

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENT-SCHRIFT 145 693

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	145 693	(44)	07.01.81	Int. Cl. ³ 3(51)	A 01 N 47/30
(21)	AP A 01 N / 215 124	(22)	22.08.79		
(31)	P 28 37 086.7	(32)	24.08.78	(33)	DE

(71) siehe (73)

(72) Sirrenberg, Wilhelm, Dr.; Klauke, Erich, Dr.; Hammann, Ingeborg, Dr.; Krehan, Ingomar, Dr.; Kraus, Peter, Dr. Dipl.-Landwirt; Stendel, Wilhelm, Dr., DE

(73) BAYER AG, Leverkusen, DE

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

(54) Schädlingsbekämpfungsmittel

(57) Die Erfindung betrifft neue substituierte N-Phenyl-N'-benzoylthioharnstoffe der Formel (I). Sie zeigen sehr gute Wirkungen als Schädlingsbekämpfungsmittel. Sie werden erhalten, wenn man Benzoylisothiocyanate der Formel (II) mit substituierten Anilinen gegebenenfalls unter Verwendung inerter Verdünnungsmittel umsetzt.
- Formeln I und II -

215 124 - 1-

Berlin, den 19. 12. 1979

AP C 07 C/ 215 124

55 951 #1

Schädlingsbekämpfungsmittel

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Schädlingsbekämpfungsmittel mit einem Gehalt an neuen substituierten N-Phenyl-N'-benzoyl-thioharnstoffen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bereits bekannt, daß bestimmte substituierte Benzoyl-thioharnstoffe, wie z. B. N-(2,6-Dichlorbenzoyl)-N'-(3,4-dichlorphenyl)-thioharnstoff, insektizid wirksam sind (vergleiche US-PS 3 933 908).

Weiter ist bekannt, daß bestimmte Kupferverbindungen, wie z. B. Kupferoxychlorid, fungizide und bakterizide Eigenschaften aufweisen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer Schädlingsbekämpfungsmittel mit verbesserter insektizider und darüber hinaus fungizider und bakterizider Wirksamkeit.

19. 12. 1979

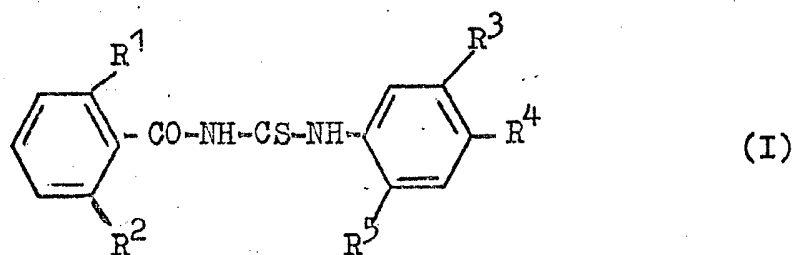
AP. C 07 C/ 215 124

215 124 - 2 -

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Derivate von substituierten Benzoyl-thioharnstoffen aufzufinden.

Es wurden nun die neuen N-Phenyl-N'-benzoyl-thioharnstoffe der Formel (I)



in welcher

R^1 für Halogen steht,

R^2 für Wasserstoff oder Halogen steht,

R^3 für Wasserstoff, Halogen oder Halogenalkyl steht,

R^4 für Halogen, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio oder Halogenalkylsulfonyl steht mit der Maßgabe, daß R^3 für Halogenalkyl steht, wenn R^4 für Halogen steht, und

R^5 für Wasserstoff oder Halogen steht,

gefunden.

Die neuen Verbindungen zeigen sehr gute Wirkungen als Schädlingsbekämpfungsmittel; insbesondere zeichnen sie

19. 12. 1979

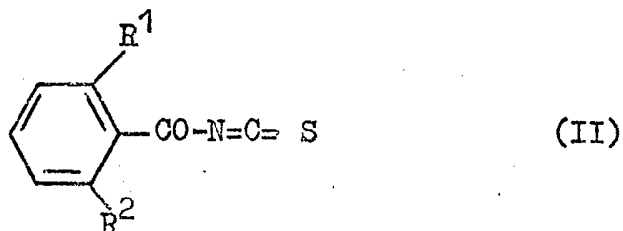
AP C 07 C/ 215 124

215 124

- 3 -

sich durch eine hervorragende insektizide Wirksamkeit aus und sind außerdem fungizid und bakterizid wirksam.

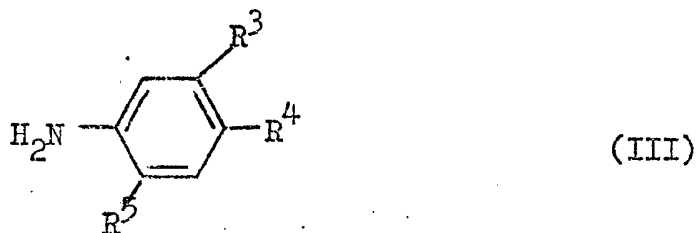
Weiter wurde gefunden, daß man die neuen N-Phenyl-N'-benzoyl-thioharnstoffe der Formel (I) erhält, wenn man Benzoylisothiocyanate (Benzoylsenföle) der Formel II



in welcher

R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

mit substituierten Anilinen der Formel III



in welcher

R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben, gegebenenfalls unter Verwendung inerter Verdünnungsmittel umgesetzt.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen neuen N-Phenyl-N'-benzoyl-thioharnstoffe eine wesentlich bessere Wirksamkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel, insbesondere eine wesentlich höhere insektizide Wir-

- 4 -

19. 12. 1979

AP C 07 C/ 215 124

215 124

- 4 -

kung als die nächstliegenden bekannten Benzoyl-thioharnstoffe und eine wesentlich bessere bakterizide Wirkung als das bekannte Kupferoxychlorid. Die Produkte gemäß vorliegender Erfindung stellen somit eine wertvolle Bereicherung der Technik dar.

Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise N-Phenyl-N'-benzoyl-thioharnstoffe der Formel (I), worin

R¹ für Fluor, Chlor, Brom oder Jod steht,

R² für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder Jod steht,

R³ für Wasserstoff, Chlor oder Trifluormethyl steht,

R⁴ für Chlor, Fluor- oder Chlorfluor-alkyl, Fluor- oder Chlorfluor-alkoxy, Fluor- oder Chlorfluor-alkylthio oder für Fluoralkylsulfonyl steht - wobei die Halogenalkylgruppen jeweils 1 oder 2 Kohlenstoffatome enthalten - mit der Maßgabe, daß R³ für Trifluormethyl steht, wenn R⁴ für Chlor steht, und

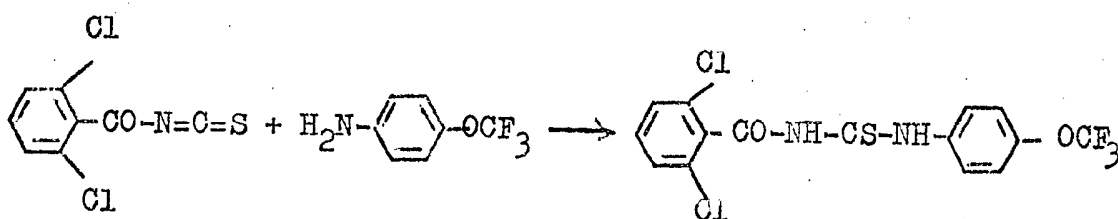
R⁵ für Wasserstoff oder Chlor steht.

Verwendet man beispielsweise 2,6-Dichlorbenzoyl-isothiocyanat und 4-Trifluormethoxy-anilin als Ausgangsstoffe, so kann die Reaktion dieser Verbindungen durch folgendes Formelschema skizziert werden:

- 5 -

19. 12. 1979
AP-C 07 C/ 215 124

215 124 - 5 -



Die verwendeten Ausgangsstoffe sind durch die Formeln (II) und (III) definiert.

Vorzugsweise stehen darin R^1 bis R^5 für diejenigen Reste, welche bei der Definition der Reste R^1 bis R^5 in Formel (I) als bevorzugt genannt wurden.

Die als Ausgangsverbindungen zu verwendenden Benzoyl-isothiocyanate der Formel (II) sind bekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (vergleiche Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl. Band 9, S. 878-879, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955). Man erhält sie insbesondere in hoher Reinheit durch Umsetzung von Trimethylsilanylsenföhl mit den entsprechenden substituierten Benzoylhalogeniden bei Temperaturen zwischen 100 und 250 °C (vergleiche DE-AS 1 215 144).

Als Beispiele für die Benzoyl-isothiocyanate der Formel (II) seien genannt:

2-Fluor-, 2-Chlor-, 2-Brom- und 2-Jod-benzoyl-isothiocyanat,
2,6-Difluor- und 2,6-Dichlor-benzoyl-isothiocyanat
sowie 2-Chlor-6-fluor-benzoyl-isothiocyanat.

19. 12. 1979

AP C 07 C/ 215 124

215 124

- 6 -

Die als weitere Ausgangsstoffe zu verwendenden substituierten Aniline der Formel (III) sind ebenfalls bekannt oder nach bekannten Verfahren herstellbar (vergleiche z. B. J.Org.Chem. 29 (1964), 1-11 und US-PS 3 387 037).

Als Beispiele für die substituierten Aniline der Formel (III) seien genannt:

4-Trifluormethylanilin, 3,4-Bis-trifluormethyl-anilin, 2-Chlor-4-trifluormethyl-anilin, 3-Chlor-4-trifluormethylanilin, 4-Chlor-3-trifluormethyl-anilin, 4-Difluormethoxyanilin, 4-Trifluormethoxy- und 4-Trifluormethylthio-anilin, 2-Chlor- und 3-Chlor-4-trifluormethoxy-anilin, 2-Chlor- und 3-Chlor-4-trifluormethylthio-anilin, 4-Chlordifluormethoxy- und 4-Chlordifluormethylthio-anilin, 2-Chlor- und 3-Chlor-4-chlordifluormethoxy-anilin, 2-Chlor- und 3-Chlor-4-chlordifluormethylthio-anilin, 4-(2-Chlor-1,1,2-trifluor-äthoxy)- und 4-(2-Chlor-1,2,2-trifluoräthylthio)-anilin, 2-Chlor- und 3-Chlor-4-(2-chlor-1,1,2-trifluor-äthoxy)-anilin, 2-Chlor- und 3-Chlor-4-(2-chlor-1,1,2-trifluor-äthylthio)-anilin, 4-Trifluormethylsulfonyl-anilin sowie 2-Chlor- und 3-Chlor-4-trifluormethylsulfonyl-anilin.

Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen N-Phenyl-N'-benzoyl-thioharnstoffe wird bevorzugt unter Verwendung geeigneter Lösungs- oder Verdünnungsmittel durchgeführt. Als solche kommen praktisch alle inerten organischen Solventien infrage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische und aromatische, gegebenenfalls chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Benzin,

- 7 -

19. 12. 1979

AP C 07 C/ 215 124

215 124 - 7 -

Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Äther wie Diäthyl- und Dibutyläther, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone wie Aceton, Methyläthyl-, Methylisopropyl- und Methylisobutylketon sowie Nitrile wie Acetonitril und Propionitril.

Die Reaktionstemperatur kann innerhalb eines größeren Bereichs variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0 und 150 °C, vorzugsweise bei 20 bis 100 °C. Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Ausgangsstoffe gewöhnlich in äquimolaren Mengen eingesetzt. Ein Überschuß der einen oder anderen Reaktionskomponente bringt keine wesentlichen Vorteile. Die Umsetzung wird im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel durchgeführt und das Reaktionsgemisch wird eine oder mehrere Stunden bei der erforderlichen Temperatur gerührt. Danach läßt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen und saugt vom auskristallisierten Produkt ab. Zur Charakterisierung dient der Schmelzpunkt.

Die erfindungsgemäßen N-Phenyl-N'-benzoyl-thioharnstoffe zeichnen sich durch eine hervorragende insektizide Wirksamkeit aus. Sie zeigen ferner eine sehr gute Wirksamkeit gegen phytopathogene Bakterien und Pilzkrankheiten.

19. 12. 1979

AP C 07 C/ 215 124

215 124 - 8 -

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten und Spinentieren, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z. B. *Oniscus asellus*,
Armadillidium vulgare, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z. B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z. B. *Geophilus carpophagus*,
Scutigera spec.

Aus der Ordnung der Symphyla z. B. *Scutigera immaculata*.

Aus der Ordnung der Thysanura z. B. *Lepisma saccharina*.

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

Aus der Ordnung der Orthoptera z. B. *Blatta orientalis*,

Periplaneta americana, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Meloplus differentialis*,
Schistocerca gregaria.

Aus der Ordnung der Dermaptera z. B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z. B. *Reticulitermes* spp..

Aus der Ordnung der Anoplura z. B. *Phylloxera vastatrix*,
Pemphigus spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp.

Aus der Ordnung der Mallophaga z. B. *Trichodectes* spp.,
Damalinea spp.

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

19. 12. 1979

AP C 07 C/ 215 124

215 124 - 9 -

Aus der Ordnung der Heteroptera z. B. Eurygaster spp.,
Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius,
Rhodnius prolixus, Triatoma spp.

Aus der Ordnung der Homoptera z. B. Aleurodes brassicae,
Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii,
Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Doralis
fabae, Doralis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus
arundinis, Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon
humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis
bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni,
Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nipaparvata
lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseu-
dococcus spp. Psylla spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z. B. Pectinophora
gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata,
Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella,
Plutella maculipennis, Malacosoma neustria, Euprotis
chrysorrhoea, Lymantria spp. Bucculatrix thurberiella,
Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp.,
Feltia spp. Earias insulana, Heliothis spp., Laphygma
exigua, Mamestra brassicae, Panolis flamma, Prodenia
litura, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa
pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis,
Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Cacoecia
podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana,
Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana.

Aus der Ordnung der Coleoptera z. B. Anobium punctatum,
Rhizophorthera dominica, Bruchidius obtectus, Acanthosce-
lides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni,
Leptinotarsa decemlineata, Phaenon cochleariae, Diabrotica
spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis,

19. 12. 1979

AP C 07 C/ 215 124

215 124 - 10 -

Atomaria spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp.,
Sitophilus spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites*
sordidus, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*,
Dermestes spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp.,
Attagenus spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus*
spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psylloides*, *Tribolium*
spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus*
spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*,
Costelytra zealandica.

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

Aus der Ordnung der Diptera z. B. *Aedes* spp., *Anopheles*
spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp.,
Fannia spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp.,
Chrysomya spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp.,
Hyppobosca spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma*
spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*,
Oscinella frit, *Phorbia* spp., *Pegomya hyoscyami*,
Ceratitis capitata, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.

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

Aus der Ordnung der Arachnida z. B. *Scorpio maurus*,
Latrodectus mactans.

Aus der Ordnung der Acarina z. B. *Acarus siro*, *Argas* spp.,
Ornithodoros spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*,
Phyllocoptura oleivora, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus*
spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp.,
Psoroptes spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tar-*
sonemus spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp.,

19. 12. 1979

AP C 07 C/ 215 124

215 124

- 11 -

Tetranychus spp.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Wirkstoff-inprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chloräthylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Äther und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind

- 12 -

19. 12. 1979

AP C 07 C/ 215 124

215 124 - 12 -

solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z. B. Aerosol-Treibgas, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyäthylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyäthylen-~~ret~~talkohol-Äther, z. B. Alkylarylpolyglykol-äther, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfit-ablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azol-Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor,

19. 12. 1979

AP C 07 C/ 215 124

215 124

- 13 -

Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe erfolgt in Form ihrer handelsüblichen Formulierungen und/oder den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen.

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

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

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

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise, wie durch orale Anwendung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Granulaten, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens (Dippen), Sprühens (Sprayen), Aufgießens (pour-on and spot-on) und das Einpudern sowie

- 14 -

. 19. 12. 1979

. AP C 07 C/ 215 124

215 124

- 14 -

durch parenterale Anwendung in Form beispielsweise der Injektion.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

19. 12. 1979

AP C 07 C/ 215 124

215 124

- 15 -

Beispiel A

Putella-Test

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykoläther

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

Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (*Plutella maculipennis*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung bestimmt.

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik:

11, 51, 16, 6, 39, 50, 2, 13, 23, 8,
30, 40, 22, 5, 46, 3, 9, 7, 28,
18, 10, 21

19. 12. 1979

AP C 07 C/ 215 124

215 124

- 16 -

Beispiel B

Laphygma-Test

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylaryl-glykoläther

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

Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Eulenfalters (*Laphygma frugiperda*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung bestimmt.

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik:

4, 38, 52, 1, 53, 43, 54, 41

19. 12. 1979

AP C 07 C/ 215 124

215 124 - 17 -

Beispiel C

Mückenlarven-Test

Testtiere: Aedes aegypti 2. Larvenstadium
Lösungsmittel: 99 Gewichtsteile Aceton
Emulgator: 1 Gewichtsteil Benzylhydroxydiphenyläther

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung löst man 2 Gewichtsteile Wirkstoff in 1000 Volumenteilen Lösungsmittel, das Emulgator in der oben angegebenen Menge enthält. Die so erhaltene Lösung wird mit Wasser auf die gewünschten geringeren Konzentrationen verdünnt.

Man füllt die wäßrigen Wirkstoffzubereitungen der gewünschten Konzentration in Gläser und setzt anschließend etwa 25 Mückenlarven in jedes Glas ein.

Nach 24 Stunden wird der Abtötungsgrad bestimmt.

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

30, 4, 1, 6, 7, 5, 36, 37, 53, 13, 8,
24, 9, 10, 29, 11, 44, 45, 19, 20, 22,
23, 3, 16,

19. 12. 1979
AP C 07 C/ 215 124

215 124 - 18 -

Beispiel D

Test mit parasitierenden Fliegenlarven (*Lucilia cuprina* res.)

Emulgator: 80 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoläther

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 20 Gew.-Teile der betreffenden aktiven Substanz mit der angegebenen Menge des Emulgators und verdünnt das so erhaltene Gemisch mit Wasser auf die gewünschte Konzentration. Etwa 20 Fliegenlarven (*Lucilia cuprina*) werden in ein mit Wattestopfen entsprechender Größe beschicktes Teströhrchen gebracht, welches ca. 3 ml einer 20 %igen Eigelbpulver-Suspension in Wasser enthält. Auf diese Eigelbpulver-Suspension werden 0,5 ml der Wirkstoffzubereitung gebracht. Nach 24 Stunden wird der Abtötungsgrad bestimmt.

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

37, 53, 8, 11, 41, 42, 40, 19, 39, 52, 2, 46

19. 12. 1979

AP C 07 C/ 215 124

215 124 - 19 -

Beispiel E

Bakterien-Test/*Xanthomonas oryzae*

Lösungsmittel: 11,75 Gewichtsteile Aceton
Dispergiermittel: 0,75 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykol-
Wasser: 987,50 Gewichtsteile äther
andere Zusätze: - Gewichtsteile -

Man vermischt die für die gewünschte Wirkstoffkonzentration in der Spritzflüssigkeit nötige Wirkstoffmenge mit der angegebenen Menge des Lösungsmittels und des Dispergiermittels und verdünnt das Konzentrat mit der angegebenen Menge Wasser.

Mit der Spritzflüssigkeit bespritzt man 30 bis 40 Tage alte Reispflanzen bis zur Tropfnässe. Die Pflanzen verbleiben bis zum Abtrocknen in einem Gewächshaus bei Temperaturen von 22 bis 24 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 %. Danach werden Nadeln in eine wäßrige Bakteriensuspension von *Xanthomonas oryzae* getaucht und die Pflanzen durch Anstechen der Blätter inokuliert. Die Pflanzen stehen nach der Inokulation 24 Stunden bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit und danach in einem Raum bei 26 bis 28 °C und 80 % relativer Luftfeuchtigkeit. 10 Tage nach der Inokulation wird der Befall bei allen durch Stich verletzten, inokulierten Blätter von vorher mit Präparat behandelten Pflanzen.

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

27, 4, 38, 14, 29

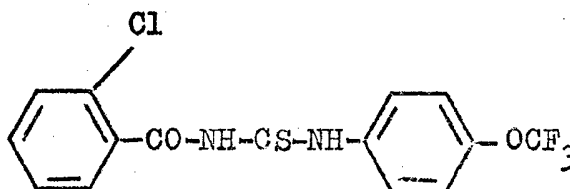
19. 12. 1979

AP C 07 C/ 215 124

215 124 - 20 -

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1:



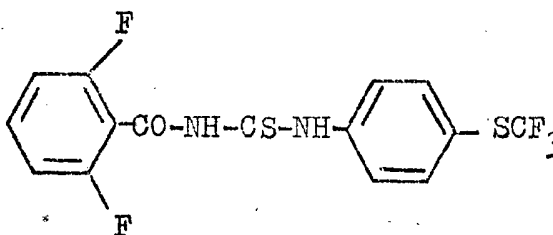
Zu einer Lösung von 5,4 g (0,03 Mol) 4-Trifluormethoxyanilin in 50 ml Toluol werden bei 60 °C 6 g 2-Chlorbenzoylsenföhl (Kp. ₂ 105 - 106 °C, n_D^{20} : 1,6495) in 20 ml Toluol zugetropft. Der Ansatz wird eine Stunde bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das kristalline Produkt abgesaugt. Es besitzt einen Schmelzpunkt von 197 °C. Seine Identifizierung erfolgte durch Elementaranalyse und NMR-spektroskopisch. Die Ausbeute beträgt 61 g (54 % der Theorie) an N-(2-Chlorbenzoyl)-N'-(4-trifluormethoxyphenyl)-thioharnstoff.

19. 12. 1979

AP 6 07 C/ 215 124

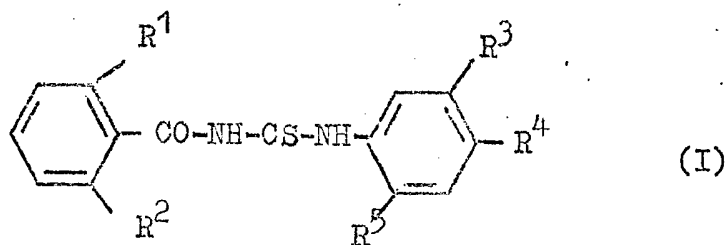
215 124 - 21 -

Beispiel 2:



Eine Lösung von 5,8 g 4-Trifluormethylmercaptoanilin (0,03 Mol) in 60 ml Toluol wird mit einer Lösung von 6 g 2,6-Difluorbenzoylsenfö (Kp.₁ 98 °C, n_D²⁰: 1,5872) in 20 ml Toluol versetzt und eine Stunde bei 80 °C gerührt. Beim Abkühlen fällt das Produkt aus. Es wird abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Die Substanz schmilzt bei 207 °C. Die Identifizierung erfolgte durch Elementaranalyse und NMR-spektroskopisch. Ausbeute 9,6 g (81,5 % der Theorie) an N-(2,6-Difluorbenzoyl)-N'-(4-trifluormethylthio-phenyl)-thioharnstoff.

Analog wurden folgende Verbindungen der allgemeinen Formel



erhalten:

19. 12. 1979
AP C 07 C/ 215 124

215 124 - 22 -

Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Schmelz- punkt (°C)	Ausbeute (% der Theorie)
3	Br	H	H	OCF ₂ Cl	H	163	84,5
4	Cl	H	H	CF ₃	H	197	74
5	Cl	H	H	OCF ₂ Cl	H	157	36
6	Cl	H	Cl	SCF ₃	H	128	45,5
7	Cl	H	Cl	OCF ₂ -CHFCl	H	160	79,5
8	Cl	H	Cl	OCF ₃	H	158	72,5
9	Cl	H	H	OCF ₂ -CHFCl	H	160	72
10	Cl	H	Cl	SCF ₂ Cl	H	118	55
11	Cl	H	Cl	CF ₃	H	173	74,5
12	Br	H	H	OCF ₃	H	176	71,5

19. 12. 1979

AP C 07 C/ 215 124

215 124 - 23 -

Bei- spiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Schmelz- punkt (°C)	Ausbeute (% der Theorie)
13	Br	H	H	SCF ₃	H	158	50
14	Br	H	H	CF ₃	H	200	80
15	Br	H	CF ₃	CF ₃	H	163	95,5
16	Br	H	Cl	CF ₃	H	187	64,5
17	Br	H	H	CF ₃	Cl	149	89,5
18	Br	H	Cl	OCF ₂ -CHFCl	H	164	90
19	Br	H	Cl	SCF ₂ Cl	H	126	84
20	Br	H	H	OCF ₂ -CHFCl	H	170	95,5
21	Br	H	H	SO ₂ CF ₃	H	165	91
22	Br	H	Cl	OCF ₃	H	168	97
23	Br	H	Cl	SCF ₃	H	138	88,5

19. 12. 1979

AP C 07 C/ 215 124

215 124

- 24 -

Bei- spiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Schmelz- punkt (°C)	Ausbeute (% der Theorie)
24	Cl	H	CF ₃	CF ₃	H	148	80,5
25	Br	H	H	OCF ₂ CHFCl	Cl	158	84,5
26	J	H	H	SCF ₃	H	174,5	76
27	F	H	H	CF ₃	H	116-120	85,5
28	F	H	Cl	OCF ₂ -CHFCl	H	98-100	62
29	Cl	H	CF ₃	Cl	H	180	81
30	Cl	Cl	H	OCF ₃	H	215,5	66
31	Cl	Cl	Cl	OCF ₂ -CHFCl	H	207,5	71,5
32	Cl	Cl	H	SO ₂ CF ₃	H	232	77,5
33	Cl	Cl	H	OCF ₂ -CHFCl	H	210	69
34	Cl	Cl	Cl	SCF ₂ Cl	H	188	62,5

19. 12. 1979

AP C 07 C/ 215 124

215 124 - 25 -

Bei- spiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Schmelz- punkt (°C)	Ausbeute (% der Theorie)
35	Cl	Cl	Cl	OCF ₃	H	221	76
36	Cl	Cl	H	OCF ₂ Cl	H	201	77,5
37	Cl	F	H	OCF ₃	H	187	76,5
38	Cl	F	H	CF ₃	H	226	78
39	Cl	F	H	SCF ₃	H	180	57
40	Cl	F	Cl	OCF ₃	H	198	91
41	Cl	F	H	OCF ₂ -CHFCl	H	195	90
42	Cl	F	Cl	SCF ₂ Cl	H	163	76,5
43	Cl	F	H	SO ₂ CF ₃	H	208	88
44	Cl	F	H	CF ₃	Cl	202	90

19. 12. 1979

AP C 07 C/ 215 124

215 124 - 26 -

Bei- spiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Schmelz- punkt (°C)	Ausbeute (% der Theorie)
45	Cl	F	Cl	OCF ₂ -CHFCl	H	158	95,5
46	Cl	F	H	OCF ₂ Cl	H	175	94,5
47	Cl	F	CF ₃	CF ₃	H	215	89
48	Cl	F	CF ₃	Cl	H	230	94,5
49	Cl	F	H	OCF ₂ CHFCl	Cl	182	85
50	Cl	F	Cl	SCF ₃	H	177	94,5
51	Cl	F	Cl	CF ₃	H	215	86,5
52	F	F	H	CF ₃	H	210	90,5
53	F	F	H	OCF ₃	H	180	97,5
54	Cl	F	H	OCHF ₂	H	179	95,0
55	F	F	Cl	SCF ₂ Cl	H	151	82,0
56	F	F	H	OCF ₂ CHFCl	H	182	89,0
57	F	F	CF ₃	CF ₃	H	186	92,5
58	F	F	H	OCHF ₂	H	174	93,5

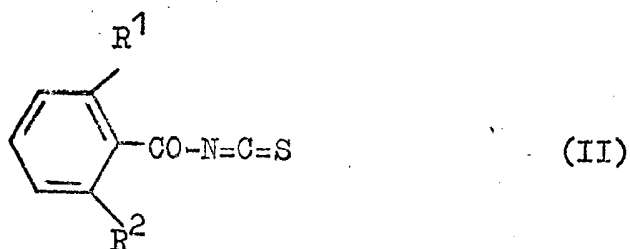
19. 12. 1979

AP C 07 C/ 215 124

215 124

- 27 -

Die nachstehend aufgeführten als Ausgangsverbindungen verwendeten Benzoyl-isothiocyanate der Formel II



wurden analog Beispiel 1 der DE-AS 1 215 144 hergestellt:

Bei- spiel	R ¹	R ²	Siede- punkt (°C, bei 2mbar)	Brechungs- index:	Ausbeute (% der Theorie)
a	F	H	104	n _D ²⁰ : 1,6200	79
b	Br	H	140	n _D ²⁰ : 1,6702	85,5
c	J	H	148		76,5
d	Cl	H	106	n _D ²⁰ : 1,6495	87,5
e	Cl	F	104	n _D ²⁰ : 1,6018	93
f	Cl	Cl	114	n _D ²⁰ : 1,6205	77
g	F	F	98	n _D ²⁰ : 1,5872	88

19. 12. 1979

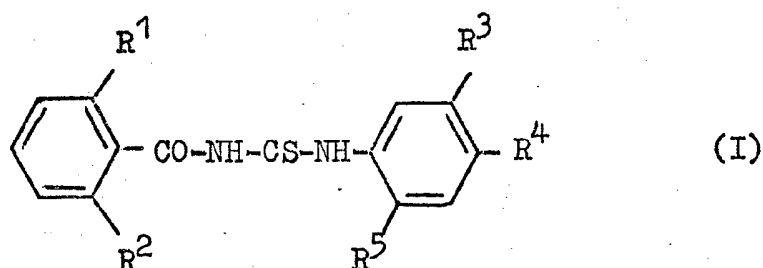
AP G 07 C/215 124

215 124

- 28 -

Erfindungsanspruch

1. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem N-Phenyl-N'-benzoyl-thioharnstoff der Formel I



in welcher

R¹ für Halogen steht,

R² für Wasserstoff oder Halogen steht,

R³ für Wasserstoff, Halogen oder Halogenalkyl steht,

R⁴ für Halogen, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio oder Halogenalkylsulfonyl steht mit der Maßgabe, daß R³ für Halogenalkyl steht, wenn R⁴ für Halogen steht, und

R⁵ für Wasserstoff oder Halogen steht

neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln.

2. Verwendung von N-Phenyl-N'-benzoyl-thioharnstoffen der Formel (I), gekennzeichnet dadurch, daß sie zur Bekämpfung von Insekten, Spinnentieren und/oder

- 29 -

19. 12. 1979

AP C 07 G/ 215 124

215 124 - 29 -

pflanzenpathogenen Pilzen und Bakterien eingesetzt werden.

3. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten, Spinnentieren und/oder pflanzenpathogenen Pilzen und Bakterien, gekennzeichnet dadurch, daß man N-Phenyl-N'-benzoyl-thioharnstoffe der Formel (I) auf Insekten, Spinnentiere und/oder pflanzenpathogene Pilze und Bakterien und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
4. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, gekennzeichnet dadurch, daß man N-Phenyl-N'-benzoylthioharnstoffe der Formel (I) mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.