



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1575 32

Int.Cl.³

3(51) A 01 N 43/58

A 01 N 43/54

A 01 N 43/72

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP A 01 N/ 2285 326
(31) 80/09769(22) 23.03.81
(32) 22.03.80(45) 17.11.82
(33) GB

(71) FBC LTD, CAMBRIDGE, GB;
 (72) PARSONS, JOHN H.; WEST, PETER J.; GB;
 (73) FBC LTD, CAMBRIDGE, GB;
 (74) IPB (INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN), 1020 BERLIN, WALLSTRASSE 23/24

(54) PESTICIDE ZUSAMMENSETZUNG

(57) Die Erfindung betrifft pestizide Zusammensetzungen für die Anwendung in der Land- und Forstwirtschaft, im Obstanbau und in der Tierhaltung. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von pestiziden Zusammensetzungen, die zur Bekämpfung von Insekten, Akariden, Aphiden sowie deren Eier und Larven geeignet sind. Erfindungsgemäß enthalten die neuen pestiziden Mittel als Wirkstoff Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin beispielsweise bedeuten: R¹ Phenyl, das zumindest in der 2-Position durch Halogen substituiert ist; R² eine Gruppe der Formel R³, -OR³, -SR³ oder -NR³R⁴; R³ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, u. a. gegebenenfalls substituierte Gruppen; R⁴ eine der unter R³ angegebenen Gruppe, die aber mit diesen nicht identisch zu sein braucht; A und B zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, ein 3,6-disubstituiertes Pyridazin, ein 3,6-disubstituiertes Dihydropyridazin, ein 1,2,4-Oxadiazol u. a. sowie deren quaternäre Salze. -Formel 1-

228532 6

- 4 -

Berlin, 10. 7. 1981
A 01 N / 228 532
58 938 18

Pestizide Zusammensetzungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft pestizide Zusammensetzungen mit einem Gehalt an neuen heterocyclischen Verbindungen mit pestizider Wirksamkeit, insbesondere im Hinblick auf Akariden, Insekten und Aphiden sowie deren Eier und Larven.

Die Erfindung betrifft daher ebenfalls ein Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, insbesondere Akariden, Insekten oder Aphiden sowie deren Eier und Larven, durch Anwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung auf eine befallene oder zum Befall neigende Fläche.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Aus den US-PS 3 860 588 und 3 860 589 sind substituierte Tetrazinderivate mit biologischer Aktivität bekannt geworden. Diese Verbindungen weisen jedoch herbizide Wirkung auf.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen besitzen dagegen akarizide Wirkung, werden hauptsächlich für Pflanzen verwendet und besitzen keinerlei herbizide Aktivität.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von neuen pestiziden Zusammensetzungen, die zur Bekämpfung von Insekten, Aphiden sowie deren Eier und Larven geeignet sind.

228532 6

2
- 4a -

10. 7. 1981

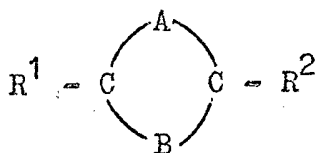
A 01 N / 228 532

58 938 18

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen mit den gewünschten Eigenschaften aufzufinden, die als Wirkstoff in pestiziden Zusammensetzungen geeignet sind.

Erfindungsgemäß werden zur Bekämpfung von Insekten oder Aphiden sowie deren Eier und Larven pestizide Zusammensetzungen angewandt, die eine wirksame Menge einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel I



enthalten, worin

R^1 Phenyl, das zumindest in 2-Stellung durch Fluor, Chlor, Brom oder Jod substituiert ist, und R^2 eine Gruppe der Formel R^3 , $-\text{OR}^3$, $-\text{SR}^3$ oder $-\text{NR}^3\text{R}^4$ darstellt, worin R^3 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkenyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Alkinyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Phenylalkyl mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Naphthyl ist, wobei jede dieser Gruppen unsubstituiert oder substituiert sein kann durch eines oder mehrere Halogenatome, Alkyl oder Alkoxy oder Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Nitrogruppen, Cyangruppen oder Merkaptogruppen, und worin R^4 eine Gruppe wie unter R^3 genannt darstellt, die jedoch nicht mit dieser identisch sein muß, und A und B zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie ge-

228532 6₃
-2-

21.12.1981

58 938 18

bunden sind, ein 3,6-disubstituiertes Pyridazin, ein 3,6-disubstituiertes Dihydropyridazin, ein 2,5-disubstituiertes Pyrimidin, ein 1,2,4-Oxadiazol, ein 1,2,4-Oxadiazolin oder ein 1,2,4-Triazol bilden, sowie deren quarternäre Salze.

Die Gruppe R^1 ist ganz vorzugsweise nur monosubstituiert, Besonders bevorzugte Gruppen sind 2-Fluorphenyl, 2-Chlorphenyl und 2-Bromphenyl; 2-Chlorphenyl ist insbesondere bevorzugt.

R^2 ist vorzugsweise die Gruppe R^3 , insbesondere eine Cycloalkylgruppe mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, z. B. Cyclohexyl, oder eine Phenylgruppe, die gewünschtenfalls durch eines oder mehrere Halogenatome substituiert sein kann, C_1 bis C_4 -Alkyl- oder Alkoxygruppen oder Nitrogruppen. Wenn die Gruppe R^2 eine solche substituierte Phenylgruppe darstellt, so ist diese vorzugsweise monosubstituiert, insbesondere durch Halogen. Spezielle bevorzugte Gruppen sind 2-Chlorphenyl, 2-Fluorphenyl, 2-Bromphenyl, 2-Iodphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl und 4-Methylphenyl.

Falls R^3 und/oder R^4 Alkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt, kann es beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl oder insbesondere t-Butyl sein. Bevorzugte Alkenyl und Alkinylgruppen, die durch R^3 und R^4 dargestellt werden, sind Vinyl, Allyl und Propargyl. Wenn R^3 und/oder R^4 Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl oder Alkinyl darstellen, so sind sie vorzugsweise unsubstituiert. Für den Fall der Substitution kommen vorzugsweise in Frage eine oder mehrere Halogenatome, Cyanogruppen oder Hydroxygruppen. Spezifische bevorzugte Gruppen sind Trifluormethyl, Chlormethyl, Cyanmethyl, Trichlormethyl und 2-Hydroxyethyl.

Wenn R^3 und/oder R^4 eine Phenylalkylgruppe darstellen, so ist diese vorzugsweise Benzyl, das gewünschtenfalls unsubstituiert oder durch Halogen monosubstituiert sein kann, zum Bei-

228532 6

4
-1-

21.12.1981

58 938 18

spiel 2-Chlorbenzyl oder 4-Chlorbenzyl.

Wenn R^2 die Gruppe $-SR^3$ oder NR^3R^4 darstellt, sind speziell bevorzugte Gruppen Methylthio, Cyclohexylthio, Methylamino, Cyclohexylamino, Dimethylamino, Phenylamino und Benzylamino.

R^1 und R^2 sind vorzugsweise identisch.

Der durch A und B repräsentierte heterozyklische Ring sowie die Kohlenstoffatome, an die er gebunden ist, kann gewünschtenfalls in irgendeiner Position weiter substituiert sein, beispielsweise durch eine oder mehrere Reste R, worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Phenylgruppe, eine Phenylalkylgruppe mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxy-carbonylgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Acylgruppe (z. B. eine Alkanoylgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen), wobei jede dieser Gruppen durch ein oder mehrere Halogenatome, Hydroxygruppen, Cyangruppen oder Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann.

Speziell bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind:

3,5-bis(2-Chlorphenyl)-1-ethyl-1,2,4-triazol und dessen Salze;

3,5-bis(2-Chlorphenyl)-1-methyl-1,2,4-triazol und dessen Salze;

3,5-bis(2-Chlorphenyl)-1-allyl-1,2,4-triazol und dessen Salze;

3-(2-Chlorphenyl)-5-(2-fluorphenyl)-1-methyl-1,2,4-triazol und dessen Salze;

2,5-bis(2-Chlorphenyl)pyrimidin;

3,6-bis(2-Chlorphenyl)-4-phenyl-pyridazin;

228532 6

5
-4-

21.12.1981

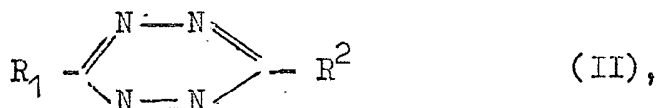
58 938 18

3,6-bis(2-Chlorphenyl)-4-isopropylpyridazin; und
3,6-bis(2-Chlorphenyl)-4-methoxycarbonylpyridazin.

Weiterhin betrifft die Erfindung eine pestizide, insbesondere akarizide, larvizide oder ovizide Zusammensetzung, die eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I enthält, wie sie vorstehend beschrieben wurden und in Verbindung mit einem geeigneten Trägerstoff und/oder oberflächenaktiven Mittel.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können durch eine Vielzahl von Verfahren hergestellt werden, abhängig von der Art des durch A und B und die Kohlenstoffatome, an die sie gebunden sind, gebildeten Ringes.

Die 3,6-disubstituierten Pyridazine der Formel I können durch Reaktion eines entsprechenden Tetrazins der Formel II



worin R^1 und R^2 die bereits genannte Bedeutung aufweisen, mit
(a) einem substituiertem Acetylen der Formel $R^8C \equiv CH$, worin R^8 eine Gruppe darstellt, wie sie bereits für R^2 definiert wurde, oder

(b) einem Keton der Formel $R^8COCH_2R^9$, worin R^9 eine Gruppe darstellt, wie sie bereits für R^2 definiert wurde, hergestellt werden.

In jedem Fall ist das Produkt, worin R^8 und/oder R^9 nicht Wasserstoff darstellen, ein Pyridazin, das an der 3- oder 6-Stelle durch R^1 - und R^2 -Gruppen substituiert ist und ent-

228532 6

21.12.1981

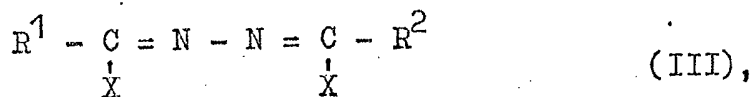
58 938 18

sprechend an der 4- und/oder 5-Stelle durch R^8 und R^9 -Gruppen.

Die Reaktion (a) wird vorzugsweise in einem inerten Lösungsmittel, beispielsweise einem aromatischen Kohlenwasserstoff wie Xylol oder einem Ether wie Tetrahydrofuran, Anisol oder Dioxan durchgeführt und üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 150 °C, vorzugsweise 100 bis 150 °C. Die Reaktion (b) erfolgt vorzugsweise unter Einsatz eines basischen Katalysators, zum Beispiel mit einem Alkalimetallhydrid, Hydroxidamid oder -alkoxid, beispielsweise Kaliumhydroxid, Na-Hydroxyamid oder Natriumhydrid als Base. Die Reaktion wird zweckmäßigerweise in einem geeigneten Lösungsmittelmedium durchgeführt, zum Beispiel einem Alkanol wie Methanol oder Ethanol, oder einem Ether wie Dioxan oder Tetrahydrofuran, sowie bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 25 °C.

Die Dihydro-3,6-disubstituierten Pyridazine der Formel I können über ein Verfahren analog zur Reaktion a), die oben beschrieben wurde, hergestellt werden, wobei ein substituiertes Ethylen der Formel R^8CH-CH_2 anstelle des substituierten Acetylens eingesetzt wird.

Die 1,2,4-Triazole der allgemeinen Formel I können durch ein Verfahren hergestellt werden, in welchem ein substituiertes Azin der allgemeinen Formel III



worin R^1 und R^2 die oben genannte Bedeutung aufweisen und jedes X eine Säuregruppe darstellt, mit Ammoniak oder einem Amin der Formel RNH_2 , worin R die oben genannte Bedeutung hat, umgesetzt wird, um zu der gewünschten Verbindung zu gelangen.

228532 6

7
-6-

21.12.1981

58 938 18

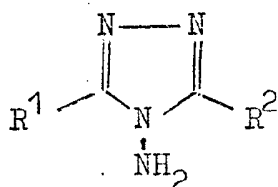
Wenn ein Amin eingesetzt wird, ist das Produkt natürlich ein 1,2,4-Triazol, das in der 4-Stellung durch die Gruppe R substituiert ist.

Die Reaktion wird bequem bei Temperaturen von beispielsweise 30 bis 100 °C durchgeführt, vorzugsweise bei 50 bis 80 °C. Es wird ein entsprechendes Lösungsmittelmedium verwendet, z. B. ein Alkanol, z. B. Ethanol, ein Ether, z. B. Tetrahydrofuran oder ein Kohlenwasserstoff, z. B. Toluol.

X ist vorzugsweise Halogen (insbesondere Chlor oder Brom), Cyan oder Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (insbesondere Methoxy).

Die Verbindungen der allgemeinen Formel III können durch an sich aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren hergestellt werden.

Die 1,2,4-Triazole der allgemeinen Formel I, worin R² eine Gruppe R³ oder SR³ darstellt, können hergestellt werden durch Umsetzung eines 4-Aminotriazol der allgemeinen Formel



(IV),

worin R¹ wie bereits definiert ist und R² eine Gruppe R³ oder SR³ oder ein quaternäres Derivat davon darstellt, mit salpetriger Säure, um zu dem gewünschten Produkt zu gelangen.

Wenn die Verbindung der allgemeinen Formel IV ein quaternäres Triazolderivat ist, ist das Produkt Triazol natürlich an der 1- oder 2-Stelle substituiert.

228532 6 ⁸
-7-

21.12.1981

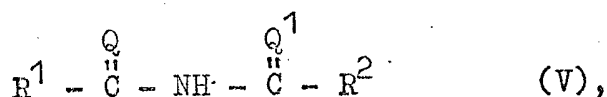
58 938 18

Die salpetrige Säure wird vorzugsweise in situ hergestellt, durch Umsetzung eines Alkalimetallnitrats mit einer Säure, wobei die Reaktion zweckmäßigerweise bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 20 °C durchgeführt wird.

Die quaternären Derivate der Verbindungen der allgemeinen Formel V können über bekannte Verfahren aus den unquaternisierten Verbindungen der allgemeinen Formel IV hergestellt werden.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel IV können über bekannte Verfahren (Stand der Technik) hergestellt werden.

Die 1,2,4-Triazole der allgemeinen Formel I, worin R² eine Gruppe der Formel R³ darstellt, können alternativ dazu durch eine Reaktion der Verbindung der allgemeinen Formel V



worin R¹ die oben genannte Bedeutung hat, R² eine Gruppe R³ darstellt und Q und Q¹ gleich oder verschieden sein können und jeweils O, S oder NH sein können, mit einem Hydrazin der allgemeinen Formel R^aNHNH₂ hergestellt werden, worin R^a Wasserstoff oder eine Gruppe R ist, wie sie vorher bereits beschrieben wurde, um zu der gewünschten Verbindung zu gelangen.

Falls R^a eine andere Bedeutung als Wasserstoff aufweist, erhält man als Endprodukt ein 1,2,4-Triazol, das in der 1-Position durch die Gruppe R^a substituiert ist.

Die Reaktion wird üblicherweise bei einer Temperatur im

228532 6

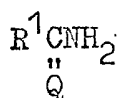
9
-8-

21.12.1981

58 938 18

Bereich von 0 bis 50 °C, vorzugsweise 20 bis 30 °C und in einem geeigneten Lösungsmittelmedium durchgeführt, beispielsweise in Methanol oder Ethanol als einem Alkohol oder in einem Ether wie Dioxan.

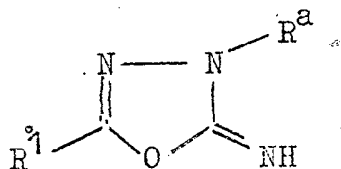
Die als Ausgangsverbindungen eingesetzten Verbindungen der allgemeinen Formel V können über ein Verfahren hergestellt werden, bei dem ein Thioamid der Formel



mit einem geeigneten Acylhalogenid der Formel $R^2 \text{CQ}^1 \text{Hal}$ umgesetzt wird, worin Hal Wasserstoff und insbesondere Chlor oder Brom darstellt.

Die Reaktion wird gewünschtenfalls in Anwesenheit einer Base durchgeführt, insbesondere einer organischen Base, beispielsweise Pyridin, sowie bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 30 °C.

Die 1,2,4-Triazole der allgemeinen Formel I, in denen R^2 eine Gruppe $-\text{OR}^3$ oder $-\text{NR}^3 \text{R}^4$ darstellt, können aus den entsprechenden 2-Imino-1,3,4-oxadiazolen der allgemeinen Formel



(VI)

hergestellt werden, worin R^1 und R^a die oben genannte Bedeutung aufweisen, und zwar durch Umsetzung mit einem geeigneten Alkohol $R^2 \text{OH}$ oder Amin $R^3 \text{R}^4 \text{NH}$ in Gegenwart einer Base, um zu den gewünschten Produkten zu gelangen.

228532 6

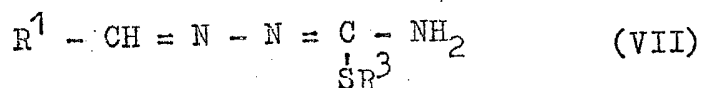
10
-p-

21.12.1981

58 938 18

Die Reaktion ist eine basenkatalysierte Kondensation und sollte zweckmäßigerweise bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 150 °C, vorzugsweise 50 bis 100 °C durchgeführt werden. Die eingesetzte Base kann irgendeine geeignete anorganische Base, beispielsweise Natrium- oder Kaliumhydroxid, sein.

Die 1,2,4-Triazole der allgemeinen Formel I, worin R² eine Gruppe -SR³ darstellt, kann durch oxidative Zyklisierung einer Verbindung der allgemeinen Formel VII



oder eines Säureadditionssalzes davon in Gegenwart einer Base erfolgen, um zu dem gewünschten Produkt zu gelangen.

Das eingesetzte oxidierende Mittel ist vorzugsweise ein mildes oxidierendes Mittel, das den übrigen Teil des Moleküls nicht angreift. Geeignete oxidierende Mittel sind z. B. Eisenchlorid und Bleitetraacetat.

Die Base ist vorzugsweise eine wasserfreie anorganische Base, zum Beispiel Kaliumhydroxid, und die Reaktion wird zweckmäßigerweise bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 150 °C durchgeführt.

Die 1,2,4-Triazole der allgemeinen Formel I, die in der 1-Position unsubstituiert sind, können gewünschtenfalls in 1-substituierte 1,2,4-Triazole der allgemeinen Formel I umgewandelt werden, indem man beispielsweise alkyliert oder aralkyliert nach bekannten Verfahren.

Die 1,2,4-Oxadiazole der allgemeinen Formel I können auch

228532 6

11
~~40~~

21.12.1981

58 938/18

durch ein Verfahren hergestellt werden, bei dem ein Amidoxim der allgemeinen Formel IX



mit einem Säurehalogenid der Formel $\text{R}^{\text{B}}\text{COHal}$ (worin Hal ein Halogenatom und R^{A} und R^{B} das Paar der Gruppen R^1 und R^2 ist) umgesetzt wird, um zu der gewünschten Verbindung zu gelangen.

Die Reaktion wird zweckmäßigerweise in einem geeigneten Lösungsmittelmedium, vorzugsweise in einem aprotischen Lösungsmittel wie Dioxan und unter Erwärmen auf eine Temperatur im Bereich von 50 bis 120 °C, vorzugsweise 80 bis 110 °C durchgeführt.

Die Amidoxime der allgemeinen Formel IX und die Säurehalogenide können durch Verfahren hergestellt werden, wie sie zur Herstellung entsprechender Verbindungen bekannt sind.

Die 1,2,4-Oxadiazoline der allgemeinen Formel I können auch hergestellt werden durch ein Verfahren, bei dem ein Amidoxim der Formel IX mit einem Aldehyd der Formel $\text{R}^{\text{B}}\text{CHO}$ umgesetzt wird.

Die Reaktion wird zweckmäßigerweise in einem geeigneten Lösungsmittelmedium durchgeführt, insbesondere in einem aprotischen Lösungsmittel wie Toluol und durch Erwärmen auf Temperaturen im Bereich von 50 bis 150 °C, vorzugsweise 80 bis 120 °C durchgeführt.

Die Pyrimidine der allgemeinen Formel I können durch ein Verfahren hergestellt werden, bei dem eine Verbindung der

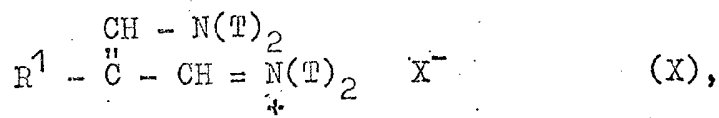
228532 6

12
-11-

21.12.1981

58 938 18

allgemeinen Formel X



worin R^1 die oben genannte Bedeutung aufweist, jedes T Alkyl oder Aryl ist und X^- ein Anion darstellt, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel XI



umgesetzt wird, worin R^2 die oben genannte Bedeutung aufweist, um zu dem gewünschten Produkt zu gelangen.

Die Reaktion wird zweckmäßigerweise in Gegenwart einer Base durchgeführt, z. B. Natriummethoxid und in einem geeigneten Lösungsmittel, beispielsweise einem Alkanol wie Methanol und bei erhöhter Temperatur, z. B. 20 bis 100 °C.

Die quaternären Salze der Verbindungen (insbesondere der 1,2,4-Triazole) der allgemeinen Formel I können aus den freien Verbindungen der Formel I hergestellt werden, indem man sie mit einem geeigneten Alkylierungsmittel umsetzt.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können generell als Insektizide, Akarizide, Aphizide, Larvizide und/oder Ovizide eingesetzt werden. Sie sind besonders anwendbar gegen die Eier und Larven von Akariden, vorzugsweise die Eier der Roten Spinnmilbe (*Tetranychus cinnabarinus*), jedoch auch gegen die Eier und Larven anderer Milben- und Zeckenarten, z. B. *Tetranychus urticae*, *Panonychus ulmi*, *Phyllocoptrata*

228532 6

-13-

21.12.1981

58 938 18

oleivora, Eutetranychus banksi, Panonychus citri und Tetranychus MacDanieli in Ernten jeder Art, sowie Rinderzecken (Boophilus), Schafzecken (Ixodes), Weichzecken (Rhipicephalus) und Geflügelmilben bei haus- und landwirtschaftlich gehaltenen Tieren. Zu den Blattläusen (Aphiden), gegen die die Verbindungen der allgemeinen Formel I wirksam sind, gehören Bohnenblattläuse (Megoura viciae und Aphis fabae), Grüne Pfirsichblattläuse (Myzus persicae), Traubenblattlaus (Rhopalosiphum padi), Kohlblattlaus (Brevicoryne brassicae), Grüne Apfelblattlaus (Aphis pomi) und Hopfenblattlaus (phorodon humuli).

Die Verbindungen werden normalerweise in Form von Zusammensetzungen angewandt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden normalerweise anfangs als Formulierungen mit 0,5 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 85 Gew.-% und üblicherweise 10 bis 50 Gew.-% an aktiver Verbindung eingesetzt, wobei sie vor dem Aufbringen auf den zu behandelnden Ort soweit, falls erforderlich, verdünnt werden, daß die Konzentration des wirksamen Bestandteils der Formulierung bei Einsatz in Erntegut im Bereich von 0,005 bis 5 Gew.-% oder bei Einsatz an Tieren von 100 bis 1000 ppm liegt.

228532 6

- 14
- 12 -

58 938 18

Die Verbindungen der Formel I sind im allgemeinen wasserunlöslich und können in der für unlösliche Verbindungen üblichen Weise formuliert werden.

Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können zusätzlich zu den wirksamen Verbindungen der allgemeinen Formel I andere wirksame Insektizide, Akarizide, Ovizide, Aphizide, Bakterizide und Fungizide enthalten.

Zu den zu behandelnden Pflanzen gehören auch Nahrungsmittel-ernten, wie zum Beispiel von Obstbäumen und Getreide, z.B. Äpfel, Birnen, Aprikosen, Zitrusfrüchte, Mais, Weizen oder Gerste, Bohnen, Zuckerrüben, Kartoffeln, Mohrrüben, sowie im Gewächshaus gezogene Pflanzen wie Pfeffer, Tomaten, Gurken, Melonen oder Erdbeeren und Zierpflanzen.

Bei den unterschiedlichen Anwendungen sollten die Verbindungen der allgemeinen Formel I in verschiedenen Mengen eingesetzt werden. So ist zum Beispiel für die Behandlung von Pflanzen zur Bekämpfung von Schädlingen auf der Pflanze eine Menge von ungefähr 17 bis 1120 g pro Hektar empfehlenswert oder mit Konzentrationen von 1 bis 2000 ppm entsprechend, z.B. 100 bis 1000 ppm und vorzugsweise 25 bis 280 g pro Hektar. Normalerweise werden die Verbindungen auf das Blattwerk der Pflanzen aufgebracht, jedoch es wurde auch systemische Wirkung bei Aufbringung auf den Boden um die Pflanze herum beobachtet.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend durch Beispiele näher erläutert. Die Temperaturen sind in ° C angegeben und die Teile sind Masseteile.

Beispiel 1

1-Methyl-3,5-bis(2-chlorphenyl)-1,2,4-triazol

a) 4-Amino-3,5-bis(2-chlorphenyl)-1,2,4-triazol

34,6 g 2,2,α,ω-Tetrachlorbenzolazin wurden portionsweise zu einer am Rückfluß gehaltenen Lösung von 20,0 g Hydrazinhydrat in 250 ml Ethanol gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde eine weitere Stunde am Rückfluß gehalten, anschließend filtriert und bis zur Trockne eingeeengt. Der Rest wurde mit Wasser aufgenommen, der Feststoff abfiltriert und getrocknet. Nach Umkristallisation aus Toluol erhielt man 15,3 g des gewünschten Produktes mit einem Schmelzpunkt von 168-170° C.

b) 3,5-bis(2-Chlorphenyl)-1,2,4-triazol

19,5 g des Produktes der Stufe a) wurde in 100 ml Eisessig gelöst und mit 4,4 g Natriumnitrit in 15 ml Wasser bei 10° C behandelt. Der ausgefällte Feststoff wurde abfiltriert, gewaschen, getrocknet und aus Methanol umkristallisiert. Man erhielt 9,7 g des gewünschten Produktes mit einem Schmelzpunkt von 159-160° C.

c) 1-Methyl-3,5-bis(2-chlorphenyl)-1,2,4-triazol

3,0 g des Produktes von Stufe b) und 0,57 g Natriummethoxid wurden in 75 ml Methanol gelöst und mit 1,3 g Methyljodid versetzt. Nachdem die Lösung 3 Tage stehen gelassen wurde, engte man sie bis zur Trockne ein, behandelte mit Wasser und extrahierte mit Dichlormethan. Der Extrakt wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Eindampfen erhielt man 0,8 g eines Feststoffes mit einem Schmelzpunkt von 82 - 85° C, der zweimal aus Petrolether (80-100° C) umkristallisiert wurde.

Analyse

Gefunden	C	58,96	H	3,22	N	13,55 %
Theorie	C	59,23	H	3,65	N	13,82 %

Beispiele 2 bis 8

Analog Beispiel 1 wurden die folgenden Verbindungen hergestellt:

228532 6 - ¹⁶~~44~~ -

2. 1-Ethyl-3,5-bis(2-Chlorphenyl)-1,2,4-triazol, oranges Öl
3. 1-Allyl-3,5-bis(2-chlorphenyl)-1,2,4-triazol, grünes Öl
4. 1-Benzyl-3,5-bis(2-chlorphenyl)-1,2,4-triazol, braunes Öl
5. 1-(2-Phenylethyl)-3,5-bis(2-chlorphenyl)-1,2,4-triazol, braunes Öl
6. 1-Methyl-3,5-bis(2-fluorphenyl)-1,2,4-triazol, Smp. 103°C
7. 1-Methyl-3-(2-chlorphenyl)-5-(2-fluorphenyl)-1,2,4-triazol, Schmelzpunkt 110-112° C
8. 1-Phenyl-3-(2-chlorphenyl)-5-(2-fluorphenyl)-1,2,4-triazol, Schmelzpunkt 97° C

Beispiel 9

4-Methyl-3,5-bis(2-chlorphenyl)-1,2,4-triazol

Zu einer am Rückfluß gehaltenen Lösung von 2,44 g Methylamin in 50 ml. Ethanol wurden 6,0 g bis-(ϕ :2-Dichlor-benzyliden)hydrazin portionsweise zugegeben. Das Gemisch wurde weitere 30 Minuten am Rückfluß gehalten, dann in 150 ml Wasser gegossen und stehen gelassen. Der sich bildende Niederschlag wurde abfiltriert und aus Toluol umkristallisiert. Man erhielt 2,5 g des gewünschten Produktes mit einem Schmelzpunkt von 140° C.

Beispiele 10 bis 12

Die folgenden Verbindungen wurden analog Beispiel 9 hergestellt:

10. 4-Ethyl-3,5-bis(2-chlorphenyl)-1,2,4-triazol, Schmelzpunkt 192° C
11. 4-n-Propyl-3,5-bis(2-chlorphenyl)-1,2,4-triazol, Schmelzpunkt 166° C.

12. 4-Allyl-3,5-bis(2-chlorphenyl)-1,2,4-triazol
Schmelzpunkt 116°C

Beispiel 13

1-Methyl-5-ethyl-3-(2-chlorphenyl)-1,2,4-triazol

a) 2-Chlorphenylthioamid

100 g O-Chlorbenzonnitril und 73,4 g Triethylamin wurden in 130 ml Pyridin gelöst und 16 Stunden lang Schwefelwasserstoff durch die Lösung geleitet. Nachdem die Lösung 16 Stunden stehengelassen worden war, wurde sie in 3 l Eis/Wasser gegossen. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, im Vakuum getrocknet und aus Toluol umkristallisiert. Man erhielt 66,5 g des gewünschten Produktes mit einem Schmelzpunkt von $58-59^{\circ}\text{C}$.

b) N-Propanoyl-2-chlorphenylthioamid

17,2 g des Produktes von Stufe a) und 15,8 g Pyridin wurden in 100 ml trockenem Aceton gelöst. Diese Lösung wurde tropfenweise unter Rühren zu einer aus 18,5 g Propanoylchlorid in 100 ml trockenem Aceton bestehenden Lösung gegeben. Das Gemisch wurde 5 Minuten gerührt, Pyridinhydrochlorid abfiltriert und das Filtrat 15 Minuten auf dem Dampfbad am Rückfluß gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde dann in 2 l Wasser gegossen und über Nacht stehengelassen. Der sich gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und aus Cyclohexan umkristallisiert. Man erhielt 12,1 g des gewünschten Produktes mit einem Schmelzpunkt von 65°C .

c) 1-Methyl-5-ethyl-3-(2-chlorphenyl)-1,2,4-triazol

10,7 g des Produktes von Stufe b) wurden in 150 ml. Dioxan gelöst und 5,4 g Methylhydrazin hinzugegeben. Dann wurde das Reaktionsgemisch gerührt bis es farblos wurde. Nachdem es 15 Minuten gestanden hatte, wurde das Gemisch in 1 l Wasser gegossen. Das Produkt wurde anschließend mit Ether extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde

228532 6 ¹⁸
- 45 -

verdampft und das restliche Öl über Silicagel chromatografiert unter Verwendung von Dichlormethan als Eluierungsmittel. Die das gewünschte Produkt enthaltenden Fraktionen wurden eingedampft. Man erhielt 2,4 g des Produktes mit einem Schmelzpunkt von 44° C.

Beispiele 14-20

Die folgenden Verbindungen wurden analog zu Beispiel 13 hergestellt:

14. 5-Cyclohexyl-3-(2-chlorphenyl)-1,2,4-triazol
Schmelzpunkt 138-140° C.
15. 1,5-Dimethyl-3-(2-chlorphenyl)-1,2,4-triazol, Öl
16. 1-Methyl-5-isopropyl-3-(2-chlorphenyl)-1,2,4-triazol,
gelbgrünes Öl
17. 1-Methyl-5-cyclohexyl-3-(2-chlorphenyl)-1,2,4-triazol
Schmelzpunkt 83° C
18. 1-Methyl-5-m-tolyl-3-(2-chlorphenyl)-1,2,4-triazol
Schmelzpunkt 95° C
19. 1,5-Dimethyl-3-(2-fluorphenyl)-1,2,4-triazol,
Schmelzpunkt 66-68° C
20. 5-Methyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-1,2,4-triazol,
Schmelzpunkt 153° C

Beispiel 21

3-(2-Chlorphenyl)-5-benzylthio-1,2,4-triazol

a) S-Benzyl-1-(2-chlorbenzyliden)-isothiosemicarbazid-hydrochlorid

21,7 g S-Benzylisothiosemicarbazid-hydrochlorid und 2-Chlorbenzaldehyd wurden in 100 ml Ethanol 30 Minuten am Rückfluß gehalten. Der sich niedergeschlagene Feststoff wurde abfiltriert, mit Dimethylether gewaschen und auf dem Filter getrocknet. Man erhielt 34,0 g des gewünschten Produktes.

228532 6 - ¹⁹₄₇ -

b) 3-(2-Chlorphenyl)-5-benzylthio-1,2,4-triazol

27,8 g des Produktes von Stufe a) in 350 ml Ethanol wurden mit 4,4 g Natriummethoxid auf einem Dampfbad versetzt.

Das Gemisch wurde dann abgekühlt und Natriumchlorid abfiltriert. 26,6 g. Eisenchlorid wurden hinzugegeben, das Gemisch gerührt und 6 Stunden am Rückfluß gehalten bevor es eingedampft wurde. Der Rest wurde anschließend in Ether/Wasser gelöst und das Gemisch getrennt. Die ätherische Schicht wurde zweimal mit Wasser und einmal mit gesättigter Salzlösung gewaschen und dann über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Verdampfen erhielt man 14,0 g eines braunen, öligen Produktes mit einem Schmelzpunkt von 84-86 ° C.

Beispiele 22 bis 23

Die folgenden Verbindungen erhielt man nach der Verfahrensweise von Beispiel 21:

22. 3-(2-Chlorphenyl)-5-ethylthio-1,2,4-triazol,
Schmelzpunkt 84-86° C

23. 3-(2-Chlorphenyl)-5-cyclopentylthio-1,2,4-triazol,
Schmelzpunkt 99-102° C.

Beispiele 24 bis 25

Die folgenden Verbindungen erhielt man aus den entsprechenden 1-unsubstituierten Verbindungen nach dem Verfahren von Beispiel 1 (c):

24. 1-Methyl-3-(2-chlorphenyl)-5-methylthio-1,2,4-triazol,
gelbes Öl

25. 1-Methyl-3-(2-chlorphenyl)-5-ethylthio-1,2,4-triazol,
gelbes Öl

26. 1-Methyl-3-(2-chlorphenyl)-5-n-propylthio-1,2,4-triazol,
gelbes Öl

228532 6 - ²⁰~~18~~ -

27. 1-Methyl-3-(2-chlorphenyl)-5-isopropylthio-1,2,4-triazol,
oranges Öl
28. 1-Methyl-3-(2-chlorphenyl)-5-n-butylthio-1,2,4-triazol,
gelbes Öl
29. 2-Methyl-3-(2-chlorphenyl)-5-n-butylthio-1,2,4-triazol,
gelbes Öl
30. 1-Methyl-3-(2-chlorphenyl)-5-isobutylthio-1,2,4-triazol,
oranges Öl
31. 1(und2)-Methyl-3-(2-chlorphenyl)-5-cyclopentylthio-
1,2,4-triazol, oranges Öl
32. 1(und2)-Methyl-3-(2-chlorphenyl)-5-allylthio-1,2,4-
triazol, Schmelzpunkt 77-80° C
33. 1-Methyl-3-(2-chlorphenyl)-5-benzylthio-1,2,4-triazol,
Schmelzpunkt 75-78° C
34. 4-Methyl-5-(2-chlorphenyl)-3-mercapto-1,2,4-triazol,
Schmelzpunkt 124° C
35. 4-Methyl-5-(2-chlorphenyl)-3-allylthio-1,2,4-triazol,
Schmelzpunkt 82° C

Beispiel 36

1-Methyl-3-(2-chlorphenyl)-5-dimethylamino-1,2,4-triazol

a) 3-(2-Chlorphenyl)-5-amino-1,2,4-oxadiazol

106 g Cyanbromid, das in situ durch Reaktion von Brom in Methanol mit wäbrigem Natriumcyanid hergestellt wurde, setzte man 170,5 g o-Chlorbenzhydrazid hinzu und rührte das Gemisch 6 Stunden am Rückfluß. Dann wurde es eingedampft und der Feststoff in wäbrigem Methanol gelöst. Anschließend wurde Ammoniumhydroxid bis zum Erreichen von pH 7 hinzugesetzt, weiterhin Wasser zum Ausfällen des Feststoffes, und der

228532 6 - ²¹₁₉ -

Feststoff wurde abfiltriert. Nach Umkristallisieren aus Methanol erhielt man ein weißes, festes Produkt.

b) .

3,9 des Produktes von Stufe a) und 2,5 g Methylsulfat wurden auf dem Dampfbad 4 Stunden erhitzt. Das Produkt wurde dann mit Ethylacetat verrieben, wobei man ein weißes, festes Produkt erhielt.

c) 1-Methyl-3-(2-chlorphenyl)-5-dimethylamino-1,2,4-triazol
6,0 g des Produktes von Stufe b), 1,8 g Dimethylamin und 50 ml Ethanol wurden 50 Stunden am Rückfluß gehalten. Das Gemisch wurde dann eingedampft, in Wasser gegossen, mit Dichlormethan extrahiert, gewaschen, getrocknet, eingedampft und chromatografiert. Man erhielt ein fahlgelbes, öliges Produkt.

Beispiel 37

3-(2-Chlorphenyl)-5-n-butoxy-1,2,4-triazol

Zu 9,7 g des Produktes von Beispiel 36, Stufe a) in 110 ml n-Butanol wurden 9,7 g Kaliumhydroxid gegeben und das Gemisch 4 Stunden lang am Rückfluß gehalten. Dann wurde es abgekühlt und das überschüssige Kaliumhydroxid mit Essigsäure neutralisiert. Das Gemisch wurde dann eingedampft, und man erhielt 12,2 g des gewünschten Produktes.

Beispiel 38

1-Methyl-3-(2-chlorphenyl)-5-n-butoxy-1,2,4-triazol

Nach dem Verfahren von Beispiel 1 (c) erhielt man die oben genannte Verbindung als fahlgelbes Öl (8,1 g) aus dem Produkt von Beispiel 37

Beispiel 39

1-Methyl-(2-chlorphenyl)-5-ethoxy-1,2,4-triazol

Nach dem Verfahren von Beispiel 37 erhielt man die oben

228532 6 ²²
- 22 -

genannte Verbindung als braunes Öl.

Beispiel 40

1,4 Dimethyl-3,5-bis(2-chlorphenyl)-1,2,4-triazol-methylsulfat

15,0 g des Produktes von Beispiel 1 und 6,3 g Dimethylsulfat wurden 30 Minuten lang bei 150° C erhitzt. Aus der erhaltenen Schmelze ergaben sich nach Kristallisation aus Benzin(Petroleum) 20,4 g des gewünschten Produktes mit einem Schmelzpunkt von 135-140° C.

Analyse

gefunden:	C	47,34	H	3,57	N	9,65 %
Theorie:	C	47,45	H	3,98	N	9,77 %

Die Triazole der Beispiele 2 bis 39 wurden nach analogen Verfahren wie oben beschrieben, in die entsprechenden quaternären Salze umgewandelt.

Beispiel 41

3,6-bis(2-Chlorphenyl)-4-phenylpyridazin

4,6 g 3,6-bis(2-Chlorphenyl)-1,2,4,5-tetrazin und 2,0 g Phenylacetaldehyd wurden in 60 ml Tetrahydrofuran gelöst.

Eine 1 %ige Lösung von Kaliumhydroxid in 1,5 ml Methanol wurde tropfenweise zu der Lösung gegeben und 5 Minuten stehengelassen. Die Lösung wurde auf 20 ml Volumen eingedampft und mit 50 ml Wasser verdünnt. Der ausgefällte Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhielt 5,5 g des gewünschten Produktes mit einem Schmelzpunkt von 176-178° C.

Analyse

gefunden:	C	69,70	H	3,55	N	7,05 %
Theorie:	C	70,04	H	3,77	N	7,43 %

228532 6

58 938 18

23

- 24 -

Beispiel 42 bis 43

Die folgenden Verbindungen wurden nach der Verfahrensweise von Beispiel 41 hergestellt.

42. 3,6-bis(2-Chlorphenyl)pyridazin, Schmelzpunkt 169-171° C

43. 3,6-bis(2-Chlorphenyl)-4-isopropylpyridazin, braunes Öl

Beispiel 443,6-bis(2-Chlorphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydropyridazin

Zu 2,34 ml Styrol wurden 2,6 g 3,6-bis(2-Chlorphenyl)-1,2,4,5-tetrazin in 20 ml Toluol gegeben. Das Gemisch wurde 3 Stunden am Rückfluß erhitzt und dann abgekühlt. Der abgesetzte Feststoff wurde abfiltriert und getrocknet. Man erhielt 2,6 g des gewünschten Produktes mit einem Schmelzpunkt von 151-153° C.

Beispiele 45 bis 47

Die folgenden Verbindungen wurden nach der Verfahrensweise von Beispiel 44 erhalten:

45. 3,6-bis(2-Chlorphenyl)-4-methoxycarbonyl-4,5-dihydropyridazin, Schmelzpunkt 126-125° C

46. 3,6-bis(2-Chlorphenyl)-4-ethoxycarbonyl-4,5-dihydropyridazin, Schmelzpunkt 138 -140° C

47. 3,6-bis(2-Chlorphenyl)-4-dimethylamino-5,5-dimethyl-4,5-dihydropyridazin, Schmelzpunkt 109-110° C

Beispiel 482,5-bis(2-Chlorphenyl)pyrimidin

a) N- $\sqrt{3}$ -Dimethylamino-2-(2-chlorphenyl)-2-propenyliden-7-N-methylmethanamin-Iodid

24,8 g Phosphorylchlorid wurden tropfenweise über 80 Minuten

228532 6 ²⁴
- 22 -

zu 20,3 g gerührtem Dimethylformamid bei 0 bis 10° C gegeben. Nach dem Rühren über eine weitere Stunde ließ man das Gemisch bis zur Erwärmung auf Zimmertemperatur stehen und gab dann portionsweise 9,23 g 2-Chlorphenylelessigsäure über einen Zeitraum von 15 Minuten hinzu. Die Temperatur der gerührten Mischung wurde langsam über eine Stunde auf 95° C erhöht und dabei weitere 8 1/2 Stunden gehalten.

Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch tropfenweise über einen Zeitraum von 160 Minuten zu einer eisgekühlten Lösung von 34,0 g Kaliumiodid in 54 ml Wasser gegeben. Nach Rühren über 3 Stunden bei 0 bis 4° C wurde ein brauner Feststoff abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach Auflösung in heißem Ethanol, Behandlung mit Aktivkohle und Verreiben des Restes mit Ethylacetat nach dem Eindampfen erhielt man 12,47 g des gewünschten Produktes als einen fahlgelben, kristallinen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 262° C.

b) 2,5-bis(2-Chlorphenyl)pyrimidin

0,76 g Natriummethoxid in 20 ml Methanol wurden über einen Zeitraum von 10 Minuten zu einer gerührten Lösung von 2,94 g N-[3-(Dimethylamino)-2-(o-chlorphenyl)-2-propenylidene]-N-methyl-methanaminium-iodid und 2,31 g o-Chlorbenzamidin-Hydrochlorid in 20 ml Methanol bei Zimmertemperatur gegeben. Das gerührte Gemisch wurde 2 Stunden am Rückfluß gehalten und dann in 600 ml Wasser gegossen. Anschließend wurde es mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte wurden mit 2N Salzsäure und gesättigter Salzlösung gewaschen und dann getrocknet. Nach dem Eindampfen erhielt man einen gelben Feststoff, der durch Ausfällen mit Wasser aus Ethanol gereinigt wurde. Nach Filtration und Trocknen im Vakuum erhielt man 2,22 g 2,5-bis(2-Chlorphenyl)pyrimidin als fahlgelben Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 112° C.

Analyse

gefunden:	C	63,6	H	3,8	N	9,1 %
	$C_{16}H_{10}Cl_2N_2$					
Theorie:	C	63,8	H	3,35	N	9,30 %

228532 6 - 25 -

58 938 18

Beispiele 49 bis 55

Die folgenden Verbindungen wurden nach der Verfahrensweise von Beispiel 48 hergestellt:

49. 2,4-bis(2-Chlorphenyl)pyrimidin, Schmelzpunkt 68-69° C,
50. 4,6-bis(2-Chlorphenyl)pyrimidin, Schmelzpunkt 126-127° C,
51. 2-Cyclohexyl-4-(2-chlorphenyl)pyrimidin, gelbes Öl
52. 2-Cyclohexyl-5-(2-chlorphenyl)pyrimidin, farbloses Öl,
53. 4-(2-Chlorphenyl)-2-benzylthiopyrimidin, farbloses Öl,
54. 4-(2-Chlorphenyl)-2-(2-chlorbenzylthio)pyrimidin,
Schmelzpunkt 69° C
55. 4-(2-Chlorphenyl)-2-mercaptopyrimidin, Schmelzpunkt
172-174° C,

Beispiel 56

3,5-bis(2-Chlorphenyl)-1,2,4-oxadiazol

2,6g 2-Chlorbenzoylchlorid wurden in 90 ml Dioxan gelöst und 2,5 g 2-Chlorbenzamidoxim hinzugegeben. Danach setzte man noch 0,2 ml Bortrifluoridetherat hinzu, erhitzte die Lösung 18 Stunden am Rückfluß und ließ sie abgasen (Herunterrieseln (run down)). Dann nahm man das Produkt in Dichlormethan auf und wusch die Lösung nacheinander mit gesättigtem, wäßrigem Natriumbicarbonat, Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung. Dann wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, abgast (run down) und aus Ethanol umkristallisiert. Man erhielt 2,3 g des gewünschten Produktes mit einem Schmelzpunkt von 91-92° C.

Analyse:

	gefunden:	C 58,11	H 3,04	N 9,93 %
C ₁₄ H ₈ Cl ₂ N ₂ O-Theorie:		C 57,75	H 2,77	N 9,62 %

228532 6

26
- 24 -Beispiele 57 bis 59

Die folgenden Verbindungen wurden nach der Verfahrensweise von Beispiel 56 hergestellt:

57. 3-(2-Chlorphenyl)-5-cyclohexyl-1,2,4-oxadiazol,
fahlgelbes Öl
58. 3-(2-Chlorphenyl)-5-hydroxy-1,2,4-oxadiazol,
Schmelzpunkt 163-165° C,
59. 5-(2-Chlorphenyl)-3-cyclohexyl-1,2,4-oxadiazol,
gelbes Öl

Beispiel 603,5-bis(2-Chlorphenyl)-4,5-dihydro-1,2,4-oxadiazol

3,4 g 2-Chlorbenzamidoxim, 2,8 g 2-Chlorbenzaldehyd
1 g p-Toluolsulfonsäure und 100 ml Toluol wurden 16 Stunden
in einem Dean/Stark-Gerät am Rückfluß erhitzt. Die Lösung
wurde dann abgegast (run down) und der Rest aus Methanol um-
kristallisiert. Man erhielt 1,4 g des gewünschten Produktes mit
einem Schmelzpunkt von 75-78° C.

Analyse:

gefunden: C 56,95 H 2,99 N 9,4 %
C₁₄H₁₀Cl₂N₂O-Theorie: C 57,36 H 3,44 N 9,56 %

Beispiel 61:

Die folgende Verbindung wurde nach der Verfahrensweise von
Beispiel 60 hergestellt:

61. 3-(2-Chlorphenyl)-5-cyclohexyl-4,5-dihydro-1,2,4-
oxadiazol, Schmelzpunkt 120-123° C.

Beispiel 62

Aus den folgenden Bestandteilen wurde ein emulgierbares Kon-
zentrat hergestellt:

228532 6

27
- 25 -

58 938 18

Verbindung von Beispiel 1	100 g / L
Toximul D	75 g / L
Toximul H	25 g / L
Solvesso 200	bis zu 1 Liter

Toximul D und Toximul H sind anionische/nichtionische Zuschlagstoffe oder Emulgatoren. Solvesso 200 ist ein Gemisch aus aromatischen Kohlenwasserstofffraktionen.

Analoge Formulierungen wurden auch mit 5 und 15 Gew.-% der Verbindung von Beispiel 1 hergestellt.

Beispiel 63

Ein Spritzpulver wurde aus folgenden Bestandteilen hergestellt:

Verbindung von Beispiel 1	40 % Gew./Gew.
Reax 45 L	5 % Gew./Gew.
Neosyl	10 % Gew./Gew.
Porzellanerde	45 % Gew./Gew.

Reax L ist ein Natriumlignosulfonat (oberflächenaktives Mittel). Neosyl ist gefälltes Siliziumdioxid. Analoge Formulierungen wurden auch mit 10, 25 und 50 Gew.-% der Verbindung von Beispiel 1 hergestellt.

Beispiel 64

Es wurden Formulierungen analog Beispiel 62 und 63 mit den Verbindungen jeweils der Beispiele 1, 2, 6, 7, 17, 56 und 60 hergestellt.

Beispiel A

Wäßrige Suspensionen der oben aufgeführten Verbindungen wurden zusammen mit 500 mg/Liter des Ethylenoxid/Nonylphenol-Netzmittel Synperonic MX pro Liter eingesetzt, um Blattscheiben zu besprühen, die aus Blättern von Phaseolus vulgaris geschnitten worden waren, und die mit 50 bis 100 Eiern der Gewächshaus-

228532 6 ²⁸
- 26 -

Roten Spinnmilbe, Tetranychus Cinnabarinus versehen waren.

Die behandelten Pflanzen sowie die mit 500 mg/Liter wäßrigem Netzmittel allein behandelten Kontrollpflanzen wurden 7 Tage bei 22° C auf feuchtem Filterpapier gehalten. Der Prozentsatz der Abtötung der Milbeneier wurde aufgezeichnet und die LC₅₀ bestimmt und nachfolgendermaßen bewertet.

<u>LC₅₀(ppm)</u>	<u>Bewertungsskala</u>
> 1000	0
300 - 1000	1
100 - 299	2
30 - 99	3
10 - 29	4
3 - 9,9	5
< 3	6

Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

<u>Bsp. Nr.</u>	<u>Bewertung</u>	<u>Bsp.Nr.</u>	<u>Bewertung</u>
1	6	42	3
2	6	44	3
3	5	45	2
6	2	47	4
7	5	55	2
39	5	56	2
40	2		

Beispiel B

Wäßrige Suspensionen mit 100, 50, 25, 10 und 5 mg der Verbindung von Beispiel 1 pro Liter wurden zusammen mit 500 mg des Ethylenoxid-Nonylphenol-Netzmittel Synperonic NX pro Liter aufgebracht auf a) junge Bohnenpflanzen, Vicia fabae, die dann mit 15

unbehandelten, adulten, sich vegetativ vermehrenden, weiblichen Bohnenblattläusen, *Megoura viciae*, versehen wurden;
b) junge Bohnenpflanzen, *Vicia fabae*, die dann mit 20 unbehandelten, adulten, sich vegetativ vermehrenden, weiblichen Schwarzbohnenblattläusen, *Aphis fabae*, versehen wurden;

c) junge Chinakohlpflanzen, *Brassica* spp., die dann mit 20 adulten, sich vegetativ vermehrenden weiblichen grünen Pfirsichblattläusen, *Myzus persicae* versehen wurden.

Die behandelten Pflanzen wurden zusammen mit den Kontrollpflanzen, die mit 500 g pro Liter wäßrigem Netzmittel allein versehen worden waren, 4 Tage bei 20° C unter zylindrischen Plastikeinsätzen, die oben mit Gaze verschlossen waren, gehalten. Die überlebenden adulten Blattläuse wurden dann entfernt, und die Pflanzen zusammen mit überlebenden jungen Blattläusen für weitere 3 Tage gehalten.

Der Prozentsatz der Verringerung bei der Blattlausreproduktion wurde ermittelt durch Vergleich der Anzahl der lebenden Aphidnymphen auf den behandelten Pflanzen mit der Anzahl auf den Kontrollpflanzen. Die Verringerungen bei den drei Arten (a, b und c) wurden wie folgt gefunden:

Konzentration (mg/L)	a	b	c
100	100	100	100
50	100	-	-
25	100	-	-
10	100	100	94
5	80	100	0

Nach der LC₅₀ Bewertungsskala in Beispiel A wurde diese Verbindung und andere getestete Verbindungen wie folgt bewertet:

228532 6 - 30
22 -

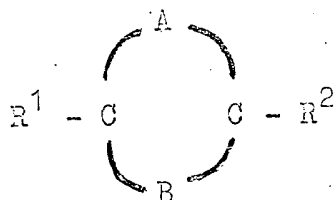
59 938 18

<u>Bsp. Nr.</u>	<u>Bewertung</u>	<u>Bsp.</u>	<u>Bewertung</u>
1	6	17	5
2	6	56	3
6	3	60	3
7	5		

228532 6 -31 -

Erfindungsanspruch

1. Pestizide Zusammensetzung, gekennzeichnet dadurch, daß sie von 0,05 bis 85 Gew.-% eine oder mehrere der Verbindungen der allgemeinen Formel I



enthält, worin R^1 Phenyl, das zumindest in der 2-Position durch Fluor, Brom, Chlor oder Iod substituiert ist, und R^2 eine Gruppe der Formel R^3 , $-\text{OR}^3$, $-\text{SR}^3$ oder $-\text{NR}^3\text{R}^4$ darstellt, worin R^3 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Alkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkenyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Alkinyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Phenylalkyl mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Naphthyl ist, wobei jede dieser Gruppen unsubstituiert oder substituiert sein kann durch eines oder mehrere Halogenatome, Alkyl oder Alkoxy oder Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Nitrogruppen, Cyangruppen oder Merkaptogruppen, und worin R^4 eine Gruppe wie unter R^3 genannt darstellt, die jedoch nicht mit dieser identisch sein muß, und A und B zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, ein 3,6-disubstituiertes Pyridazin, ein 3,6-disubstituiertes Dihydropyridazin, ein 2,5-disubstituiertes Pyrimidin, ein 1,2,4-Oxadiazol, ein 1,2,4-Oxadiazolin oder einen 1,2,4-Triazolring bilden, von denen jedes weiter substituiert sein kann, sowie deren quaternären Salze, in Verbindung mit einem geeigneten Trägerstoff und/oder oberflächenaktiven Mittel.

228532 6 -32 -

2. Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß in der Verbindung der allgemeinen Formel I der Rest R^1 2-Chlorphenyl darstellt.

3. Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß in der Verbindung der allgemeinen Formel I der Rest R^2 eine Cycloalkylgruppe mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylgruppe darstellt, die durch ein Halogenatom monosubstituiert ist.

4. Zusammensetzung nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß in der Verbindung der allgemeinen Formel I die Gruppe R^2 Cyclohexyl, 2-Chlorphenyl, 2-Fluorphenyl oder 2-Bromphenyl darstellt.

5. Zusammensetzung nach einem der Punkte 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß in der Verbindung der allgemeinen Formel I A, B und die Kohlenstoffatome, an die sie gebunden sind, einen 1,2,4-Triazolring bilden, der in der 1-Position durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiert ist.

6. Zusammensetzung nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß der Ring in der allgemeinen Formel I in 1-Position durch Methyl, Ethyl oder Allyl substituiert ist.

7. Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Verbindung der allgemeinen Formel I folgende ist:

- 3,5-bis(2-Chlorphenyl)-1-ethyl-1,2,4-triazol;
- 3,5-bis(2-Chlorphenyl)-1-allyl-1,2,4-triazol;
- 3-(2-Chlorphenyl)-5-(2-fluorphenyl)-1-methyl-1,2,4-triazol;
- 2,5-bis(2-Chlorphenyl)pyrimidin;
- 3,6-bis(2-Chlorphenyl)-4-phenylpyridazin;
- 3,6-bis(2-Chlorphenyl)-4-isopropylpyridazin; oder
- 3,6-bis(2-Chlorphenyl)-4-methoxycarbonylpyridazin.

228532 6 -33 -

8. Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Verbindung der allgemeinen Formel I
3,5-bis(²Chlorphenyl)-1-methyl-1,2,4-triazol ist.
9. Verfahren zur Bekämpfung von Akariden, Insekten oder Aphiden oder deren Eier oder Larven, gekennzeichnet dadurch, daß man auf die befallene Stelle oder eine für den Befall geeignete Stelle eine wirksame Menge an einer oder mehreren Verbindungen nach Punkt 1 aufbringt.