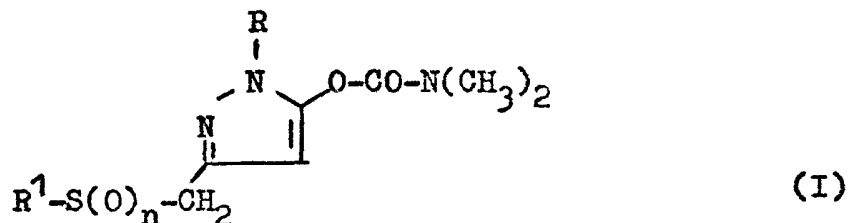
AP C 07 D/212 677

55 400/11

- 21 -

Erfindungsanspruch

1. Insektizides Mittel, gekennzeichnet dadurch, daß es einen Gehalt an mindestens einem N,N-Dimethyl-O-pyrazolyldcarbaminsäureester der Formel I



in welcher

R für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl,

R¹ für Alkyl und

n für 1 oder 2 steht, neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln, aufweist.

2. Verwendung von N,N-Dimethyl-O-pyrazolyldcarbaminsäureester der allgemeinen Formel (I) nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie zur Bekämpfung von Insekten eingesetzt werden.
3. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten, gekennzeichnet dadurch, daß man N,N-Dimethyl-O-pyrazolyldcarbaminsäureester der Formel (I) gemäß Punkt 1 auf Insekten und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

212 677

- 22 -

4.10.1979

AP C 07 D/212 677

55 400/11

4. Verfahren zur Herstellung insektizider Mittel, gekennzeichnet dadurch, daß man N,N-Dimethyl-O-pyrazolyl-carbaminsäureester der Formel (I) gemäß Punkt 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.