



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 263 440 A5

4(51) A 01 N 43/40
A 01 N 35/10
A 01 N 33/18
A 01 N 37/34
A 01 N 43/80
A 01 N 43/78

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP A 01 N / 306 769 5
(31) Sho 61-211753

(22) 08.09.87
(32) 10.09.86

(44) 04.01.89
(33) JP

(71) siehe (73)

(72) Shiokawa, Koza; Tsuboi, Shinichi; Sasaki, Shoko; Moriya, Koichi; Hattori, Yumi; Shibuya, Katsuhiko, JP

(73) Nihon Tokushu Noyaku Seizo K.K., Tokyo, JP

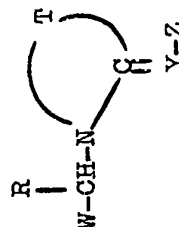
(74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Insektizide Mittel

(55) Insektizide Mittel, wesentlich größere insektizide Wirkung als bisherige Mittel, gut verträglich für Pflanzen, günstigen Wert der Toxizität gegenüber Tieren, Verwendung in Forst- und Landwirtschaft

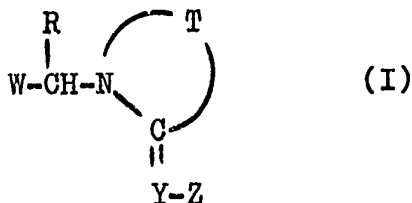
(57) Die Erfindung betrifft insektizide Mittel und deren Herstellung, die in der Land- und Forstwirtschaft einsetzbar sind. Mit der Erfindung werden Mittel zur Verfügung gestellt, die von Pflanzen gut vertragen werden und einen günstigen Wert der Toxizität gegenüber warmblütigen Tieren haben. Aufgabe ist es, neue Mittel bereitzustellen, die eine wesentlich größere insektizide Wirkung aufweisen. Erfindungsgemäß werden die Mittel hergestellt, die neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln einen Wirkstoff der Formel (I), in der die Substituenten, die in der Beschreibung angegebene Bedeutung aufweisen, enthalten. Formel (I)

(I)



Patentanspruch

1. Insektizides Mittel, gekennzeichnet dadurch, daß sie als Wirkstoffe heterocyclische Verbindungen der Formel I



in der

- W für eine substituierte Pyridyl-Gruppe oder eine 5- oder 6-gliedrige, gegebenenfalls substituierte heterocyclische Gruppe steht, die wenigstens zwei Hetero-Atome ausgewählt aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen, aufweist,
- R ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe bezeichnet,
- Y =N- oder =C-
 |
 R' bezeichnet, worin R' für ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe, eine Aryl-Gruppe, eine Acyl-Gruppe, eine Alkoxy-carbonyl-Gruppe oder eine Dyano-Gruppe steht,
- Z eine Nitro-Gruppe oder eine Cyano-Gruppe bezeichnet und
- T 3 oder 4 gegebenenfalls substituierte Ring-Glieder eines 5- oder 6-gliedrigen ungesättigten heterocyclischen Ringes bezeichnet, den diese zusammen mit dem benachbarten Kohlenstoff-Atom und dem benachbarten Stickstoff-Atom bilden, wobei der 5- oder 6-gliedrige ungesättigte heterocyclische Ring

1 bis 3 Hetero-Atome enthält, die aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen ausgewählt sind und von denen wenigstens eines ein Stickstoff-Atom ist, neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln enthalten.

2. Insektizide Mittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß

W eine Pyridyl-Gruppe mit wenigstens einem Substituenten ausgewählt aus Halogen-Atomen, C_1-C_4 -Alkyl-Gruppen, die gegebenenfalls durch Halogen substituiert sind, C_1-C_4 -Alkoxy-Gruppen, die gegebenenfalls durch Halogen substituiert sind, C_2-C_4 -Alkenyl-Gruppen, die gegebenenfalls durch Halogen substituiert sind, C_1-C_4 -Alkylsulfinyl-Gruppen, C_1-C_4 -Alkylsulfonyl-Gruppen und C_3-C_4 -Alkinyl-Gruppen oder eine heterocyclische Gruppe, die zwei Hetero-Atome ausgewählt aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen enthält, wobei wenigstens eines der Hetero-Atome ein Stickstoff-Atom ist, und die gegebenenfalls durch einen Substituenten ausgewählt aus Halogen-Atomen, C_1-C_4 -Alkyl-Gruppen, die gegebenenfalls durch Halogen substituiert sind, C_1-C_4 -Alkoxy-Gruppen, die gegebenenfalls durch Halogen substituiert sind, C_2-C_4 -Alkenyl-Gruppen, die gegebenenfalls durch Halogen substituiert sind, C_1-C_4 -Alkylsulfinyl-Gruppen, C_1-C_4 -Alkylsulfonyl-Gruppen und C_3-C_4 -Alkinyl-Gruppen substituiert sein kann, ist

R ein Wasserstoff-Atom oder eine Methyl-Gruppe bezeichnet,

- Y =N- bezeichnet,
Z eine Nitro-Gruppe oder eine Cyano-Gruppe bezeichnet und
T 3 oder 4 Ring-Glieder eines 5- oder 6-gliedrigen ungesättigten heterocyclischen Ringes bezeichnet, den diese zusammen mit dem benachbarten Kohlenstoff-Atom und dem benachbarten Stickstoff-Atom bilden, wobei der 5- oder 6-gliedrige ungesättigte heterocyclische Ring 1 bis 2 Hetero-Atome enthält, die aus Schwefel- und Stickstoff-Atomen ausgewählt

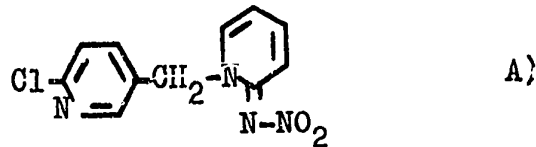
sind und von denen wenigstens eines ein Stickstoff-Atom ist, wobei die 3 oder 4 Ring-Glieder gegebenenfalls durch wenigstens ein Halogen-Atom bzw. eine gegebenenfalls durch Halogen substituierte C_1-O_4 -Alkyl-Gruppe substituiert sind.

3. Insektizides Mittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß

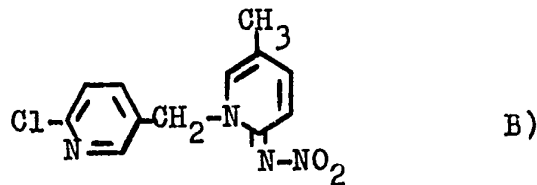
- W eine Pyridyl-Gruppe mit einem Substituenten ausgewählt aus Fluoro, Chloro, Bromo, Methyl, Ethyl, Trifluoromethyl, Methoxy, Trifluoromethoxy, Vinyl, Allyl, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl und Propargyl oder eine ein Sauerstoff- oder Schwefel-Atom und ein Stickstoff-Atom enthaltende, 5-gliedrige heterocyclische Gruppe, die gegebenenfalls substituiert ist durch einen Substituenten ausgewählt aus Fluoro, Chloro, Bromo, Methyl, Ethyl, Trifluoromethyl, Methoxy, Trifluoromethoxy, Vinyl, Allyl, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl und Propargyl, ist,
- R ein Wasserstoff-Atom oder eine Methyl-Gruppe bezeichnet,
- Y für =N- steht,
- Z eine Nitro-Gruppe oder eine Cyano-Gruppe bezeichnet und
- T 3 oder 4 Ring-Glieder eines Imidazolin-, Thiazolin-, Dihydropyridin- oder Dihydropyrimidin-Rings bezeichnen, den diese zusammen mit dem benachbarten Kohlenstoff-Atom und dem benachbarten Stickstoff-Atom bilden, wobei die Ring-Glieder gegebenenfalls durch Chloro oder Methyl substituiert sind.

4. Insektizides Mittel nach Anspruch 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß der Wirkstoff aus der Gruppe der nachstehenden Verbindungen ausgewählt A) bis G) ist.

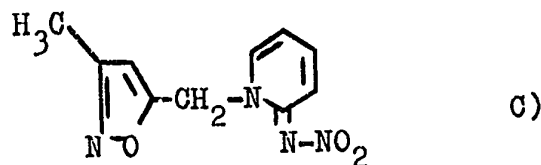
1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-nitroimino-1,2-dihydro-pyridin der nachstehenden Formel



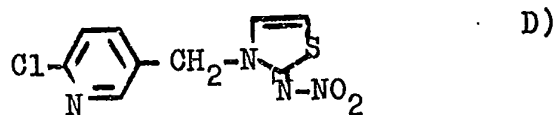
1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-5-methyl-2-nitroimino-1,2-dihydro-pyridin der nachstehenden Formel



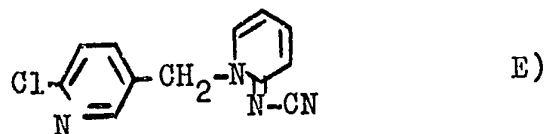
1-(3-Methyl-5-isoxazolylmethyl)-2-nitroimino-1,2-dihydro-pyridin der nachstehenden Formel



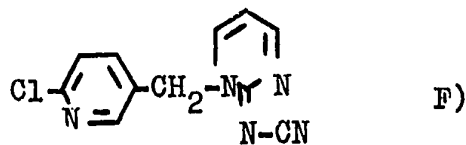
3-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-nitroimino-4-thiazolin der nachstehenden Formel



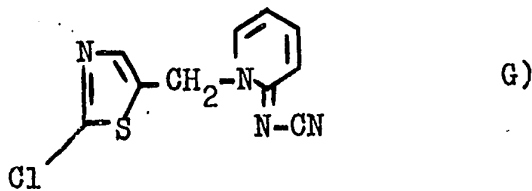
1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoimino-1,2-dihydro-pyridin der nachstehenden Formel



1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoimino-1,2-dihydro-pyrimidin der nachstehenden Formel



1-(2-Chloro-5-thiazolylmethyl)-2-cyanoimino-1,2-dihydro-pyridin der nachstehenden Formel



5. Verfahren zur Herstellung insektizider Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß neue heterocyclische Verbindungen der Formel I mit Streckmitteln und/oder grenzflächenaktiven Mitteln vermischt werden.
6. Verfahren zur Bekämpfung schädlicher Insekten, dadurch gekennzeichnet, daß man insektizide Mittel nach Anspruch 1 auf die schädlichen Insekten und/oder deren Lebensraum einwirken läßt.
7. Verwendung von insektiziden Mitteln nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß man sie zur Bekämpfung schädlicher Insekten einsetzt.

Insektizide Mittel

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft insektizide Mittel, deren Herstellung, die als Wirkstoff heterocyclische Verbindungen enthalten und in der Land- und Forstwirtschaft verwendet werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bereits bekannt, daß bestimmte Pyridin-Resonanzhybride insektizide Wirksamkeit aufweisen (siehe die US-PS 3 922 242) und daß bestimmte 1-substituierte 1,2-Dihydro-2-nitroimino-pyridine entzündungshemmende Wirkung besitzen (siehe J. Med. Chem. 1971, Band 14, Nr. 10, Seiten 988-990).

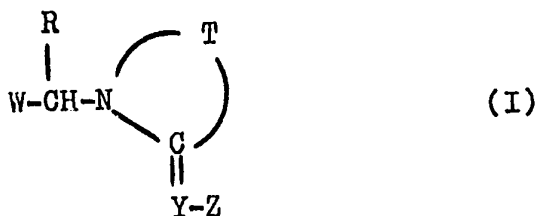
Ziel der Erfindung

Mit der Erfindung werden neue insektizide Mittel zur Verfügung gestellt, die von Pflanzengut vertragen werden, einen günstigeren Wert der Toxizität gegenüber warmblütigen Tieren haben und sich zur Bekämpfung von Arthropoden-Schädlingen, insbesondere von Insekten, die in der Land- und Forstwirtschaft auftreten, einsetzen lassen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, neue Mittel bereitzustellen, die eine wesentlich größere insektizide Wirkung aufweisen.

Es wurden nun neue heterocyclische Verbindungen der Formel (I)



gefunden, in der

W eine substituierte Pyridyl-Gruppe oder eine 5- oder 6-gliedrige, gegebenenfalls substituierte heterocyclische Gruppe ist, die wenigstens zwei Hetero-Atome, ausgewählt aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen, aufweist,

in der R und W die oben angegebenen Bedeutungen haben und M für ein Halogen-Atom oder die Gruppe $-\text{OSO}_2-\text{R}'$ steht, in der R' eine Alkyl- oder Aryl-Gruppe bezeichnet,

5 in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umgesetzt werden.

10 Die neuen heterocyclischen Verbindungen der Formel (I) zeigen sehr stark ausgeprägte insektizide Eigenschaften.

Überraschenderweise zeigen die neuen heterocyclischen Verbindungen gemäß der Erfindung eine wesentlich größere insektizide Wirkung als Verbindungen, die aus dem oben angeführten Stand der Technik bekannt sind, wie in 15 Beispielen insektizider Tests im Folgenden gezeigt wird.

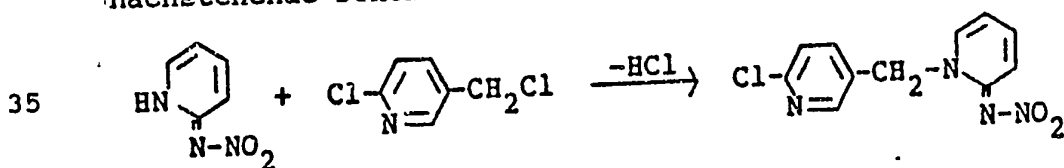
Von den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) sind bevorzugte Verbindungen diejenigen, in denen 20 W eine Pyridyl-Gruppe mit wenigstens einem Substituenten ausgewählt aus Halogen-Atomen, C_1-C_4 -Alkyl-Gruppen, die gegebenenfalls durch Halogen substituiert sind, C_1-C_4 -Alkoxy-Gruppen, die gegebenenfalls durch Halogen substituiert sind, C_2-C_4 -Alkenyl-Gruppen, die gegebenenfalls durch Halogen substituiert sind, C_1-C_4 -Alkylsulfinyl-Gruppen, C_1-C_4 -Alkylsulfonyl-Gruppen und C_3-C_4 -Alkinyl-Gruppen oder eine 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe, die zwei Hetero-Atome ausgewählt aus 30 Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen enthält, wobei wenigstens eines der Hetero-Atome ein Stickstoff-Atom ist, und die gegebenenfalls durch einen Substituenten ausgewählt aus Halogen-Atomen, C_1-C_4 -Alkyl-Gruppen, die gegebenenfalls durch 35

- Halogen substituiert sind, C_1-C_4 -Alkoxy-Gruppen, die gegebenenfalls durch Halogen substituiert sind, C_2-C_4 -Alkenyl-Gruppen, die gegebenenfalls durch Halogen substituiert sind, C_1-C_4 -Alkylsulfinyl-Gruppen, C_1-C_4 -Alkylsulfonyl-Gruppen und C_3-C_4 -Alkinyl-Gruppen substituiert sein kann, ist, ein Wasserstoff-Atom oder eine Methyl-Gruppe bezeichnet,
- Y =N- bezeichnet,
- Z eine Nitro-Gruppe oder eine Cyano-Gruppe bezeichnet und
- T 3 oder 4 Ring-Glieder eines 5- oder 6-gliedrigen ungesättigten heterocyclischen Ringes bezeichnet, den diese zusammen mit dem benachbarten Kohlenstoff-Atom und dem benachbarten Stickstoff-Atom bilden, wobei der 5- oder 6-gliedrige ungesättigte heterocyclische Ring 1 bis 2 Hetero-Atome enthält, die aus Schwefel- und Stickstoff-Atomen ausgewählt sind und von denen wenigstens eines ein Stickstoff-Atom ist, wobei die 3 oder 4 Ring-Glieder gegebenenfalls durch wenigstens ein Halogen-Atom bzw. eine gegebenenfalls durch Halogen substituierte C_1-C_4 -Alkyl-Gruppe substituiert sind.
- Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind diejenigen, in denen
- W eine Pyridyl-Gruppe mit einem Substituenten ausgewählt aus Fluoro, Chloro, Bromo, Methyl, Ethyl, Trifluoromethyl, Methoxy, Trifluoromethoxy, Vinyl, Allyl, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl und Propargyl oder eine ein Sauerstoff- oder Schwefel-Atom und ein Stickstoff-Atom enthaltende, 5-gliedrige heterocyclische Gruppe, die gegebenenfalls substituiert ist durch einen Substituenten ausgewählt aus

Fluoro, Chloro, Bromo, Methyl, Ethyl, Trifluoromethyl, Methoxy, Trifluoromethoxy, Vinyl, Allyl, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl und Propargyl, ist, ein Wasserstoff-Atom oder eine Methyl-Gruppe bezeichnet,
 5 Y für =N- steht,
 Z eine Nitro-Gruppe oder eine Cyano-Gruppe bezeichnet und
 T 3 oder 4 Ring-Glieder eines Imidazolin-, Thiazolin-, Dihydropyridin- oder Dihydropyrimidin-Rings bezeichnen, den diese zusammen mit dem benachbarten Kohlenstoff-Atom und dem benachbarten Stickstoff-Atom bilden, wobei die Ring-Glieder gegebenenfalls durch Chloro oder Methyl substituiert sind.
 15

Zu speziellen Beispielen für die Verbindungen der Formel (I) gemäß der Erfindung zählen
 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-nitroimino-1,2-dihydropyridin,
 20 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-5-methyl-2-nitroimino-1,2-dihydro-pyridin,
 1-(3-Methyl-5-isoxazolylmethyl)-2-nitroimino-1,2-dihydro-pyridin,
 25 3-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-nitroimino-4-thiazolin und
 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoimino-1,2-dihydropyridin.

30 Wenn 2-Nitroimino-1,2-dihydropyridin und 2-Chloro-5-chloromethylpyridin als Ausgangsstoffe in dem Verfahren a) eingesetzt werden, läßt sich die Reaktion durch das nachstehende Schema veranschaulichen.



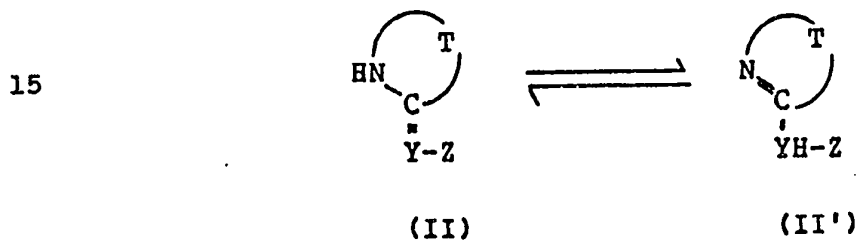
Nit 215

Im Verfahren a) bezeichnet die Verbindung der Formel (II) eine auf den vorstehenden Definitionen von Y, Z und T basierende Verbindung.

5 In der Formel (II) sind Y, Z und T vorzugsweise synonym mit den im Vorstehenden angegebenen bevorzugten Definitionen.

10 Die Formel (II) umfaßt sowohl bekannte als auch neue Verbindungen.

Die Verbindungen der Formel (II) können in Resonanz-Struktur existieren, wie nachstehend dargestellt ist.



20 Im Hinblick auf die obige Resonanz-Struktur zählen zu Beispielen für die bekannten Verbindungen der Formel (II)

2-Nitromethylpyridin und seine in J. Am. Chem. Soc., Band 91, Seiten 1856-1857, beschriebenen kern-alkyl-substituierten Produkte:

25 4-Nitromethylpyrimidin, beschrieben in J. Org. Chem., Band 37, Seiten 3662-3670;

3-Nitromethyl-1,2,5-oxadiazol, beschrieben in Liebigs Ann. Chem., 1975, Seiten 1029 bis 1050;

30 2-Pyridylacetonitril, beschrieben in J. Am. Chem. Soc., Band 73, Seiten 5752-5759;

5-Imidazolylacetonitril, beschrieben in Chem. Abstr., Band 50, 15516a;

35

- 2-Imidazolylacetonitril, beschrieben in J. Med. Chem.,
Band 11, Seiten 1028-1031;
2-Pyrimidylacetonitril, 2-Thiazolylacetonitril und
4-Thiazolylacetonitril, beschrieben in der JP-OS
49972/1974;
5 2-Nitroiminopyridin, beschrieben in J. Med. Chem., Band
14, Seiten 988-990;
5-Chloro-2-nitroiminopyridin, beschrieben in Beilstein,
22 II, Seite 519;
10 methyl-substituiertes 2-Nitroiminopyridin, beschrieben
in J. Am. Chem. Soc., Band 77, Seiten 3154-3155;
5-Chloro-2-nitroiminopyrimidin, beschrieben in der
US-PS 3 041 339;
15 3-Methyl-6-nitroiminopyridazin und 3-Nitroiminopyrid-
azin, beschrieben in J. Chem. Soc., 1950, Seiten 3236-
3239;
3-Chloro-6-nitroiminopyridazin, beschrieben in Chem.
Abstr., Band 55, 16341;
2-Nitroiminothiazol, beschrieben in Can. J. Chem., Band
20 31, Seiten 885-893;
2-Nitroimino-4-trifluoromethylthiazol, beschrieben in
J. Org. Chem., Band 20, Seiten 499-510;
methyl-substituiertes 2-Nitroiminothiazol, beschrieben
in Can. J. Chem., Band 34, Seiten 1291-1270;
25 4-Nitroimino-1,2,3-thiadiazol, beschrieben in J. Chem.
Soc., 1965, Seite 5175;
3-Methyl-5-nitroimino-1,2,4-thiadiazol, beschrieben in
der BE-PS 619 423;
2-alkyl- oder -halogen-substituiertes 5-Nitroimino-
30 1,3,4-thiadiazol, beschrieben in J. Pharm. Soc. Japan,
Band 75, Seiten 1149-1150, oder der JP-Patentveröffent-
lichung Nr. 9736/1977;
2-Cyanoiminopyridin, beschrieben in Ann. Pharm. Fr.,
Band 26, Seiten 469-472;

35

Nit 215

2-Cyanomethylthiazol, beschrieben in Chem. Pharm.
Bull., Band 21, Seiten 74-86;

2-Cyanoiminopyrimidin, beschrieben in der GB-PS 800 423
und

5 2-Cyanomethylpyridin, beschrieben in Chem. Ber., Band
85, Seiten 397-407.

Ethyl-2-nitro-2-(2-pyridyl)acetat kann in einfacher
Weise durch Nitrieren von Ethyl-2-pyridylacetat nach
10 der in J. Ogr. Chem., Band 37, Seiten 3662-3670,
beschriebenen Methode erhalten werden.

Im Verfahren a) bezeichnet die Verbindung der Formel
(III) als der andere Ausgangsstoff eine auf den vor-
15 stehenden Definitionen von R, W und M basierende Ver-
bindung.

In der Formel (III) sind R und W vorzugsweise synonym
mit den im Vorstehenden angegebenen bevorzugten Defini-
20 tionen, und M bezeichnet vorzugsweise Chloro, Bromo
oder Tosyloxy.

Die Verbindungen der Formel (III) sind bekannt, und
typische Beispiele dafür sind

25 2-Chloro-5-chloromethylpyridin,
5-Chloromethyl-3-methylisoxazol,
5-Chloromethyl-2-chlorothiazol,
5-Chloromethyl-2-methylthiazol,
30 5-Chloromethyl-2-fluoropyrimidin,
2-Bromo-5-chloromethylpyridin und
5-Chloromethyl-2-methylpyridin.

35

Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens a) können alle inerten organischen Lösungsmittel als geeignete Verdünnungsmittel verwendet werden.

5 Zu Beispielen für solche Verdünnungsmittel zählen
Wasser; aliphatische, alicyclische oder aromatische
(gegebenenfalls chlorierte) Kohlenwasserstoffe wie
Hexan, Cyclohexan, Petrolether, Ligroin, Benzol,
10 Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Kohlen-
stofftetrachlorid, Ethylenchlorid und Chlorbenzol;
Ether wie Diethylether, Methylethylether, Di-iso-
propylether, Dibutylether, Propylenoxid, Dioxan und
Tetrahydrofuran; Ketone wie Aceton, Methylethylketon,
Methylisopropylketon und Methylisobutylketon; Nitrile
15 wie Acetonitril, Propionitril und Acrylnitril; Alkohole
wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol und Ethy-
lenglycol; Ester wie Ethylacetat und Amylacetat; Säure-
amide wie Dimethylformamid und Dimethylacetamid;
Sulfone und Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid und Sulfo-
20 lan; und Basen wie Pyridin.

Beispiele für die einsetzbare Base sind anorganische
Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumcarbonat und
organische Basen wie Triethylamin.

25 Das Verfahren a) kann in einem weiten Temperaturbereich
praktisch durchgeführt werden, beispielsweise bei einer
Temperatur von etwa 0 °C bis 120 °C, vorzugsweise von
etwa 20 °C bis etwa 80 °C.

30 Vorzugsweise wird die Reaktion unter Atmosphärendruck
durchgeführt, jedoch ist es auch möglich, bei erhöhtem
oder vermindertem Druck zu arbeiten.

35

auftreten, zum Schutz von Lagerprodukten und Materialien und auf dem Gebiet der Hygiene. Sie sind gegenüber normal empfindlichen und resistenten Species sowie gegen alle oder einige Entwicklungsstadien aktiv. Zu den oben genannten Schädlingen zählen:

- 5
- Aus der Klasse der Isopoda beispielsweise
Oniscus asellus,
Armadillidium vulgare und
10 Porcellio scaber;
- aus der Klasse der Diplopoda beispielsweise
Blaniulus guttulatus;
- 15 aus der Klasse der Chilopoda beispielsweise
Geophilus carpophagus und
Scutigera spec.;
- aus der Klasse der Symphyla beispielsweise
20 Scutigera immaculata;
- aus der Ordnung der Thysanura beispielsweise
Lepisma saccharina;
- 25 aus der Ordnung der Collembola beispielsweise
Onychiurus armatus;
- aus der Ordnung der Orthoptera beispielsweise
Blatta orientalis,
30 Periplaneta americana,
Leucophaea maderae,
Blattella germanica,
Acheta domesticus,
Gryllotalpa spp.,
35

Locusta migratoria migratorioides,
Melanoplus differentialis und
Schistocerca gregaria;

5 aus der Ordnung der Dermaptera beispielsweise
Forficula auricularia,

aus der Ordnung der Isoptera beispielsweise
Reticulitermes spp.;

10 aus der Ordnung der Anoplura beispielsweise
Phylloxera vastatrix,
Pemphigus spp.,
Pediculus humanus corporis,
15 *Haematopinus* spp. und
Linognathus spp.;

aus der Ordnung der Mallophaga beispielsweise
Trichodectes spp. und
20 *Damalinea* spp.;

aus der Ordnung der Thysanoptera beispielsweise
Hercinothrips femoralis und
Thrips tabaci;

25 aus der Ordnung der Heteroptera beispielsweise
Eurygaster spp.,
Dysdercus intermedius,
Piesma quadrata,
30 *Cimex lectularius*,
Rhodnius prolixus und
Triatoma spp.;

35

aus der Ordnung der Homoptera beispielsweise

- 0 Aleurodes brassicae,
 Semisia tabaci,
 Trialeurodes vaporariorum,
 5 Aphis gossypii,
 Brevicoryne brassicae,
 Cryptomyzus ribis,
 Aphis fabae,
 Doralis pomi,
 10 Eriosoma lanigerum,
 Hyalopterus arundinis,
 Macrosiphum avenae,
 Myzus spp.,
 Phorodon humuli,
 15 Rhopalosiphum padi,
 Empoasca spp.,
 Euscelis bilobatus,
 Nephotettix cincticeps,
 Lecanium corni,
 20 Saissetia oleae,
 Laodelphax striatellus,
 Nilaparvata lugens,
 Aonidiella aurantii,
 Aspidiotus hederae,
 25 Pseudococcus spp. und
 Psylla spp.;

aus der Ordnung der Lepidoptera beispielsweise

- Pectinophora gossypiella,
 30 Bupalus piniarius,
 Cheimatobia brumata,
 Lithocolletis blancardella,
 Hyponomeuta padella,
 Plutella maculipennis,
 35

- Malacosoma neustria,
 Euproctis chrysorrhoea,
 Lymantria spp.,
 Bucculatrix thurberiella,
 5 Phyllocnistis citrella,
 Agrotis spp.,
 Euxoa spp.,
 Feltia spp.,
 Earias insulana,
 10 Heliothis spp.,
 Spodoptera exigua,
 Mamestra brassicae,
 Panolis flammea,
 Prodenia litura,
 15 Spodoptera spp.,
 Trichoplusia ni,
 Carpocapsa pomonella,
 Pieris spp.,
 Chilo spp.,
 20 Pyrausta nubilalis,
 Ephestia kuehniella,
 Galleria mellonella,
 Cacoecia podana,
 Capua reticulana,
 25 Choristoneura fumiferana,
 Clysia ambiguella,
 Homona magnanima und
 Tortrix viridana;
- 30 aus der Ordnung der Coleoptera beispielsweise
 Anobium punctatum,
 Rhizophorthera dominica,
 Acanthoscelides obtectus,
 Hylotrupes bajulus,
 35

- Agelastica alni,
 Leptinotarsa decemlineata,
 Phaedon cochleariae,
 Diabrotica spp.,
 5 Psylliodes chrysocephala,
 Epilachna varivestis,
 Atomaria spp.,
 Oryzaeophilus surinamensis,
 Anthonomus spp.,
 10 Sitophilus spp.,
 Otiorrhynchus sulcatus,
 Cosmopolites sordidus,
 Ceuthorrhynchus assimilis,
 Hypera postica,
 15 Dermestes spp.,
 Trogoderma spp.,
 Anthrenus spp.,
 Attagenus spp.,
 Lyctus spp.,
 20 Meligethes aeneus,
 Ptinus spp.,
 Niptus hololeucus,
 Gibbium psylloides,
 Tribolium spp.,
 25 Tenebrio molitor,
 Agriotes spp.,
 Conoderus spp.,
 Melolontha melolontha,
 Amphimallon solstitialis und
 30 Costelytra zealandica;

aus der Ordnung der Hymenoptera beispielsweise

- Diprion spp.,
 Hoplocampa spp.,
 35

Lasius spp.,
Monomorium pharaonis und
Vespa spp.;

5 aus der Ordnung der Diptera beispielsweise

Aedes spp.,
Anopheles spp.,
Culex spp.,
Drosophila melanogaster,
10 *Musca* spp.,
Fannia spp.,
Calliphora erythrocephala,
Lucilia spp.,
Chrysomyia spp.,
15 *Cuterebra* spp.,
Gastrophilus spp.,
Hyppobosca spp.,
Stomoxys spp.,
Oestrus spp.,
20 *Hypoderma* spp.,
Tabanus spp.,
Tannia spp.,
Biblio hortulanus,
Oscinella frit,
25 *Phorbia* spp.,
Pegomyia hyoscyami,
Ceratitis capitata,
Dacus oleae und
Tipula paludosa.

30

Auf dem Gebiet der Veterinärmedizin sind die neuen Verbindungen der vorliegenden Erfindung gegen verschiedene schädliche Tierparasiten (innere und äußere Parasiten) wie Insekten und Würmer wirksam.

35

Beispielen für solche Tierparasiten sind Insekten wie
Gastrophilus spp.,
Stomoxys spp.,
Trichodectes spp.
5 Rhodnius spp. und
Ctenocephalides canis.

Die Wirkstoffe können in gebräuchliche For-
mulierungen überführt werden, etwa Lösungen, Emulsionen,
10 Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulat, Aerosol,
mit dem Wirkstoff imprägnierte natürliche oder
synthetische Stoffe, sehr feine Kapseln in polymeren
Substanzen, Überzugsmassen zur Verwendung auf Saatgut
(Beizmittel) sowie Formulierungen für den Einsatz mit
15 Verbrennungseinrichtungen wie Räucherpatronen, Räucher-
dosen und Räucherschlangen sowie für die kalte Vernebel-
lung und die warme Vernebelung nach dem Ultra-Low-Volume-
Verfahren.

20 Diese Formulierungen können in bekannter Weise herge-
stellt werden, beispielsweise durch Vermischen der
Wirkstoffe mit Streckmitteln, das heißt mit
flüssigen oder verflüssigten gasförmigen oder festen
Verdünnungsmitteln oder Trägern, gegebenenfalls unter
25 Verwendung grenzflächenaktiver Mittel, das heißt von
Emulgatoren und/oder Dispergiernmitteln und/oder schaum-
bildenden Mitteln. Bei Verwendung von Wasser als
Streckmittel können organische Lösungsmittel beispiels-
weise als Hilfslösungsmittel verwendet werden.

30 Als flüssige Lösungsmittel, Verdünnungsmittel oder
Träger vorzugsweise geeignet sind aromatische Kohlen-
wasserstoffe wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline,
chlorierte aromatische oder chlorierte aliphatische
35

5 Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzole, Chloroethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Paraffine, beispielsweise Mineralöl-Fraktionen, Alkohole wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon oder stark polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid sowie auch Wasser.

10 Unter verflüssigten gasförmigen Verdünnungsmitteln oder Trägern sind Flüssigkeiten zu verstehen, die bei normaler Temperatur und normalem Druck gasförmig wären, beispielsweise Aerosol-Treibmittel wie halogenierte Kohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und
15 Kohlenstoffdioxid.

Als feste Träger verwendbar sind gemahlene natürliche Minerale wie Kaoline, Tone, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und gemahlene synthetische Minerale wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silicate. Als feste Träger für
20 Granulat können zerkleinerte und fraktionierte Natursteinmaterialien verwendet werden, etwa Calcit, Marmor, Bimsstein, Sepiolith und Dolomit sowie synthetisches Granulat aus anorganischen und organischen Mehlen und
25 Granulat aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel.

Als emulgierende und/oder schaumbildende Mittel können
30 nicht-ionische und anionische Emulgatoren wie Polyoxyethylenfettsäureester, Polyoxyethylenfettalkoholether, beispielsweise Alkylarylpolyglycol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Albumin-Hydrolyseprodukte verwendet werden. Zu Dispergiermitteln

35

zählen beispielsweise Ligninsulfit-Ablaugen und Methylcellulose.

5 Haftmittel wie Carboxymethylcellulose und natürliche und synthetische Polymere in Form von Pulvern, Granulat oder Latices wie Gummi arabicum, Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat können bei der Formulierung verwendet werden.

10 Es ist möglich, farbgebende Mittel, etwa anorganische Pigmente wie beispielsweise Eisenoxid, Titanoxid und Preußisch Blau und organische Farbstoffe wie Alizarin-Farbstoffe, Azo-Farbstoffe oder Metallphthalocyanin-Farbstoffe, sowie Spuren-Nährstoffe wie Salze von
15 Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Cobalt, Molybdän und Zink zu verwenden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis
20 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% des Wirkstoffs.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in
ihren handelsüblichen Formulierungen oder den aus
diesen Formulierungen hergestellten Anwendungsformen im
25 Gemisch mit anderen Wirkstoffen vorliegen,
etwa mit Insektiziden, Ködern, Sterilisationsmitteln, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, Wachstumsregulatoren oder Herbiziden. Zu den Insektiziden gehören beispielsweise Phosphate, Carbamate, Carboxylate, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe und von
30 Mikroorganismen erzeugte, biologisch aktive Substanzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können
weiterhin in ihren handelsüblichen Formulierungen oder
35

den aus diesen Formulierungen hergestellten Anwendungs-
formen im Gemisch mit synergistischen Mitteln vorlie-
gen. Synergistische Mittel sind Verbindungen, die die
Wirkung der Wirkstoffe steigern, ohne daß es
5 für das zugesetzte synergistische Mittel erforderlich
ist, selbst wirksam zu sein.

Der Gehalt des Wirkstoffs in den aus den im
Handel erhältlichen Formulierungen hergestellten Anwen-
10 dungsformen kann innerhalb weiter Grenzen variieren.
Die Konzentration der aktiven Verbindung in den Anwen-
dungsformen kann 0,000001 bis 100 Gew.-% betragen und
liegt vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-%.

15 Die Verbindungen werden in üblicher Weise in einer den
Anwendungsformen angemessenen Form zur Anwendung ge-
bracht.

Bei der Verwendung gegen Hygiene-Schädlinge und Schäd-
20 linge in Produkt-Vorräten zeichnen sich die
Wirkstoffe durch eine hervorragende Rückstandswirkung
auf Holz und Ton sowie eine gute Beständigkeit gegen
Alkali auf gekalkten Unterlagen aus.

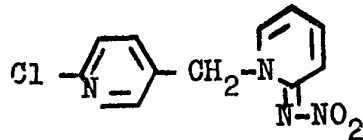
25 Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Er-
findung im einzelnen. Es ist jedoch ausdrücklich darauf
hinzuweisen, daß die vorliegende Erfindung in keiner
Weise allein auf diese Beispiele beschränkt ist.

30

35

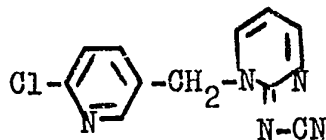
Ausführungsbeispiele

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

(Verbindung Nr. 1)

2-Chloro-5-chloromethylpyridin (3,24 g) und 2-Nitraminopyridin (2,78 g) wurden in wasserfreiem Ethanol (50 ml) gelöst, und Triethylamin (4,04 g) wurde zu der Lösung hinzugefügt. Die Mischung wurde eine Weile bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde sie 8 Stunden lang unter Rückfluß-Bedingungen erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und in Eiswasser gegossen. Die ausgefallenen Kristalle wurden durch Filtration gesammelt und aus Ethanol umkristallisiert, wonach blaßgelbes 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-nitroimino-1,2-dihydropyridin (2,3 g) als gewünschte Verbindung erhalten wurde; Schmp. 209-212 °C.

Beispiel 2

(Verbindung Nr. 25)

Eine Mischung von 2-Chloro-5-chloromethylpyridin (3,24 g), 2-Cyaminopyrimidin (2,4 g), wasserfreiem Kaliumcarbonat (3,04 g) und Acetonitril (100 ml) wurde

Nit 215

5 Stunden lang unter Rühren zum Rückfluß erhitzt. Etwa 50 ml des Acetonitrils wurden unter vermindertem Druck abdestilliert, und der Rückstand wurde in Eiswasser gegossen. Die abgeschiedenen Kristalle wurden durch Filtration gesammelt und aus Ethanol umkristallisiert, wonach
5 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoimino-1,2-dihydro-pyrimidin (1,87 g) in Form farbloser Kristalle erhalten wurde; Schmp. 218-220 °C.

10 In der nachstehenden Tabelle 1 sind, zusammen mit den in den Beispielen 1 und 2 erhaltenen Verbindungen, Verbindungen der vorliegenden Erfindung aufgeführt, die nach den gleichen Methoden erhalten wurden, wie sie in den Beispielen 1 und 2 aufgeführt sind.

15

20

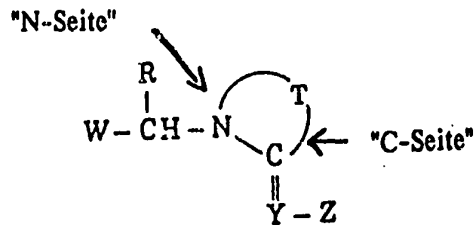
25

30

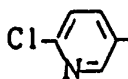
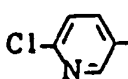
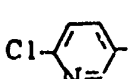
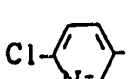
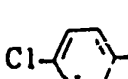

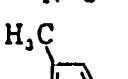
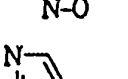

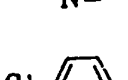

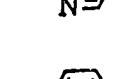
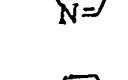
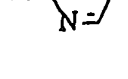
35

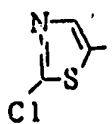
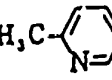
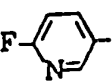
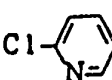
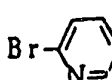
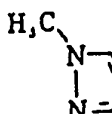
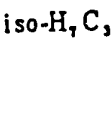
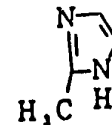
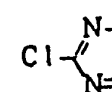
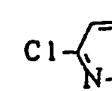
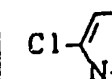
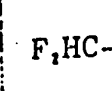
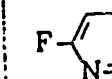
Nit 215

Tabelle 1



Verbindung Nr.	W	R	N-Seite	T	C-Seite	Y	Z	
1		H	-CH=CH-CH=CH-			=N-	NO ₂	Schmp. 209~212°C
2		H	-CH=C-CH=CH-	CH ₃		=N-	NO ₂	Schmp. 188~190°C
3		H	-CH=CH-CH=C-	CH ₃		=N-	NO ₂	n _D ²⁰ 1.5939
4		H	-CH=C-CH=CH-	Cl		=N-	NO ₂	Schmp. 84~85°C
5		H	-CH=C-CH=CH-	Br		=N-	NO ₂	Schmp. 210~217°C
6		H	-CH=C-CH=C-	Br	Br	=N-	NO ₂	Schmp. 229~232°C
7		H	-CH=C-CH=CH-	CF ₃		=N-	NO ₂	Schmp. 159~160°C
8		H	-CH=CH-CH=CH-			=N-	NO ₂	Schmp. 159~161°C
9		H	-CH=CH-CH=CH-			=N-	NO ₂	Schmp. 87~88°C
10		H	-CH=CH-S-			=N-	NO ₂	Schmp. 219~220°C
11		H	-N=CH-S-			=N-	NO ₂	Schmp. 166~167°C

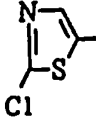
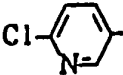
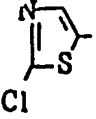
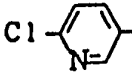
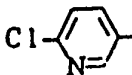
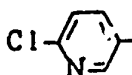
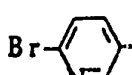

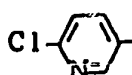
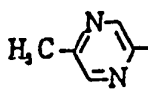
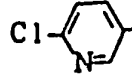
Verbin- dung Nr.	W	R	N-Seite	T	C-Seite	Y	Z	
12		H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{N}=\text{C}-\text{S}- \end{array}$			=N-	NO ₂	Schmp. 180~183°C
13		H	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ -\text{N}=\text{C}-\text{S}- \end{array}$			=N-	NO ₂	Schmp. 167~170°C
14		H	$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ -\text{N}=\text{C}-\text{S}- \end{array}$			=N-	NO ₂	Schmp. 178~180°C
15		H	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{N}- \end{array}$			=N-	NO ₂	Schmp. 90~95°C
16		H	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{N}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}- \end{array}$			=N-	NO ₂	n_D^{20} 1.6335
17		H	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}-$			=N-	NO ₂	Schmp. 224~227°C
18		H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{N}=\text{C}-\text{S}- \end{array}$			=N-	NO ₂	Schmp. 137~140°C
19		H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{N}=\text{C}-\text{S}- \end{array}$			=N-	NO ₂	Schmp. 122~124°C
20		H	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$			=N-	CN	Schmp. 184~186°C
21		H	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}- \end{array}$			=N-	CN	Schmp. 215- 219 °C
22		H	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ -\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{C}- \end{array}$			=N-	CN	
23		H	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}-$			=N-	CN	Schmp. 151~154°C
24		H	$-\text{N}=\text{CH}-\text{S}-$			=N-	CN	Schmp. 122~124°C
25		H	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-$			=N-	CN	Schmp. 218~220°C

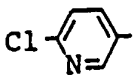
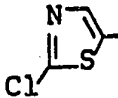
Verbindung Nr.	W	R	N-Seite	T	C-Seite	Y	Z	
26		H	-CH=CH-	CH=CH-	-CH=CH-	=N-	CN	Schmp. 218~219°C
27		H	-CH=CH-	CH=CH-	-CH=CH-	=N-	NO ₂	
28		H	-CH=CH-	CH=CH-	-CH=CH-	=N-	NO ₂	
29		CH ₃	-CH=CH-	CH=CH-	-CH=CH-	=N-	NO ₂	
30		H	-CH=CH-	CH=CH-	-CH=CH-	=N-	NO ₂	
31		H	-CH=CH-	CH=CH-	-CH=CH-	=N-	NO ₂	
32		H	-CH=CH-	CH=CH-	-CH=CH-	=N-	NO ₂	
33		H	-CH=CH-	CH=CH-	-CH=CH-	=N-	NO ₂	
34		H	-CH=CH-	CH=CH-	-CH=CH-	=N-	NO ₂	
35		H	-CH=CH-	CH=CH-	-CH=CH-	=N-	NO ₂	
36		H	-CH=CH-	O-		=N-	NO ₂	
37		H	-CH=CH-	S-		=N-	NO ₂	
38		H	-CH=CH-	CH=N-		=N-	NO ₂	

Verbindung Nr.	W	R	N-Seite T C-Seite	Y	Z
39		H	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{N}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}- \end{array}$	=N-	NO ₂
40		H	-CH=CH-S-	=N-	NO ₂
41		H	-CH=CH-S-	=N-	NO ₂
42		H	-CH=CH-S-	=N-	NO ₂
43		H	-CH=CH-S-	=N-	NO ₂
44		H	-CH=CH-S-	=N-	NO ₂
45		H	-CH=CH-S-	=N-	NO ₂
46		H	-CH=CH-NH-	=N-	NO ₂
47		H	-CH=CH-CH=N-	=N-	NO ₂
48		H	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{N}- \end{array}$	=N-	NO ₂
49		H	-CH=CH-CH=CH-	=N-	CN
50		CH ₃	-CH=CH-CH=CH-	=N-	CN
51		H	-CH=CH-CH=CH-	=N-	CN
52		H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}- \end{array}$	=N-	CN

Verbin- dung Nr.	W	R	N-Seite T C-Seite	Y	Z
53		H	-CH=CH-CH=CH-	=N-	CN
54		H	-CH=CH-CH=CH-	=N-	CN
55		H	-CH=CH-CH=CH-	=N-	CN
56		H	-CH=CH-CH=CH-	=N-	CN
57		H	-CH=CH-CH=CH-	=N-	CN
58		H	-CH=CH-CH=CH-	=N-	CN
59		H	-CH=CH-CH=CH-	=N-	CN
60		H	-CH=CH-CH=CH-	=N-	CN
61		H	-CH=CH-S-	=N-	CN
62		H	-CH=CH-S-	=N-	CN
63		H	-CH=CH-S-	=N-	CN

Verbindung Nr.	W	R	N-Seite T C-Seite	Y	Z
64		H	-CH=CH-CH=N-	=N-	CN
65		H	$\begin{matrix} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & \\ -\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{N}- \end{matrix}$	=N-	CN
66		H	-CH=CH-S-	=N-	CN
67		H	-CH=CH-S-	=N-	CN
68		H	-CH=CH-CH=N-	=N-	CN
69		H	-CH=CH-CH=CH-	=CH-	NO ₂
70		H	-CH=CH-CH=CH-	=CH-	NO ₂
71		H	-CH=CH-CH=CH-	=CH-	NO ₂
72		H	-CH=CH-CH=CH-	=CH-	NO ₂
73		H	-CH=CH-CH=CH-	=CH-	NO ₂
74		H	-CH=CH-CH=N-	=CH-	NO ₂
75		H	-CH=N-CH=CH-	=CH-	NO ₂
76		H	-O-N=CH-	=CH-	NO ₂

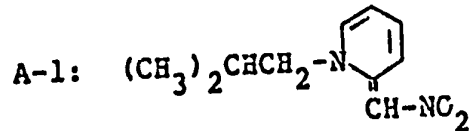
Verbin- dung Nr.	W	R	N-Seite T C-Seite	Y	Z
17		H	-CH=N-CH=CH-	=CH-	NO ₂
78		H	-CH=CH-S	=CH-	NO ₂
79		H	-CH=CH-S-	=CH-	NO ₂
80		H	-CH=CH-NH-	=CH-	NO ₂
81		H	-CH=CH-CH=CH-	=CH-	CN
82		H	-CH=CH-CH=N-	=CH-	CN
83		H	-CH=CH-CH=N-	=CH-	CN
84		H	-CH=CH-CH=N-	=CH-	CN
85		H	-CH=CH-NH-	=CN-	CN
86		H	-CH ₂ -N=CH-	=CH-	CN
87		H	-CH=CH-S-	=CH-	CN

Verbin- dung Nr.	W	R	N-Seite	T	C-Seite	Y	Z	
88		H	-CH=CH-NH-			=N-	NO ₂	Schmp. 186- 189 °C
89		H	-CH=CH-NH-			=N-	NO ₂	Schmp. 156- 157 °C

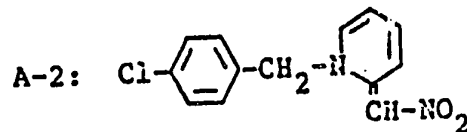
Biologische Tests

Vergleichs-Verbindungen

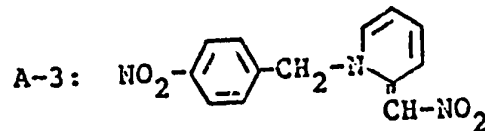
5



10

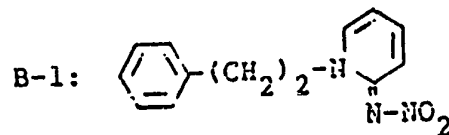


15



(A-1, A-2 und A-3: die in der JP-OS 29 570/1975 beschriebenen Verbindungen);

20



25

(B-1: die in J. Med. Chem. 1971, Band 14, Seiten 988-990, beschriebene Verbindung).

Beispiel 3 (Biologischer Test)

30 Test mit gegen Organophosphor-Mittel resistenten
Nephotettix cincticeps:

Herstellung einer Test-Chemikalie:

Lösungsmittel: 3 Gew.-Teile Xylol
Emulgator: 1 Gew.-Teil Polyoxyethylen-
35 alkyphenylether

Zur Herstellung eines geeigneten Test-Präparats der Chemikalie wurde 1 Gew.-Teil des Wirkstoffs mit der oben bezeichneten Menge Lösungsmittel, das die oben angegebene Menge Emulgator enthielt, vermischt. Die Mischung wurde mit Wasser auf eine vorher festgesetzte Konzentration verdünnt.

Test-Verfahren:

Auf Reispflanzen von etwa 10 cm Höhe, die jeweils in Töpfen von 12 cm Durchmesser gezogen worden waren, wurde eine Wasser-Verdünnung des Wirkstoffs mit einer vorher festgelegten Konzentration, die wie oben beschrieben hergestellt worden war, in einer Menge von 10 ml pro Topf gesprüht. Die aufgesprühte Chemikalie wurde trocknen gelassen, und über jeden der Töpfe wurde ein Drahtkorb von 7 cm Durchmesser und 14 cm Höhe gestülpt, und 30 ausgewachsene weibliche Exemplare von *Nephotettix cincticeps*, die gegen Organophosphor-Mitteln Resistenz zeigten, wurden unter dem Drahtkorb ausgesetzt. Die Töpfe wurden jeweils in einem Raum mit konstanter Temperatur aufbewahrt, die Zahl der toten Insekten wurde 24 Stunden später bestimmt, und das Tötungsverhältnis wurde berechnet.

In diesem Test zeigten die Verbindungen Nr. 1, 2, 8, 10, 20, 23, 25, 26 ein Tötungsverhältnis von 100 % bei einer Wirkstoff-Konzentration von 8 ppm, wohingegen die Vergleichsverbindungen A-1, A-3 und B-1 bei 40 ppm keine Wirkung zeigten und die Vergleichsverbindung A-2 bei einer Konzentration von 8 ppm keine Wirkung zeigte.

35

Beispiel 4 (Biologischer Test)Test mit Laternenträgern5 Test-Verfahren:

Eine Wasser-Verdünnung jeder der Wirkstoffe mit einer vorher festgelegten Konzentration, die wie in Beispiel 3 beschrieben hergestellt worden war, wurde auf Reispflanzen von etwa 10 cm Höhe, die jeweils in 10 Töpfen von 12 cm Durchmesser gezogen worden waren, in einer Menge von 10 ml pro Topf gesprüht. Nach dem Trocknen der aufgesprühten Chemikalie wurde über jeden der Töpfe ein Drahtkorb von 7 cm Durchmesser und 14 cm Höhe gestülpt, und 30 ausgewachsene weibliche Exemplare 15 von *Nilaparvata lugens* wurden unter dem Korb ausgesetzt. Die Töpfe wurden in einem Inkubator aufbewahrt, und die Zahl der toten Insekten wurde zwei Tage später bestimmt. Das Tötungsverhältnis wurde berechnet.

20 In der gleichen Weise wurde das Tötungsverhältnis für *Sogatella furcifera* und organophosphor-resistente *Laodelphax striatellus* berechnet.

In diesem Test zeigten beispielsweise die Verbindungen 25 Nr. 1, 2, 8 und 10 gemäß der vorliegenden Patentanmeldung ein Tötungsverhältnis von 100 % gegenüber *N. lugens*, *L. striatellus* und *S. furcifera* bei einer Wirkstoff-Konzentration von 40 ppm, wohingegen die Verbindungen der Vergleichsbeispiele A-1, A-2, A-3 und B-1 30 bei den oben genannten Test-Systemen entweder unwirksam oder beträchtlich weniger wirksam waren.

35

Beispiel 5 (Biologischer Test)

Test mit Myzus persicae (grünen Pfirsichblattläusen),
die gegen Organophosphor-Mittel und Carbamat-Mittel
5 Resistenz zeigten:

Test-Verfahren:

10 Gezüchtete grüne Pfirsichblattläuse wurden auf Aubergin-
nen-Setzlingen (schwarze längliche Auberginen) von etwa
20 cm Höhe ausgesetzt, die in unglasierten Töpfen von
15 cm Durchmesser gezogen worden waren (etwa 200 Blatt-
läuse pro Setzling). Einen Tag nach dem Aussetzen wurde
eine Wasser-Verdünnung jeder der Wirkstoffe
mit einer vorher festgelegten Konzentration, die wie in
15 Beispiel 3 beschrieben hergestellt worden war, in genü-
gender Menge mit Hilfe einer Spritzpistole auf die
Pflanzen aufgesprüht. Nach dem Sprühen wurden die Töpfe
in einem Gewächshaus bei 28 °C stehen gelassen. 24 h
nach dem Sprühen wurde das Tötungsverhältnis berechnet.
20 Für jede Verbindung wurde der vorstehende Test mit zwei
Wiederholungen durchgeführt.

In diesem Test zeigten beispielsweise die Verbindungen
Nr. 1, 2, 8 und 10 gemäß der vorliegenden Anmeldung ein
25 Tötungsverhältnis von 100 % bei einer Konzentration von
200 ppm des Wirkstoffs, wohingegen die Verbindungen der
Vergleichsbeispiele A-1, A-2, A-3 und B-1 gegen Myzus
persicae entweder unwirksam oder beträchtlich weniger
wirksam waren.

30

35