



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 01 804 A1** 2004.07.29

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 01 804.2**

(22) Anmeldetag: **20.01.2003**

(43) Offenlegungstag: **29.07.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C07D 491/107**

**C07D 209/54, C07D 207/38, C07D 513/04,
C07D 487/04, A01N 43/90, A01N 43/36,
A01N 43/38**

(71) Anmelder:

Bayer CropScience AG, 40789 Monheim, DE

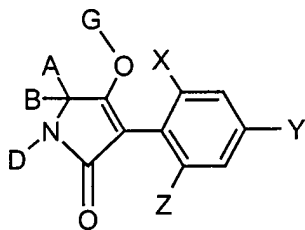
(72) Erfinder:

Fischer, Reiner, Dr., 40789 Monheim, DE; Lehr, Stefan, Dr., 65835 Liederbach, DE; Schneider, Udo, Dr., 51373 Leverkusen, DE; Dollinger, Markus, Dr., 51381 Leverkusen, DE; Drewes, Mark Wilhelm, Dr., 40764 Langenfeld, DE; Feucht, Dieter, Dr., 40789 Monheim, DE; Lösel, Peter, Dipl.-Zoologe Dr., 51371 Leverkusen, DE; Malsam, Olga, Dipl.-Agr.-Ing. Dr., 53227 Bonn, DE; Wachendorff-Neumann, Ulrike, Dr., 56566 Neuwied, DE; Wetcholowsky, Ingo, Dr., 40764 Langenfeld, DE; Hagemann, Hermann, Dr., 51375 Leverkusen, DE; Erdelen, Christoph, Dr., 42799 Leichlingen, DE; Myers, Randy Allen, Dr., Cary, N.C., US; Bojack, Guido, Dr., 65207 Wiesbaden, DE; Auler, Thomas, Dr., 65812 Bad Soden, DE; Hills, Martin, Dr., 65510 Idstein, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **2,4-Dihalogen-6-(C₂-C₃-alkyl)-phenyl substituierte Tetramsäure-Derivate**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft neue 2,4-dihalogen-6-(C₂-C₃-alkyl)-phenylsubstituierte Tetramsäure-Derivate der Formel (I),



in welcher A, B, D, G, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, mehrere Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und/oder Herbizide.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft neue 2,4-dihalogen-6-(C₂-C₃-alkyl)-phenylsubstituierte Tetramsäure-Derivate, mehrere Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und/oder Herbizide.

[0002] Von 3-Acyl-pyrrolidin-2,4-dionen sind pharmazeutische Eigenschaften vorbeschrieben (S. Suzuki et al. Chem. Pharm. Bull. 15 1120 (1967)). Weiterhin wurden N-Phenylpyrrolidin-2,4-dione von R. Schmierer und H. Mildenberger (Liebigs Ann. Chem. 1985, 1095) synthetisiert. Eine biologische Wirksamkeit dieser Verbindungen wurde nicht beschrieben.

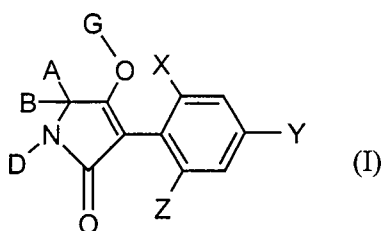
[0003] In EP-A-0 262 399 und GB-A-2 266 888 werden ähnlich strukturierte Verbindungen (3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione) offenbart, von denen jedoch keine herbizide, insektizide oder akarizide Wirkung bekannt geworden ist. Bekannt mit herbizider, insektizider oder akarizider Wirkung sind unsubstituierte, bicyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-355 599 und EP-A-415 211) sowie substituierte monocyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-377 893 und EP-A-442 077).

[0004] Weiterhin bekannt sind polycyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-442 073) sowie 1H-Arylpyrrolidin-dion-Derivate (EP-A-456 063, EP-A-521 334, EP-A-596 298, EP-A-613 884, EP-A-613 885, WO 94/01 997, WO 93/26954, WO 95/20 572, EP-A 0 668 267, WO 96/25 395, WO 96 35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 97/43275, WO 98/05638, WO 98/06721, WO 98/25928, WO 99/16748, WO 99/24437, WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/09092, WO 01/23354 und WO 01/74770).

[0005] Die Wirksamkeit und Wirkungsbreite dieser Verbindungen ist jedoch insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und Konzentrationen nicht immer voll zufriedenstellend.

[0006] Weiterhin ist die Pflanzenverträglichkeit der bekannten Verbindungen nicht immer ausreichend.

[0007] Es wurden nun neue Verbindungen der Formel (I)



gefunden, in welcher

X für Halogen steht,

Y für Halogen steht und

Z für Ethyl oder n-Propyl steht,

und wenn

G für Wasserstoff (a) steht, dann steht

A für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Alkoxyalkyl,

B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl oder

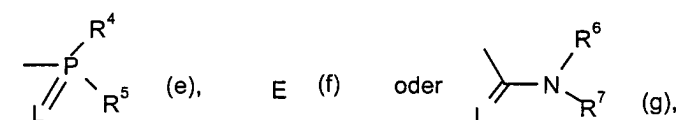
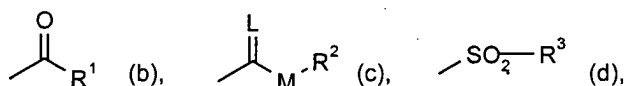
A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten C₃-C₈-Ring, der gegebenenfalls durch Alkyl oder Halogenalkyl substituiert ist;

D für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl,

A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden im A,D-Teil unsubstituierten oder substituierten Cycloalkyl,

und wenn

G für eine der Gruppen



steht, worin

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl oder Heterocyclyl oder für jeweils gegebenenfalls substituieries Phenyl oder Hetaryl steht,

R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituieries Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,

R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio oder Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituieries Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für jeweils gegebenenfalls substituieries Phenyl oder Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls Sauerstoff oder Schwefel enthaltenden, gegebenenfalls substituieren Cyclus bilden, dann steht

A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituieries Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder Alkylthioalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl,

B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl steht oder

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden unsubstituierten oder substituieren Cyclus stehen,

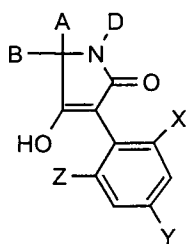
D für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht oder

A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden, im A,D-Teil unsubstituieren oder substituieren Cyclus.

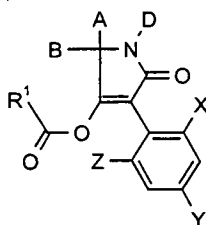
[0008] Die Verbindungen der Formel (I) können, auch in Abhängigkeit von der Art der Substituenten, als geometrische und/oder optische Isomere oder Isomerengemische, in unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen, die gegebenenfalls in üblicher Art und Weise getrennt werden können. Sowohl die reinen Isomeren als auch die Isomerengemische, deren Herstellung und Verwendung sowie diese enthaltende Mittel sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Im folgenden wird der Einfachheit halber jedoch stets von Verbindungen der Formel (I) gesprochen, obwohl sowohl die reinen Verbindungen als gegebenenfalls auch Gemische mit unterschiedlichen Anteilen an isomeren Verbindungen gemeint sind.

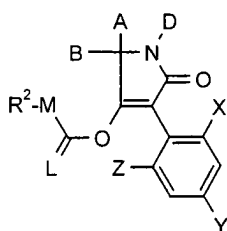
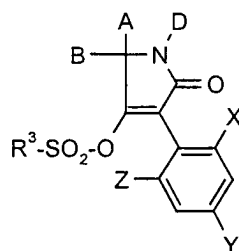
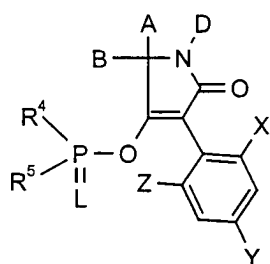
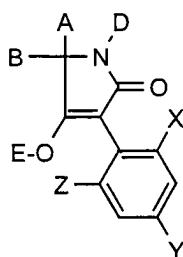
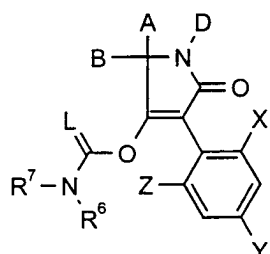
[0009] Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-a) bis (I-g):

(I-a):



(I-b):



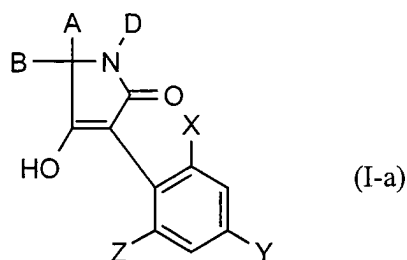
(I-c):**(I-d):****(I-e):****(I-f):****(I-g):**

worin

A, B, D, E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

[0010] Weiterhin wurde gefunden, dass man die neuen Verbindungen der Formel (I) nach einem der im folgenden beschriebenen Verfahren erhält:

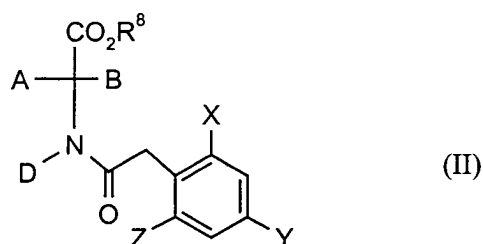
(A) Man erhält Verbindungen der Formel (I-a),



in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, wenn man

Verbindungen der Formel (II),



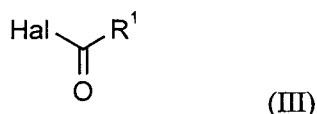
in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

und R⁸ für Alkyl (bevorzugt C₁-C₆-Alkyl) steht, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

(B) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-b), in welcher A, B, D, R¹, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

α) mit Säurehalogeniden der Formel (III),



in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht

oder β) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IV),



in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt.

(C) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-c), in welcher A, B, D, R², M, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Sauerstoff steht, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (V),

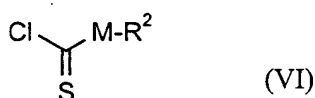


in welcher

R² und M die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt.

(D) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-c), in welcher A, B, D, R², M, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Schwefel steht, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

α) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (VI),



in welcher

M und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt oder

β) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Verbindungen der Formel (VII),



in welcher R² die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Chlor, Brom oder Iod steht,

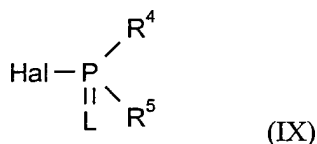
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umgesetzt.

(E) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-d), in welcher A, B, D, R³, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils mit Sulfonsäurechloriden der Formel (VI-II),



in welcher R^3 die oben angegebene Bedeutung hat, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt.

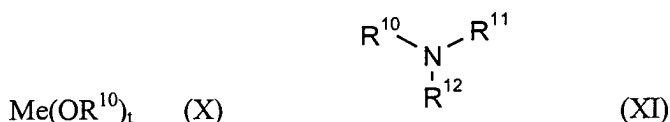
[0011] (F) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-e), in welcher A, B, D, L, R^4 , R^5 , X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils mit Phosphorverbindungen der Formel (IX),



in welcher

L, R^4 und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben und Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt.

(G) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-f), in welcher A, B, D, E, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, wenn man Verbindungen der Formeln (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (X) oder (XI),



in welchen

Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall (bevorzugt ein Alkali- oder Erdalkalimetall wie Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium),

t für die Zahl 1 oder 2 und

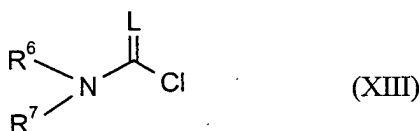
R^{10} , R^{11} , R^{12} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl (bevorzugt C_1 - C_8 -Alkyl) stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

(H) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-g), in welcher A, B, D, L, R^6 , R^7 , X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils α) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XII),



in welcher R^6 und L die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt oder β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XIII),



in welcher

L, R^6 und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umgesetzt.

[0012] Weiterhin wurde gefunden, dass die neuen Verbindungen der Formel (I) eine sehr gute Wirksamkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel, vorzugsweise als Insektizide und/oder Akarizide und/oder als Herbizide aufweisen.

[0013] Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in der oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im folgenden erläutert:

X steht bevorzugt für Chlor oder Brom,

Y steht bevorzugt für Chlor oder Brom,
Z steht bevorzugt für Ethyl oder n-Propyl,
und wenn
G bevorzugt für Wasserstoff (a) steht,
dann steht

A bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl

B bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder

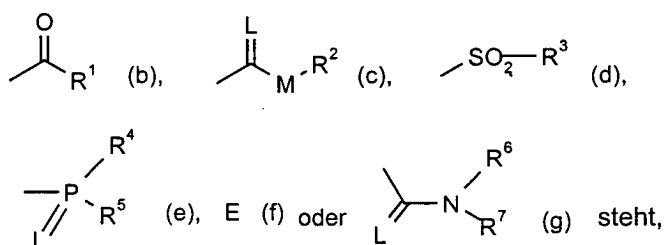
A und B bevorzugt gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für gesättigtes C₃-C₈-Cycloalkyl, das gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiert ist,

D bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl oder C₁-C₆-Alkylthio-C₂-C₄-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl,

A und D gemeinsam bevorzugt für eine C₃-C₆-Alkandiyl- oder C₃-C₆-Alkendiylgruppe, in welchen jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach substituiert sind durch Halogen, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy, oder durch eine weitere, einen ankondensierten Ring bildende C₃-C₆-Alkandiyl-, C₃-C₆-Alkendiyl- oder C₄-C₆-Alkandiylgruppe

und wenn

G und wenn bevorzugt für eine der Gruppen



in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht, R¹ steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio oder C₁-C₆-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryl mit ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff,

R² steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₂-C₆-alkyl,

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen; Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

R³ steht bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis mehrfach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl,

R⁴ und R⁵ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈-alkyl)amino, C₁-C₈-Alkylthio oder C₂-C₈-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio,

R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₃-C₈-Alkenyl oder C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C₁-C₄-Alkyl substituierten C₃-C₆-Alkylrest, in welchem gegebenenfalls eine Methyl-

lengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist, dann steht

A bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C_1-C_8 -Alkyl, C_2-C_8 -Alkenyl, C_1-C_6 -Alkoxy- C_1-C_4 -alkyl oder C_1-C_6 -Alkylthio- C_1-C_4 -alkyl, für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C_1-C_6 -Alkyl oder C_1-C_6 -Alkoxy substituiertes C_3-C_8 -Cycloalkyl,

B bevorzugt für Wasserstoff, C_1-C_6 -Alkyl oder C_1-C_4 -Alkoxy- C_1-C_2 -alkyl oder

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, bevorzugt für gesättigtes C_3-C_8 -Cycloalkyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welches gegebenenfalls durch C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl oder C_1-C_6 -Alkoxy substituiert ist oder

D bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C_1-C_8 -Alkyl, C_1-C_8 -Alkenyl, C_1-C_6 -Alkoxy- C_2-C_4 -alkyl oder C_1-C_6 -Alkylthio- C_2-C_4 -alkyl, für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy oder C_1-C_2 -Halogenalkyl substituiertes C_3-C_8 -Cycloalkyl,

A und D gemeinsam bevorzugt für eine C_3-C_6 -Alkandiyl- oder C_3-C_6 -Alkendiylgruppe, in welchen jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach substituiert sind durch Halogen, Hydroxy, C_1-C_4 -Alkyl oder C_1-C_4 -Alkoxy, oder durch eine weitere, einen ankondensierten Ring bildende C_3-C_6 -Alkandiyl-, C_3-C_6 -Alkendiyl- oder C_4-C_6 -Alkandiendiylgruppe.

[0014] In den als bevorzugt genannten Restdefinitionen steht Halogen für Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere für Fluor, Chlor und Brom.

X steht besonders bevorzugt für Chlor oder Brom,

Y steht besonders bevorzugt für Chlor oder Brom,

Z steht besonders bevorzugt für Ethyl oder n-Propyl,

und wenn

G besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) steht, dann steht

A besonders bevorzugt für Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl oder C_1-C_4 -Alkoxy- C_1-C_3 -alkyl,

B besonders bevorzugt für Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl oder C_1-C_4 -Alkoxy- C_1-C_2 -alkyl oder

A und B besonders bevorzugt gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für gesättigtes C_3-C_7 -Cycloalkyl, das gegebenenfalls durch C_1-C_4 -Alkyl oder C_1-C_2 -Halogenalkyl substituiert ist,

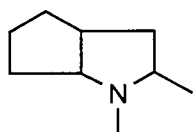
D besonders bevorzugt für Wasserstoff,

D auch besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1-C_6 -Alkyl, C_3-C_6 -Alkenyl, C_1-C_4 -Alkoxy- C_2-C_3 -alkyl oder C_1-C_4 -Alkylthio- C_2-C_3 -alkyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C_1-C_2 -Alkyl, C_1-C_2 -Alkoxy oder Trifluormethyl substituiertes C_3-C_6 -Cycloalkyl, mit der Maßgabe, dass dann

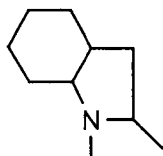
A nur für Wasserstoff oder C_1-C_3 -Alkyl steht,

A und D gemeinsam besonders bevorzugt für eine C_3-C_5 -Alkandiylgruppe, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C_1-C_2 -Alkyl oder C_1-C_2 -Alkoxy substituiert ist,

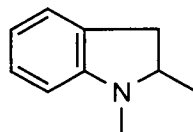
oder A und D stehen, gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der Gruppen AD-1 bis AD-10



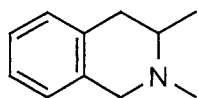
AD-1



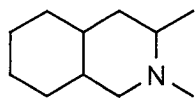
AD-2



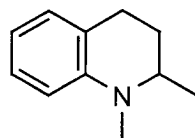
AD-3



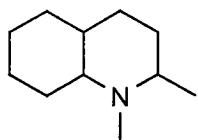
AD-4



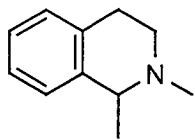
AD-5



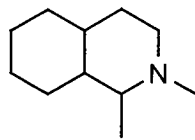
AD-6



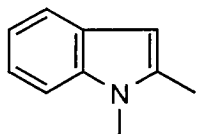
AD-7



AD-8



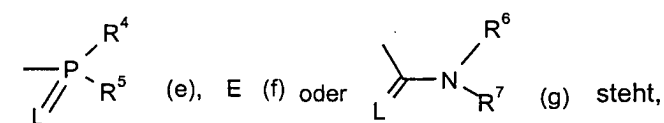
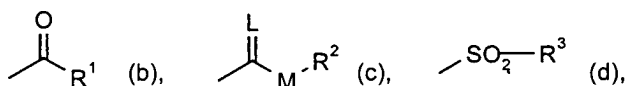
AD-9



AD-10

und wenn

G besonders bevorzugt für eine der Gruppen



in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

R¹ steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl oder C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₂-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff ersetzt sind,

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₂-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl,

für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₂-Alkyl substituiertes Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl,

R² steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl oder Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₂-C₄-alkyl,

für gegebenenfalls einfach durch C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

R³ steht besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl,

R⁴ und R⁵ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio oder C₃-C₄-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, Trifluormethoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Alkyl oder Trifluormethyl substituier-

tes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio,

R^6 und R^7 stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_3 - C_6 -Alkenyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy- C_2 - C_6 -alkyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls einfach bis zweifach Methyl substituierten C_5 - C_6 -Allylrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist, dann steht

A besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_3 -alkyl oder C_1 - C_4 -Alkylthio- C_1 - C_3 -alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C_1 - C_2 -Alkyl oder C_1 - C_2 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_6 -Cycloalkyl,

B besonders bevorzugt für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_2 -alkyl oder

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, besonders bevorzugt für gesättigtes C_3 - C_7 -Cycloalkyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_2 -Halogenalkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert ist,

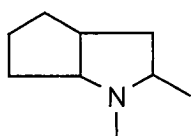
D besonders bevorzugt für Wasserstoff oder

D auch besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl, C_1 - C_6 -Alkoxy- C_2 - C_3 -alkyl oder C_1 - C_4 -Alkylthio- C_2 - C_3 -alkyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C_1 - C_2 -Alkyl, C_1 - C_2 -Alkoxy oder Trifluormethyl substituiertes C_3 - C_6 -Cycloalkyl, mit der Maßgabe, dass dann

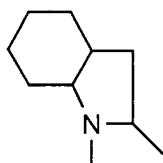
A nur für Wasserstoff oder C_1 - C_3 -Alkyl steht,

A und D gemeinsam besonders bevorzugt für eine C_3 - C_5 -Alkandylgruppe, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C_1 - C_2 -Alkyl oder C_1 - C_2 -Alkoxy substituiert ist,

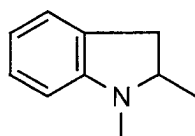
oder A und D stehen gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der Gruppen AD-1 bis AD-10



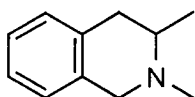
AD-1



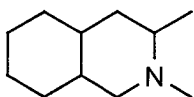
AD-2



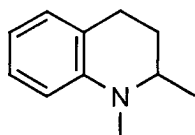
AD-3



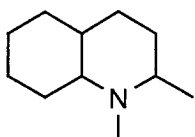
AD-4



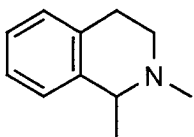
AD-5



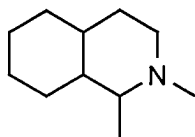
AD-6



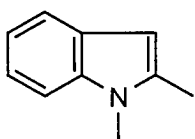
AD-7



AD-8



AD-9



AD-10

[0015] In den als besonders bevorzugt genannten Restdefinitionen steht Halogen für Fluor, Chlor und Brom,

insbesondere für Fluor und Chlor.

X steht ganz besonders bevorzugt für Chlor oder Brom,

Y steht ganz besonders bevorzugt für Chlor oder Brom,

Z steht ganz besonders bevorzugt für Ethyl,

Z steht auch ganz besonders bevorzugt für n-Propyl,

und wenn

G ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) steht, dann steht

A ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

B ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl oder

A und B ganz besonders bevorzugt gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für gesättigtes C₆-Cycloalkyl, das gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl substituiert ist,

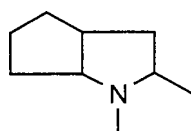
D ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff,

D auch ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, iso-Butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, mit der Maßgabe, dass dann

A nur für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

A und D gemeinsam ganz besonders bevorzugt für eine C₃-C₄-Alkandiyldgruppe, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl substituiert ist oder

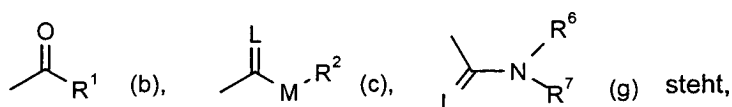
oder A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für die folgende Gruppe:



AD-1

und wenn

G ganz besonders bevorzugt für eine der Gruppen



in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

R¹ steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₂-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-Alkylthio-C₁-C₂-alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl oder Methoxy substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, für jeweils gegebenenfalls einfach durch Chlor, Brom oder Methyl substituiertes Furanyl, Thienyl oder Pyridyl,

R² steht ganz besonders bevorzugt für C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₁-C₃-Alkoxy-C₂-C₃-alkyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

R⁶ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Allyl, für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl,

R⁷ steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder Allyl,

R⁶ und R⁷ stehen gemeinsam ganz besonders bevorzugt für einen C₅-C₆-Alkylrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist, dann steht

A ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

B ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, ganz besonders bevorzugt für gesättigtes C₆-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy oder iso-Butoxy

substituiert ist oder

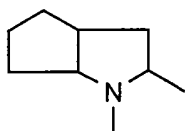
D ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff oder

D auch ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, iso-Butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, mit der Maßgabe, dass dann

A nur für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

A und D gemeinsam ganz besonders bevorzugt für eine C₃-C₄-Alkandiygruppe, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl substituiert ist oder

oder A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für die folgende Gruppe:



AD-1

[0016] Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen bzw. Erläuterungen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend.

[0017] Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

[0018] Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

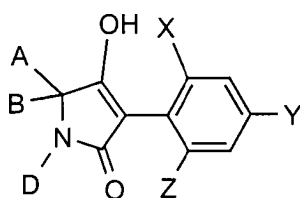
[0019] Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

[0020] Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl oder Alkenyl können, auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie z.B. in Alkoxy, soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

[0021] Gegebenenfalls substituierte Reste können einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitutionen die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

[0022] Im Einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-a) genannt:

Tabelle 1



X = Cl; Y = Cl; Z = C₂H₅


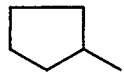
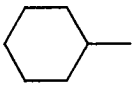
A	B	D
CH ₃	H	H
C ₂ H ₅	H	H
C ₃ H ₇	H	H
i-C ₃ H ₇	H	H
C ₄ H ₉	H	H
i-C ₄ H ₉	H	H
s-C ₄ H ₉	H	H
t-C ₄ H ₉	H	H
CH ₃	CH ₃	H
C ₂ H ₅	CH ₃	H
C ₃ H ₇	CH ₃	H
i-C ₃ H ₇	CH ₃	H
C ₄ H ₉	CH ₃	H
i-C ₄ H ₉	CH ₃	H
s-C ₄ H ₉	CH ₃	H
t-C ₄ H ₉	CH ₃	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H
	CH ₃	H
	CH ₃	H

Tabelle 1 (Fortsetzung)

A	B	D
	CH ₃	H
-(CH ₂) ₄ -		H
-(CH ₂) ₅ -		H
-(CH ₂) ₆ -		H
-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		H
-CH ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₃ -		H
-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		H
-(CH ₂) ₂ -CHC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -		H
-(CH ₂) ₂ -C(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -		H
-CH ₂ -(CHCH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -		H

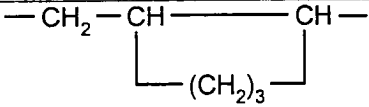
A	D	B
-(CH ₂) ₃ -		H
-(CH ₂) ₄ -		H
-CH ₂ -CHCH ₃ -CH ₂ -		H
-CH ₂ -CH ₂ -CHCH ₃ -		H
-CH ₂ -CHCH ₃ -CHCH ₃ -		H
-CH ₂ -S-(CH ₂) ₂ -		H
		H
H	CH ₃	H
H	C ₂ H ₅	H

Tabelle 1 (Fortsetzung)


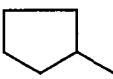
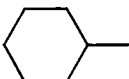

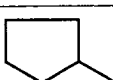
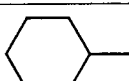
A	D	B
H	C ₃ H ₇	H
H	i-C ₃ H ₇	H
H		H
H		H
H		H
CH ₃	CH ₃	H
CH ₃	C ₂ H ₅	H
CH ₃	C ₃ H ₇	H
CH ₃	i-C ₃ H ₇	H
CH ₃		H
CH ₃		H
CH ₃		H
C ₂ H ₅	CH ₃	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H

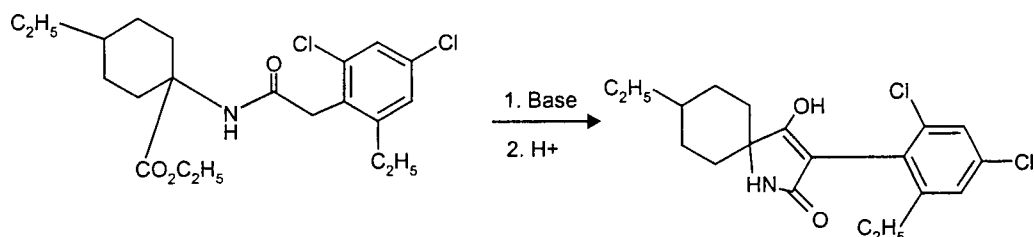
Tabelle 2: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben X = Cl; Y = Br; Z = C₂H₅

Tabelle 3: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben X = Br; Y = Cl; Z = C₂H₅

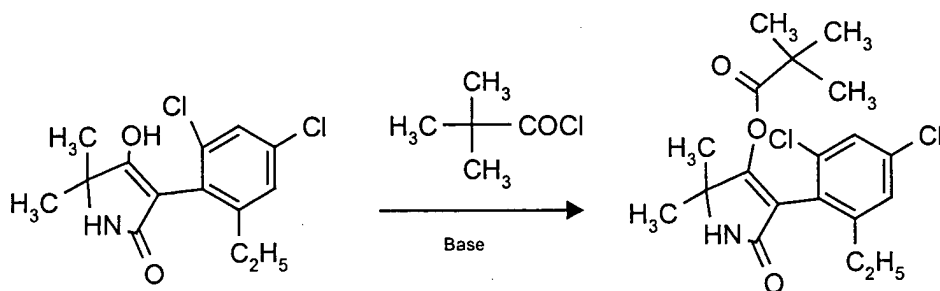
Tabelle 4: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben X=Br;Y=Br;Z=C₂H₅

Tabelle 5: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben X=Br; Y=Br; Z=n-C₃H₇

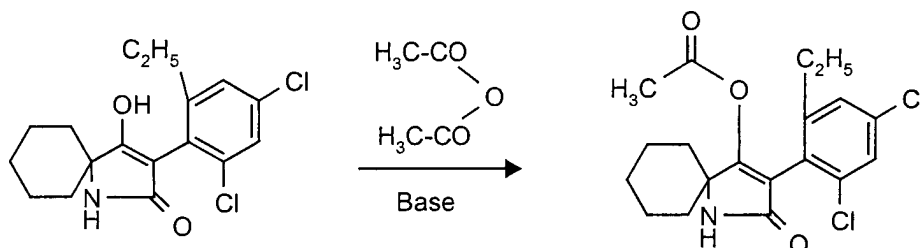
[0023] Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (A) N-[(2,4-Dichlor-6-ethyl)-phenylacetyl]-1-amino-4-ethyl-cyclohexan-carbonsäureethylester als Ausgangsstoff, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



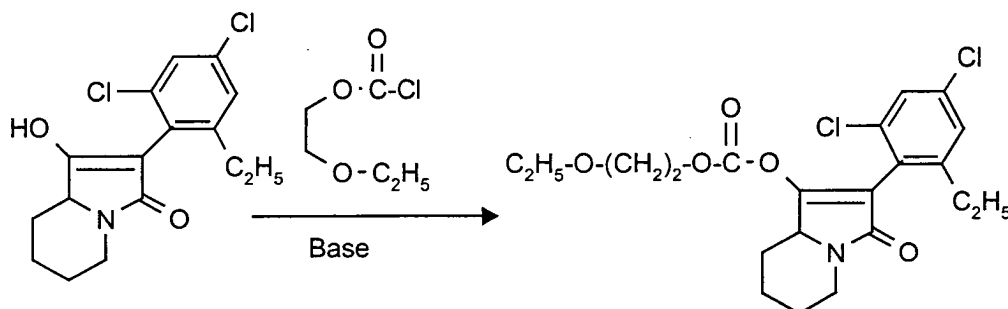
[0024] Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (Ba) 3-[(2,4-Dichlor-6-ethyl)phenyl]-5,5-dimethyl-pyrrolidin-2,4-dion und Pivaloylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



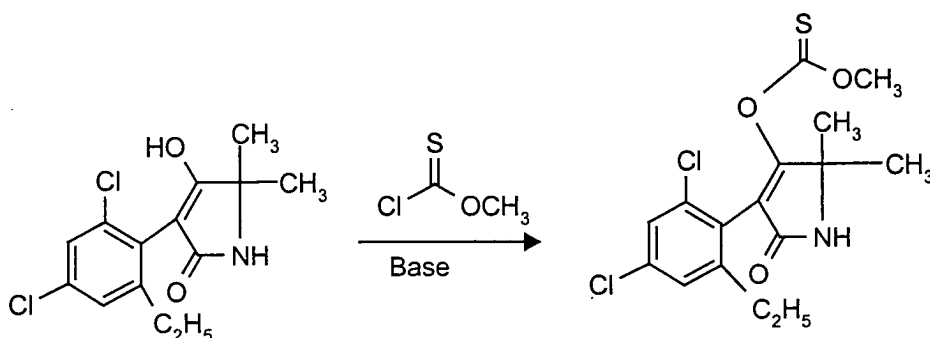
[0025] Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (B) (Variante β) 3-[(2,4-Dichlor-6-ethyl)-phenyl]-5,5-pentamethylen-pyrrolidin-2,4-dion und Acetanhydrid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



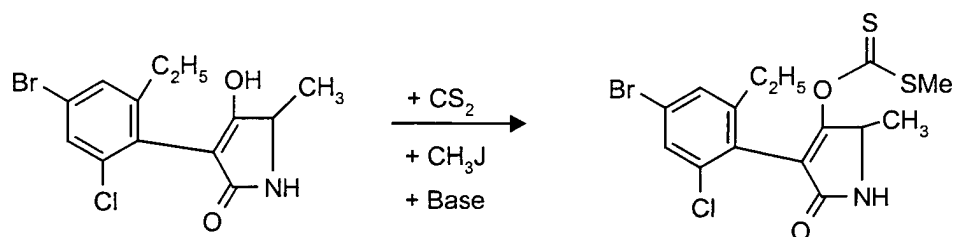
[0026] Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (C) 8-[(2,4-Dichlor-6-ethyl)-phenyl]-1,5-tetramethylen-pyrrolidin-2,4-dion und Chlorameisensäureethoxyethylester als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



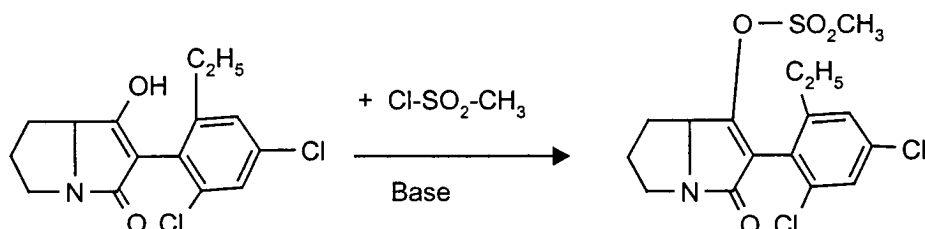
[0027] Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (D), Variante a 3-[(2,4-Dichlor-6-ethyl)-phenyl]-5,5-dimethyl-pynolidon-2,4-dion und Chlormonothioameisensäuremethylester als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf folgendermaßen wiedergegeben werden:



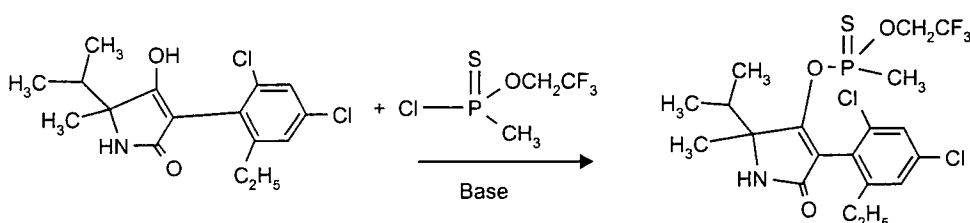
[0028] Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (D), Variante β 5-[(2-Chlor-4-brom-6-ethyl)-phenyl]-5-methyl-pynolidin-2,4-dion, Schwefelkohlenstoff und Methyljodid als Ausgangskomponenten, so kann der Reaktionsverlauf wie folgt wiedergegeben werden:

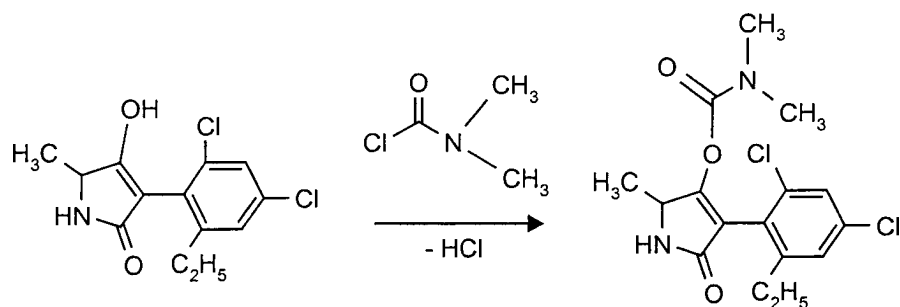


[0029] Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (E) 2-[(2,4-Dichlor-6-ethyl)-phenyl]-1,5-trimethylen-pyrrolidin-2,4-dion und Methansulfonsäurechlorid als Ausgangsprodukt, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

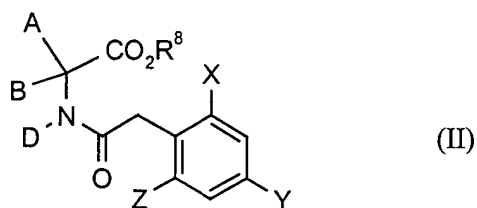


[0030] Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (F) 2-[(2,4-Dichlor-6-ethyl)phenyl]-5-isopropyl-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion und Methanthio-phosphonsäurechlorid-(2,2,2-trifluorethylester) als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:





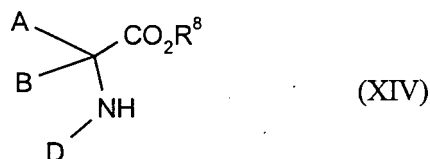
[0034] Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (A) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (II),



in welcher

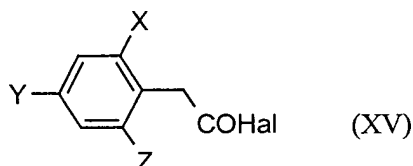
A, B, D, X, Y, Z und R^8 die oben angegebene Bedeutungen haben, sind teilweise neu.

[0035] Man erhält die Acylaminosäureester der Formel (II) beispielsweise, wenn man Aminosäurederivate der Formel (XIV),



in welcher

A, B, R^8 und D die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit substituierten Phenylelessigsäurehalogeniden der Formel (XV),

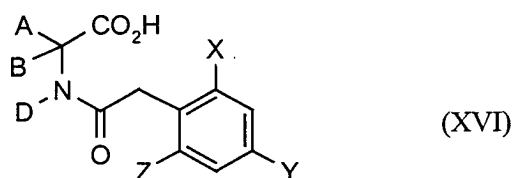


in welcher X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

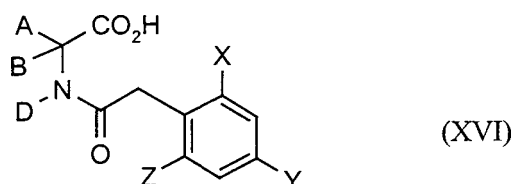
acyliert (Chem. Reviews 52, 237-416 (1953); Bhattacharya, Indian J. Chem. 6, 341-5, 1968, eingangs zitierte Patentliteratur, z.B. WO 96/35 664)

oder wenn man Acylaminosäuren der Formel (XVI),

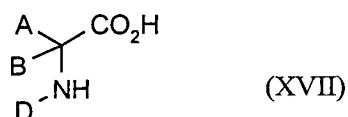


in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, verestert (Chem. Ind. (London) 1568 (1968)).

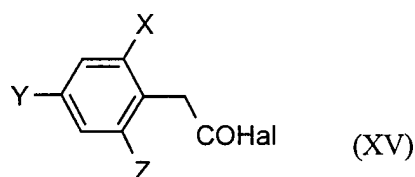
[0036] Die Verbindungen der Formel (XVI),



in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, sind ebenfalls teilweise neu.
[0037] Man erhält die Verbindungen der Formel (XVI), wenn man Aminosäuren der Formel (XVII),



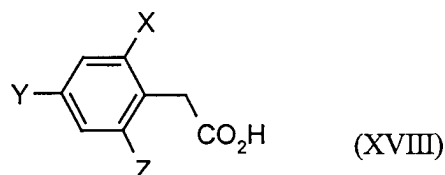
in welcher A, B und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,
mit substituierten Phenyllessigsäurehalogeniden der Formel (XV),



in welcher X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und
Hal für Chlor oder Brom steht,
nach Schotten-Baumann acyliert (Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 505).

[0038] Die Verbindungen der Formel (XV) sind teilweise neu und lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren herstellen (WO 96/35 664).

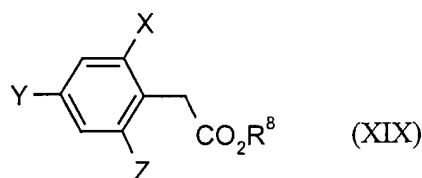
[0039] Man erhält die Verbindungen der Formel (XV) beispielsweise, indem man substituierte Phenyllessigsäuren der Formel (XVIII),



in welcher
X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, mit Halogenierungsmitteln (z.B. Thionylchlorid, Thionylbromid, Oxalylchlorid, Phosgen, Phosphortrichlorid, Phosphortribromid oder Phosphorpentachlorid) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. gegebenenfalls chlorierten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Methylenchlorid) bei Temperaturen von -20°C bis 150°C, bevorzugt von -10°C bis 100°C, umgesetzt.

[0040] Die Verbindungen der Formel (XVIII) sind teilweise neu.

[0041] Man erhält die Verbindungen der Formel (XVIII) beispielsweise, indem man substituierte Phenyllessigsäureester der Formel (XIX),

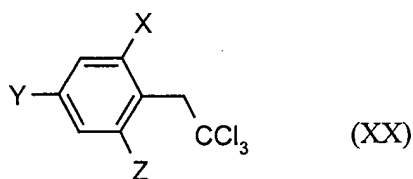


in welcher
X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,
in Gegenwart einer Säure (z.B. einer anorganischen Säure wie Chlorwasserstoffsäure) oder einer Base (z.B. eines Alkalihydroxids wie Natrium- oder Kaliumhydroxid) und gegebenenfalls eines Verdünnungsmittels (z.B. eines wässrigen Alkohols wie Methanol oder Ethanol) bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, bevorzugt zwischen 20°C und 100°C, hydrolysiert.

[0042] Die Verbindungen der Formel (XIX) sind ebenfalls teilweise neu und lassen sich nach im Prinzip be-

kannten Verfahren herstellen (WO 96/35 664).

[0043] Man erhält die Verbindungen der Formel (XIX) beispielsweise, indem man substituierte 1,1,1-Trichlor-2-phenylethane der Formel (XX),



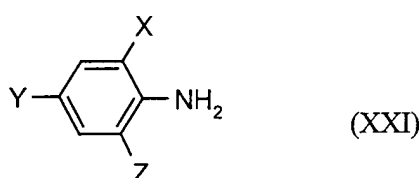
in welcher

X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

zunächst mit Alkoholaten (z.B. Alkalimetallalkoholaten wie Natriummethylat oder Natriumethylat) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. dem vom Alkoholat abgeleiteten Alkohol) bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, bevorzugt zwischen 20°C und 120°C, und anschließend mit einer Säure (bevorzugt eine anorganische Säure wie z.B. Schwefelsäure) bei Temperaturen zwischen -20°C und 150°C, bevorzugt 0°C und 100°C, umgesetzt.

[0044] Die Verbindungen der Formel (XX) sind teilweise neu und lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren herstellen (WO 96/35 664).

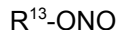
[0045] Man erhält die Verbindungen der Formel (XX) beispielsweise, wenn man Aniline der Formel (XXI),



in welcher

X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart eines Alkylnitrits der Formel (XXII),



(XXII)

in welcher

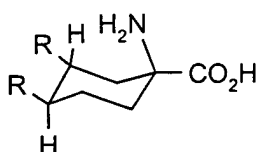
R^{13} für Alkyl, bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl steht,

in Gegenwart von Kupfer(II)-chlorid und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. eines aliphatischen Nitrils wie Acetonitril) bei einer Temperatur von -20°C bis 80°C, bevorzugt 0°C bis 60°C, mit Vinylidenchlorid ($CH_2=CCl_2$) umgesetzt.

[0046] Die Verbindungen der Formel (XXI) sind teilweise neu und lassen sich nach im Prinzip allgemein bekannten Verfahren darstellen. Die Verbindungen der Formel (XXII) sind bekannte Verbindungen der Organischen Chemie. Kupfer(II)-chlorid und Vinylidenchlorid sind lange bekannt und käuflich.

[0047] Die Verbindungen der Formel (XN) und (XVII) sind teilweise bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren darstellen (siehe z.B. Compagnon, Miocque Ann. Chim. (Paris) [14] 5, S. 11-22, 23-27 (1970)).

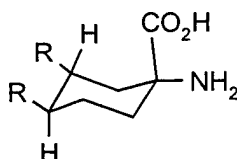
[0048] Die substituierten cyclischen Aminocarbonsäuren der Formel (XVIIa), in der A und B einen Ring bilden, sind im Allgemeinen nach der Bucherer-Bergs-Synthese oder nach der Strecker-Synthese erhältlich und fallen dabei jeweils in unterschiedlichen Isomerenformen an. So erhält man nach den Bedingungen der Bucherer-Bergs-Synthese vorwiegend die Isomeren (im folgenden der Einfachheit halber als β bezeichnet), in welchen die Reste R und die Carboxylgruppe äquatorial stehen, während nach den Bedingungen der Strecker-Synthese vorwiegend die Isomeren (im folgenden der Einfachheit halber als α bezeichnet) anfallen, bei denen die Aminogruppe und die Reste R äquatorial stehen.



Bucherer-Bergs-Synthese

(β -Isomeres)

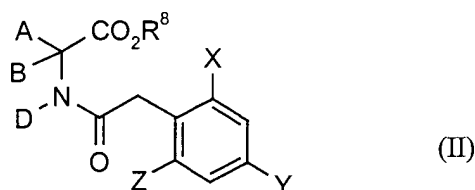
(L. Munday, J. Chem. Soc. 4372 (1961); J.T. Eward, C. Jitrangeri, Can. J. Chem. 53, 3339 (1975).



Strecker-Synthese

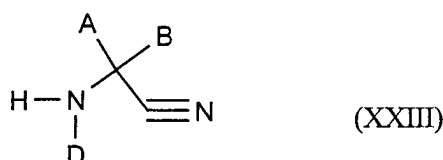
(α -Isomeres)

[0049] Weiterhin lassen sich die bei dem obigen Verfahren (A) verwendeten Ausgangsstoffe der Formel (II),



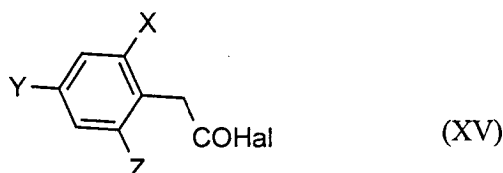
in welcher

A, B, D, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben, herstellen, wenn man Aminonitrile der Formel (XXIII),



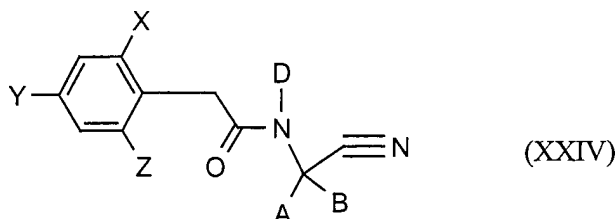
in welcher

A, B und D die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit substituierten Phenyllessigsäurehalogeniden der Formel (XV),



in welcher

X, Y, Z und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben, zu Verbindungen der Formel (XXIV),



in welcher

[0050] A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, umsetzt, und diese anschließend einer sauren Alkoholyse unterwirft.

[0051] Die Verbindungen der Formeln (XXIV) und (XXIII) sind ebenfalls teilweise neu.

[0052] Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (B), (C), (D), (E), (F), (G) und (H) außerdem als Ausgangsstoffe benötigten Säurehalogenide der Formel (III), Carbonsäureanhydride der Formel (N), Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäurethioester der Formel (V), Chlormonothioameisensäureester oder Chlordithioameisensäureester der Formel (VI), Alkylhalogenide der Formel (VII), Sulfonsäurechloride der Formel (VIII), Phosphorverbindungen der Formel (IX) und Metallhydroxide, Metallalkoxide oder Amine der Formel (X) und (XI) und Isocyanate der Formel (XII) und Carbamidsäurechloride der Formel (XIII) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen bzw. anorganischen Chemie.

[0053] Die Verbindungen der Formeln (XIV) und (XVII) sind darüber hinaus aus den eingangs zitierten Patentanmeldungen bekannt und/oder lassen sich nach den dort angegebenen Methoden herstellen.

[0054] Das Verfahren (A) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (II), in welcher A, B, D, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

[0055] Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (A) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon, sowie Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und teri.-Butanol.

[0056] Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat, Natriumethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

[0057] Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

[0058] Das erfindungsgemäße Verfahren (A) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

[0059] Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) setzt man die Reaktionskomponente der Formel (II) und die deprotonierende Base im Allgemeinen in äquimolaren bis etwa doppeltäquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuss (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

[0060] Das Verfahren (B α) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit Carbonsäurehalogeniden der Formel (III) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

[0061] Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B α) alle gegenüber den Säurehalogeniden inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Wenn die Hydrolysestabilität des Säurehalogenids es zulässt, kann die Umsetzung auch in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

[0062] Als Säurebindemittel kommen bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (B α) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecen (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethylanilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkali-metall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

[0063] Die Reaktionstemperatur kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B α) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

[0064] Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B α) werden die Ausgangsstoffe der Formel (I-a) und das Carbonsäurehalogenid der Formel (III) im Allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäurehalogenid in einem größeren Überschuss (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

[0065] Das Verfahren (B β) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IV) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

[0066] Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B β) vorzugsweise diejenigen Verdünnungsmittel verwendet werden, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen. Im übrigen kann auch ein im Überschuss eingesetztes Carbonsäureanhydrid gleichzeitig als Verdünnungsmittel fungieren.

[0067] Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen beim Verfahren (B β) vorzugsweise diejenigen Säurebindemittel in Frage, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen.

[0068] Die Reaktionstemperatur kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B β) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

[0069] Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B β) werden die Ausgangsstoffe der Formel (I-a) und das Carbonsäureanhydrid der Formel (IV) im Allgemeinen in jeweils angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuss (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

[0070] Im Allgemeinen geht man so vor, dass man Verdünnungsmittel und im Überschuss vorhandenes Carbonsäureanhydrid sowie die entstehende Carbonsäure durch Destillation oder durch Waschen mit einem or-

ganischen Lösungsmittel oder mit Wasser entfernt.

[0071] Das Verfahren (C) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioleestern der Formel (V) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

[0072] Als Säurebindemittel kommen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, DABCO, DBU, DBA, Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

[0073] Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle gegenüber den Chlorameisensäureestern bzw. Chlorameisensäurethioleestern inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenwasserstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

[0074] Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Die Reaktionstemperatur liegt im Allgemeinen zwischen -20°C und +100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

[0075] Das erfindungsgemäße Verfahren (C) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

[0076] Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) werden die Ausgangsstoffe der Formel (I-a) und der entsprechende Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethiolester der Formel (V) im Allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuss (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im Allgemeinen geht man so vor, dass man ausgefallene Salze entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittels einengt.

[0077] Das erfindungsgemäße Verfahren (D) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit (Da) Verbindungen der Formel (VI) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels oder (Dβ) Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Alkylhalogeniden der Formel (VII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt.

[0078] Beim Herstellungsverfahren (Da) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-a) ca. 1 Mol Chlormonothioameisensäureester bzw. Chlordithioameisensäureester der Formel (VI) bei 0 bis 120°C, vorzugsweise bei 20 bis 60°C um.

[0079] Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Ester, Amide, Sulfone, Sulfoxide, aber auch Halogenalkane.

[0080] Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Ethylacetat, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenchlorid eingesetzt.

[0081] Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat das Enolatsalz der Verbindung (I-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

[0082] Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin und Triethylamin aufgeführt.

[0083] Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

[0084] Beim Herstellungsverfahren (Dβ) setzt man pro Mol Ausgangsverbindungen der Formel (I-a) jeweils die äquimolare Menge bzw. einen Überschuss Schwefelkohlenstoff zu. Man arbeitet hierbei vorzugsweise bei Temperaturen von 0 bis 50°C und insbesondere bei 20 bis 30°C.

[0085] Oft ist es zweckmäßig zunächst aus den Verbindungen der Formel (I-a) durch Zusatz einer Base (wie z.B. Kaliumtertiärbutylat oder Natriumhydrid) das entsprechende Salz herzustellen. Man setzt die Verbindung (I-a) jeweils so lange mit Schwefelkohlenstoff um, bis die Bildung der Zwischenverbindung abgeschlossen ist, z.B. nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur.

[0086] Als Basen können beim Verfahren (Dβ) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetallhydride, Alkalimetallalkoholate, Alkali- oder Erdalkalimetallcarbonate oder -hydrogencarbonate oder Stickstoffbasen.

[0087] Genannt seien beispielsweise Natriumhydrid, Natriummethanolat, Natriumhydroxid, Calciumhydroxid, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Triethylamin, Dibenzylamin, Däsopropylethylamin, Pyridin, Chinolin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) und Diazabicycloundecen (DBU).

[0088] Als Verdünnungsmittel können bei diesem Verfahren alle üblichen Lösungsmittel verwendet werden.

[0089] Vorzugsweise sind verwendbar aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol oder Toluol, Alkohole wie

- Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Ethylenglykol, Nitrile wie Acetonitril, Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, Amide wie Dimethylformamid oder andere polare Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan.
- [0090] Die weitere Umsetzung mit dem Alkylhalogenid der Formel (VII) erfolgt vorzugsweise bei 0 bis 70°C und insbesondere bei 20 bis 50°C. Hierbei wird mindestens die äquimolare Menge Alkylhalogenid eingesetzt.
- [0091] Man arbeitet bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck, vorzugsweise bei Normaldruck.
- [0092] Die Aufarbeitung erfolgt wiederum nach üblichen Methoden.
- [0093] Das erfindungsgemäße Verfahren (E) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit Sulfonsäurechloriden der Formel (VIII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.
- [0094] Beim Herstellungsverfahren (E) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-a) ca. 1 Mol Sulfonsäurechlorid der Formel (VIII) bei -20 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.
- [0095] Das Verfahren (E) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.
- [0096] Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Ester, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid.
- [0097] Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Ethylacetat, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.
- [0098] Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutoxy) das Enolatsalz der Verbindung (I-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.
- [0099] Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin und Triethylamin aufgeführt.
- [0100] Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.
- [0101] Das erfindungsgemäße Verfahren (F) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit Phosphorverbindungen der Formel (IX) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.
- [0102] Beim Herstellungsverfahren (F) setzt man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (I-e) auf 1 Mol der Verbindung (I-a), 1 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,3 Mol der Phosphorverbindung der Formel (IX) bei Temperaturen zwischen -40°C und 150°C, vorzugsweise zwischen -10 und 110°C um.
- [0103] Das Verfahren (F) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.
- [0104] Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten, polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Ester, Amide, Nitrite, Sulfide, Sulfone, Sulfoxide etc.
- [0105] Vorzugsweise werden Acetonitril, Ethylacetat, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.
- [0106] Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage wie Hydroxide, Carbonate oder Amine. Beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin und Triethylamin aufgeführt.
- [0107] Die Umsetzung kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden der Organischen Chemie. Die Endprodukte werden vorzugsweise durch Kristallisation, chromatographische Reinigung oder durch sogenanntes "Andestillieren", d.h. Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum gereinigt.
- [0108] Das Verfahren (G) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit Metallhydroxiden bzw. Metallalkoxiden der Formel (X) oder Aminen der Formel (XI), gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.
- [0109] Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (G) vorzugsweise Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether oder aber Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, aber auch Wasser eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren (G) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.
- [0110] Die Reaktionstemperatur liegt im Allgemeinen zwischen -20°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.
- [0111] Das erfindungsgemäße Verfahren (H) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit (H α) Verbindungen der Formel (XII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oder (H β) mit Verbindungen der Formel (XIII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.
- [0112] Bei Herstellungsverfahren (H α) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-a) ca. 1 Mol Isocyanat der Formel (XII) bei 0 bis 100°C, vorzugsweise bei 20 bis 50°C um.
- [0113] Das Verfahren (H α) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.
- [0114] Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Ester, Amide, Nitrile, Sulfone oder Sulfoxide.

- [0115] Gegebenenfalls können Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion zugesetzt werden. Als Katalysatoren können sehr vorteilhaft zinnorganische Verbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat eingesetzt werden.
- [0116] Es wird vorzugsweise bei Normaldruck gearbeitet.
- [0117] Beim Herstellungsverfahren (Hß) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-a) ca. 1 Mol Carbamidsäurechlorid der Formel (XIII) bei 0 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.
- [0118] Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Ester, Amide, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe.
- [0119] Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Ethylacetat, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylchlorid eingesetzt.
- [0120] Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutoxy) das Enolatsalz der Verbindung (I-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.
- [0121] Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Triethylamin oder Pyridin genannt.
- [0122] Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.
- [0123] Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblüttoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. 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*.
- [0124] Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.
- [0125] Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera* spp.
- [0126] Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera* spp.
- [0127] Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.
- [0128] Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.
- [0129] Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus* spp., *Schistocerca gregaria*.
- [0130] Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*.
- [0131] Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.
- [0132] Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp.
- [0133] Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Trichodectes* spp., *Damalinea* spp.
- [0134] Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*, *Thrips palmi*, *Frankliniella occidentalis*.
- [0135] Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.
- [0136] Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.
- [0137] Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella xylostella*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysonhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*, *Cnaphalocerus* spp., *Oulema oryzae*.
- [0138] Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizophora dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllodes*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes*

- spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*, *Lissorhoptrus oryzophilus*.
- [0139] Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.
- [0140] Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomya* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*, *Hylemyia* spp., *Liriomyza* spp.
- [0141] Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp.
- [0142] Aus der Klasse der Arachnida z.B. *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*, *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptruta oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp., *Hemitarsonemus* spp., *Brevipalpus* spp.
- [0143] Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. *Pratylenchus* spp., *Radopholus similis*, *Ditylenchus dipsaci*, *Tylenchulus semipenetrans*, *Heterodera* spp., *Globodera* spp., *Meloidogyne* spp., *Aphelenchoides* spp., *Longidorus* spp., *Xiphinema* spp., *Trichodorus* spp., *Bursaphelenchus* spp.
- [0144] Die erfindungsgemäßen Verbindungen können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch als Herbizide und Mikrobizide, beispielsweise als Fungizide, Antimykotika und Bakterizide verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.
- [0145] Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schätzbaren oder nicht schätzbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Sproß, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.
- [0146] Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.
- [0147] Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.
- [0148] Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln.
- [0149] Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.
- [0150] Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:
z.B. Ammoniumsalze und 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 Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalko-

hol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykoether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

[0151] Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaleine und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

[0152] Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

[0153] Die Formulierungen enthalten im Allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

[0154] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

[0155] Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

Fungizide:

Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin, Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat, Calciumpolysulfid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinal, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram, Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithione, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon, Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol, Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafof, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fosetyl-Natrium, Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Fumecyclohex, Guazatin, Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol, Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaldione, Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfer-naphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfosax, Milediomyacin, Myclobutanil, Myclozolin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol, Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthion, Paclobutrazol, Pefurazotat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Picoxystrobin, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyraclostrobin, Pyrazophos, Pyrifenoxy, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur, Quinconazol, Quintozen (PCNB), Schwefel und Schwefel-Zubereitungen, Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutyl, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Trifloxystrobin, Triflumizol, Triforin, Triticonazol, Uniconazol, Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol, sZarilamid, Zineb, Ziram sowie Dagger G, OK-8705, OK-8801, α -(1,1-Dimethylethyl)- β -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol, α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -fluor-b-propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol, α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -methoxy-a-methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

α -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- β -[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol, (SRS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon, (E)-a-(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid, (2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl}-carbaminsäure-1isopropylester 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim, 1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion, 1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion, 1-[(Diiodmethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol, 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol, 1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol, 1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol, 1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol, 2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid, 2,2-Dichlor-N-[1-(4-chlorphenyl)-ethyl]-1-ethyl-3-methyl-cyclopropancarboxamid, 2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat, 2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid, 2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid, 2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol, 2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol, 2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl- β -D-glycopyranosyl)-a-D-glucopyranosyl]-amino]-4-methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril, 2-Aminobutan, 2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril, 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid, 2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyanatomethyl)-acetamid, 2-Phenylphenol(OPP), 3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion, 3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid, 3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril, 3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin, 4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid, 4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on, 8-(1,1-Dimethylethyl)-N-ethyl-N-propyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-methanamin, 8-Hydroxychinolinsulfat, 9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid, bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat, cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol, cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholinhydrochlorid, Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat, Kaliumhydrogencarbonat, Methantetrathiol-Natriumsalz, Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat, Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat, Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat, N-(2,3-Dichlor-4-hydroxyphenyl)-1-methyl-cyclohexancarboxamid, N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid, N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid, N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid, N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin, N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin, N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid, N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropancarboxamid, N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid, N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid, N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin -Natriumsalz, O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat, O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioat, S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat, spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on, 4-[3,4-Dimethoxyphenyl]-3-(4-fluorphenyl)-acryloyl]-morpholin

Bakterizide:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin, Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bistrifluron, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butylpyridaben, Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-Resmethrin, Cispermethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidine, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazine, Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthion, Diazinon, Dichlorvos, Dicofol, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diufenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn, Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopffthora spp., Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenprothrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flubrocyrthinate,

Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flumethrin, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox, Furathiocarb, Granuloseviren Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene, Imidacloprid, Indoxacarb, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin, Kernpolyederviren Lambda-cyhalothrin, Lufenuron Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methoprene, Methomyl, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazon, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, Monocrotophos, Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A, Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propargite, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen, Quinalphos, Ribavirin Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Sulfotep, Sulprofos, Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temvinphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon Thetacypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatrithos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Tralocyttrin, Tralomethrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb, Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii YI 5302 Zeta-cypermethrin, Zolaprofos (1 R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3 (2H)furanlyden)-methyl]-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat (3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat 1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)imin 2-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol 2-(Acetyloxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion 2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid 2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid 3-Methylphenyl-propylcarbammat 4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-Benzol 4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-3 (2H)-pyridazinon 4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[[6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)pyridazinon 4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon Bacillus thuringiensis strain EG-2348 Benzoessäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-ylester [3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbammat N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-1-carboxamid N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N"-vitro-guanidin N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid 0,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat N-Cyanomethyl-4-trifluormethyl-nicotinamid 3,5-Dichlor-1-(3,3-dichlor-2-propenyl)-4-[3-(5-trifluormethylpyridin-2-yloxy)propoxy]-Benzol

[0156] Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

[0157] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne dass der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muss.

[0158] Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

[0159] Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

[0160] Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vonatsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekalkten Unterlagen aus.

[0161] Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie

deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetic Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.

[0162] Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften ("Traits"), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Bio- und Genotypen sein.

[0163] Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

[0164] Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus *Bacillus Thuringiensis* (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im Folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), NuCotn® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

[0165] Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel I bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

[0166] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räude milben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarliege, Federliege und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören: Aus der Ordnung der Anoplurida z.B.

Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus spp., Solenopotes spp..

[0167] Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp.. Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp., Eusimulium spp., Phlebotomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp., Hybomitra spp., Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota spp., Philipomyia spp., Braula spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Stomoxys spp., Haematobia spp., Morellia spp., Fannia spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomyia spp., Wohlfahrtia spp., Sarco-phaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca spp., Lipoptena spp., Melophagus spp..

[0168] Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. Pulex spp., Ctenocephalides spp., Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp..

[0169] Aus der Ordnung der Heteropterida z.B. Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp., Panstrongylus spp..

[0170] Aus der Ordnung der Blattarida z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattella germanica, Supella spp..

[0171] Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z.B. Argas spp., Ornithodoros spp., Otobius spp., Ixodes spp., Amblyomma spp., Boophilus spp., Dermacentor spp., Haemophysalis spp., Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp., Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp..

[0172] Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp..

[0173] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so dass durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

[0174] Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitoneal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

[0175] Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe der Formel (I) als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

[0176] Außerdem wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe Insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

[0177] Beispielfhaft und vorzugsweise – ohne jedoch zu limitieren – seien die folgenden Insekten genannt: Käfer wie

Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosus, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Trypodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucinus, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus.

[0178] Hautflügler wie

Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur. Termiten wie Kaloterme flavicollis, Cryptoterme brevis, Heteroterme indicola, Reticuliterme flavipes, Reticuliterme santonensis, Reticuliterme lucifugus, Mastoterme darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptoterme formosanus.

[0179] Borstenschwänze wie Lepisma saccharina.

[0180] Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Holzverarbei-

tungsprodukte und Anstrichmittel.

[0181] Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

[0182] Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen: Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

[0183] Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

[0184] Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

[0185] Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

[0186] Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im Allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

[0187] Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

[0188] Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralöhlhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

[0189] Vorzuziehen gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

[0190] In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindelöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α -Monochlornaphthalin, verwendet.

[0191] Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, dass das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und dass das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

[0192] Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches oder ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

[0193] Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

[0194] Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

[0195] Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz

bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

[0196] Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällen vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

[0197] Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

[0198] Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

[0199] Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organischchemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

[0200] Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

[0201] Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

[0202] Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

[0203] Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner können Insektizide, wie Chlorpyrifos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Transfluthrin, Thiacloprid, Methoxyphenoxid und Triflumuron, sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolyfluanid, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbammat, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolin-3-on, sein.

[0204] Zugleich können die erfindungsgemäßen Verbindungen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.

[0205] Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe Ledamorphia (Entenmuscheln), wie verschiedene Lepas- und Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorphia (Seepocken), wie Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebskosten.

[0206] Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise Ectocarpus sp. und Ceramium sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomostraken-Gruppen, welche unter dem Namen Cirripedia (Rankenflußkrebse) zusammengefaßt werden, besondere Bedeutung zu.

[0207] Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, eine hervorragende Antifouling (Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.

[0208] Durch Einsatz von erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z.B. in Bis(trialkylzinn)-Sulfiden, Tri-n-butylzinnlaurat, Tri-n-butylzinnochlorid, Kupfer(I)-oxid, Triethylzinnochlorid, Tri-n-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinnoxid, Molybdändisulfid, Antimonoxid, polymerem Butyltitanat, Phenyl-(bispyridin)wismutchlorid, Tri-n-butylzinnnfluorid, Manganethylenbisthiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat, Zink- und Kupfersalze von 2-Pyridinthiol-I-oxid, Bisdimethyldithiocarbamoylzinkethylenbisthiocarbamat, Zinkoxid, Kupfer(I)-ethylen-bisdithiocarbamat, Kupferthiocyanat, Kupfernaphtenat und Tributylzinnnhalogeniden verzichtet werden oder die Konzentration dieser Verbindungen entscheidend reduziert werden.

[0209] Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere Wirkstoffe, vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere Antifouling-Wirkstoffe enthalten. Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich vorzugsweise:

Algizide wie

2-tert.-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, Dichlorophen, Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine und Terbutryn;

Fungizide wie

Benzo[b]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluanid, Fluorfolpet, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbammat, Tolyfluanid und Azole wie Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole und Tebuconazole;

Molluskizide wie

Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb; oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe wie

4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethylparatrylsulfon, 2-(N,N-Dimethylthiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, Kalium-, Kupfer-, Natrium- und Zinksalze von 2-Pyridinthiol-I-oxid, Pyridin-triphenylboran, Tetrabutyl-distannoxan, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlorphenylmaleinimid.

[0210] Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoff der erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%.

[0211] Die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel enthalten desweiteren die üblichen Bestandteile wie z.B. in Ungerer, Chem. Ind. 1985, 37, 730-732 und Williams, Antifouling Marine Coatings, Noyes, Park Ridge, 1973 beschrieben.

[0212] Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und erfindungsgemäßen insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

[0213] Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittelsystem, chlorierter Kautschuk in einem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem insbesondere in einem wässrigen System, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymersysteme in Form wässriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/Acrylnitril-Kautschuke, trocknende Öle, wie Leinsamenöl, Harzester oder modifizierte Hartharze in Kombination mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes Polypropylen und Vinylharze.

[0214] Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische Pigmente oder Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner können Anstrichmittel Materialien, wie Kolophonium enthalten, um eine gesteuerte Freisetzung der Wirkstoffe zu ermöglichen. Die Anstriche können ferner Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Modifizierungsmittel sowie andere herkömmliche Bestandteile enthalten. Auch in Self-Polishing-Antifouling-Systemen können die erfindungsgemäßen Verbindungen oder die oben genannten Mischungen eingearbeitet werden.

[0215] Die Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlossenen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen u.ä. vorkommen. Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge allein oder in Kombination mit anderen Wirk- und Hilfsstoffen in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. Sie sind gegen sensible und resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien wirksam. Zu diesen Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Scorpionidea z.B. *Buthus occitanus*.

[0216] Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Argas persicus*, *Argas reflexus*, *Bryobia* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Glyciphagus domesticus*, *Ornithodoros moubat*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Trombicula alfreddugesi*, *Neutrombicula autumnalis*, *Dermatophagoides pteronissimus*, *Dermatophagoides farinae*.

[0217] Aus der Ordnung der Araneae z.B. *Aviculariidae*, *Araneidae*.

[0218] Aus der Ordnung der Opiliones z.B. *Pseudoscorpiones chelifer*, *Pseudoscorpiones cheiridium*, *Opiliones phalangium*.

[0219] Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*.

[0220] Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*, *Polydesmus* spp..

[0221] Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus* spp..

[0222] Aus der Ordnung der Zygentoma z.B. *Ctenolepisma* spp., *Lepisma saccharina*, *Lepismodes inquilinus*.

[0223] Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Blattella asahinai*, *Leucophaea maderae*, *Panchlora* spp., *Parcoblatta* spp., *Periplaneta australasiae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Supella longipalpa*.

[0224] Aus der Ordnung der Saltatoria z.B. *Acheta domesticus*.

[0225] Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

[0226] Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Kaloterme* spp., *Reticulitermes* spp.

[0227] Aus der Ordnung der Psocoptera z.B. *Lepinatus* spp., *Liposcelis* spp.

[0228] Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Dermestes* spp., *Latheticus oryzae*, *Necrobia* spp., *Ptinus* spp., *Rhizopertha dominica*, *Sitophilus granarius*, *Sitophilus oryzae*, *Sitophilus zeamais*, *Stegobium paniceum*.

[0229] Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes taeniorhynchus*, *Anopheles* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Chrysosoma pluvialis*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex pipiens*, *Culex tarsalis*, *Drosophila* spp., *Fannia canicularis*, *Musca domestica*, *Phlebotomus* spp., *Sarcophaga carnaria*, *Simulium* spp., *Stomoxys calcitrans*, *Tipula paludosa*.

[0230] Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Achroia grisella*, *Galleria mellonella*, *Plodia interpunctella*, *Tinea cloacella*, *Tinea pellionella*, *Tineola bisselliella*.

[0231] Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Ctenocephalides canis*, *Ctenocephalides felis*, *Pulex irritans*,

Tunga penetrans, *Xenopsylla cheopis*.

[0232] Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Camponotus herculeanus*, *Lasius fuliginosus*, *Lasius niger*, *Lasius umbratus*, *Monomorium pharaonis*, *Paravespula* spp., *Tetramorium caespitum*.

[0233] Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Phthirus pubis*.

[0234] Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Cimex hemipterus*, *Cimex lectularius*, *Rhodinus prolixus*, *Triatoma infestans*.

[0235] Die Anwendung im Bereich der Haushaltsinsektizide erfolgt allein oder in Kombination mit anderen geeigneten Wirkstoffen wie Phosphorsäureestern, Carbamaten, Pyrethroiden, Wachstumsregulatoren oder Wirkstoffen aus anderen bekannten Insektizidklassen.

[0236] Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z.B. Pump- und Zerstäubersprays, Nebelautomaten, Foggern, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten mit Verdampferplättchen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gel- und Membranverdampfern, propellergetriebenen Verdampfern, energielosen bzw. passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, Mottensäcken und Mottengelen, als Granulate oder Stäube, in Streuködem oder Köderstationen.

[0237] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können auch als Defolianten, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

[0238] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden: Dikotyle Unkräuter der Gattungen: *Abutilon*, *Amaranthus*, *Ambrosia*, *Anoda*, *Anthemis*, *Aphanes*, *Atriplex*, *Bellis*, *Bidens*, *Capsella*, *Carduus*, *Cassia*, *Centaurea*, *Chenopodium*, *Cirsium*, *Convolvulus*, *Datura*, *Desmodium*, *Emex*, *Erysimum*, *Euphorbia*, *Galeopsis*, *Galinsoga*, *Galium*, *Hibiscus*, *Ipomoea*, *Kochia*, *Lamium*, *Lepidium*, *Lindernia*, *Matricaria*, *Mentha*, *Mercurialis*, *Mullugo*, *Myosotis*, *Papaver*, *Pharbitis*, *Plantago*, *Polygonum*, *Portulaca*, *Ranunculus*, *Raphanus*, *Rorippa*, *Rotala*, *Rumex*, *Salsola*, *Senecio*, *Sesbania*, *Sida*, *Sinapis*, *Solanum*, *Sonchus*, *Sphenoclea*, *Stellaria*, *Taraxacum*, *Thlaspi*, *Trifolium*, *Urtica*, *Veronica*, *Viola*, *Xanthium*.

[0239] Dikotyle Kulturen der Gattungen: *Arachis*, *Beta*, *Brassica*, *Cucumis*, *Cucurbita*, *Helianthus*, *Daucus*, *Glycine*, *Gossypium*, *Ipomoea*, *Lactuca*, *Linum*, *Lycopersicon*, *Nicotiana*, *Phaseolus*, *Pisum*, *Solanum*, *Vicia*.

[0240] Monokotyle Unkräuter der Gattungen: *Aegilops*, *Agropyron*, *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Bachiaria*, *Bromus*, *Cenchrus*, *Commelina*, *Cynodon*, *Cyperus*, *Dactyloctenium*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleocharis*, *Eleusine*, *Eragrostis*, *Eriochloa*, *Festuca*, *Fimbristylis*, *Heteranthera*, *Imperata*, *Ischaemum*, *Leptochloa*, *Lolium*, *Monochoria*, *Panicum*, *Paspalum*, *Phalaris*, *Phleum*, *Poa*, *Rottboellia*, *Sagittaria*, *Scirpus*, *Setaria*, *Sorghum*.

[0241] Monokotyle Kulturen der Gattungen: *Allium*, *Ananas*, *Asparagus*, *Avena*, *Hordeum*, *Oryza*, *Panicum*, *Saccharum*, *Secale*, *Sorghum*, *Triticale*, *Triticum*, *Zea*.

[0242] Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

[0243] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung, z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen sowie zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

[0244] Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) zeigen starke herbizide Wirksamkeit und ein breites Wirkungsspektrum bei Anwendung auf dem Boden und auf oberirdische Pflanzenteile. Sie eignen sich in gewissem Umfang auch zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen, sowohl im Vorauf- als auch im Nachauf-Verfahren.

[0245] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen und pilzlichen oder bakteriellen Pflanzenkrankheiten verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

[0246] Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

[0247] Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln.

[0248] 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 und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfractionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

[0249] Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. Ammoniumsalze und 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 Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

[0250] Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaleine und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

[0251] Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

[0252] Die Formulierungen enthalten im Allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

[0253] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden und/oder mit Stoffen, welche die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessern („Safenern“) zur Unkrautbekämpfung verwendet werden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind. Es sind also auch Mischungen mit Unkrautbekämpfungsmitteln möglich, welche ein oder mehrere bekannte Herbizide und einen Safener enthalten.

[0254] Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise

Acetochlor, Acifluorfen (-sodium), Aclonifen, Alachlor, Alloxidim (-sodium), Ametryne, Amicarbazone, Amidochlor, Amidosulfuron, Anilofos, Asulam, Atrazine, Azafenidin, Azimsulfuron, Beflubutamid, Benazolin (-ethyl), Benfuresate, Bensulfuron (-methyl), Bentazon, Berzifendizone, Benzobicyclon, Benzofenap, Benzoylprop (-ethyl), Bialaphos, Bifenox, Bispiribac (-sodium), Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butafenacil (-allyl), Butoxydim, Butylate, Cafenstrole, Caloxydim, Carbetamide, Carfentrazone (-ethyl), Chlomethoxyfen, Chloramben, Chloridazon, Chlorimuron (-ethyl), Chlornitrofen, Chlorsulfuron, Chlorioluron, Cinidon (-ethyl), Cinmethylin, Cinosulfuron, Clefoxydim, Clethodim, Clodinafop (-propargyl), Clomazone, Clomeprop, Clopyralid, Clopyrasulfuron (-methyl), Cloransulam (-methyl), Cumyluron, Cyanazine, Cybutryne, Cycloate, Cyclosulfamuron, Cycloxydim, Cyhalofop (-butyl), 2,4-D, 2,4-DB, Desmedipham, Diallylate, Dicamba, Dichlorprop (-P), Diclofop (-methyl), Diclosulam, Diethatyl (-ethyl), Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethametryn, Dimethenamid, Dimexyflam, Dinitramine, Diphenamid, Diquat, Dithiopyr, Diuron, Dymron, Epropodan, EPTC, Esprocarb, Ethalfuralin, Ethametsulfuron (methyl), Ethofumesate, Ethoxyfen, Ethoxysulfuron, Etobenzanid, Fenoxaprop (-Pethyl), Fentrazamide, Flamprop (-isopropyl, -isopropyl-L, -methyl), Flazasulfuron, Florasulam, Fluazifop (-P-butyl), Fluazolate, Flucarbazone (-sodium), Flufenacet, Flumetsulam, Flumiclorac (-pentyl), Flumioxazin, Flumipropyn, Flumetsulam, Fluometuron, Fluorochloridone, Fluoroglycofen (-ethyl), Flupoxam, Flupropacil, Flurpysulfuron (-methyl, -sodium), Flurenol (-butyl), Fluridone, Fluoxypyr (-butoxypropyl, -meptyl), Flurprimidol, Flurtamone, Fluthiacet (-methyl), Fluthiamide, Fomesafen, Foramsulfuron, Glufosinate (-ammonium), Glyphosate (-isopropylammonium), Halosafen, Haloxyfop (-ethoxyethyl, -P-methyl), Hexazinone, Imazamethabenz (-methyl), Imazamethapyr, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Imazosulfuron, Iodosulfuron (-methyl, -sodium), Ioxynil, Isopropalin, Isoproturon, Isouron, Isoxaben, Isoxachlortole, Isoxaflutole, Isoxapyrifop, Lactofen, Lenacil, Linuron, MCPA, Mecoprop, Mefenacet, Mesotrione, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Metobenzuron, Metobromuron, (alpha-) Metolachlor, Metosulam, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron (-methyl), Molinate, Monolinuron, Naproanilide, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl, Oxadiazon, Oxasulfuron, Oxaziclomefone, Oxyfluorfen, Paraquat, Pelargonsäure, Pendimethalin, Pendralin, Pentoxazone, Phenmedipham, Picolinafen, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron (-methyl), Profluzol, Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafop, Propisochlor, Propoxycarbazone (-sodium), Propyzamide, Prosulfocarb, Prosulfuron, Pyraflufen (-ethyl), Pyrazogyl, Pyrazolate, Pyrazosulfuron (-ethyl), Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyridate, Pyridatol, Pyriftalid, Pyriminobac (-methyl), Pyriothibac (-sodium), Quinchlo-

rac, Quinmerac, Quinoclamine, Quizalofop (-P-ethyl, -P-tefuryl), Rimsulfuron, Sethoxydim, Simazine, Sime-tryn, Sulcotrione, Sulfentrazone, Sulfometuron (-methyl), Sulfosate, Sulfosulfuron, Tebutam, Tebuthiuron, Tepraloxymid, Terbutylazine, Terbutryn, Thenylchlor, Thiafluamide, Thiazopyr, Thidiazimin, Thifensulfuron (-methyl), Thiobencarb, Tiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron (-methyl), Triclopyr, Tridiphane, Trifluralin, Trifloxysulfuron, Triflusulfuron (-methyl), Tritosulfuron.

[0255] Für die Mischungen kommen weiterhin bekannte Safener in Frage, beispielsweise: AD-67, BAS-145138, Benoxacor, Cloquintocet (-mexyl), Cyometrinil, 2,4-D, DKA-24, Dichlormid, Dymron, Fenciorim, Fenchlorazol (-ethyl), Flurazole, Fluxofenim, Furilazole, Isoxadifen (-ethyl), MCPA, Mecoprop (-P), Mefenpyr (-diethyl), MG-191, Oxabetrinil, PPG-1292, R-29148.

[0256] Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

[0257] Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

[0258] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

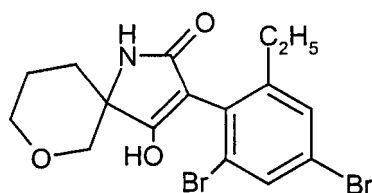
[0259] Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im Allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 1 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 5 kg pro ha.

[0260] Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele

[0261]

Beispiel I-a-1

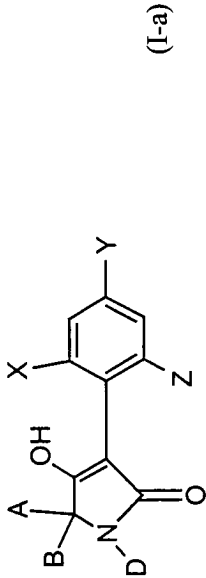


Zu 2,92 g (0,023 Mol) Kalium-tert.-butylat in 8 ml wasserfreiem Dimethylformamid gibt man 5,03 g der Verbindung gemäß Beispiel II-1 in 10 ml wasserfreiem Dimethylformamid bei 0 bis 20°C und rührt bei 20°C weiter.

[0262] Die Reaktionslösung gibt man in 80 ml Eiswasser, stellt die Lösung bei 0 – 20°C mit konzentrierter Salzsäure auf pH 1, saugt den Niederschlag ab und trocknet ihn. Anschließend wird mit MTB-Ether/n-Hexan verrührt.

[0263] Ausbeute: 3,79 g (80 % der Theorie), Fp. 245°C.

In Analogie zu Beispiel (I-a-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-a)



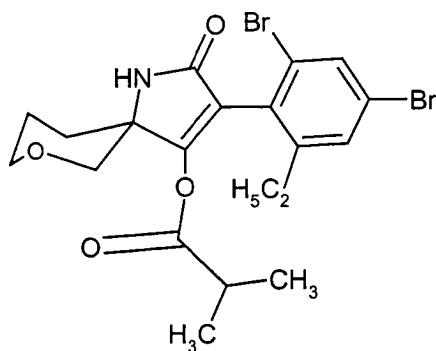
Bsp.-Nr.	X	Y	Z	D	A	B	Fp. °C	Isomer
I-a-2	Cl	Cl	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		>220	β
I-a-3	Cl	Cl	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		>250	β
I-a-4	Cl	Cl	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	193	-
I-a-5	Cl	Cl	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		>240	-
I-a-6	Cl	Br	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		>220	β
I-a-7	Cl	Br	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		>242	β
I-a-8	Cl	Br	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	>220	-
I-a-9	Br	Cl	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		>220	β
I-a-10	Br	Cl	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		>237	β
I-a-11	Br	Cl	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	>220	-

Tabelle Fortsetzung

Bsp.-Nr.	X	Y	Z	D	A	B	Fp.°C	Isomer
I-a-12	Br	Br	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		>220	β
I-a-13	Br	Br	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		>242	β
I-a-14	Br	Br	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	176	-
I-a-15	Br	Br	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		>220	-
I-a-16	Br	Br	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -S-CH ₂ -		H	269	-
I-a-17	Br	Br	C ₃ H ₇	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		223	β
I-a-18	Br	Br	C ₃ H ₇	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		221	β
I-a-19	Br	Br	C ₃ H ₇	H	CH ₃	CH ₃	223	-
I-a-20	Br	Cl	C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} \text{---CH---CH---CH}_2\text{---} \\ \quad \diagup \quad \\ \quad \quad \quad (\text{CH}_2)_3 \end{array}$		H	244	-
I-a-21	Br	Cl	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -S-CH ₂ -		H	201	-
I-a-22	Cl	Cl	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₃ -		H	212	-

[0264]

Beispiel I-b-1

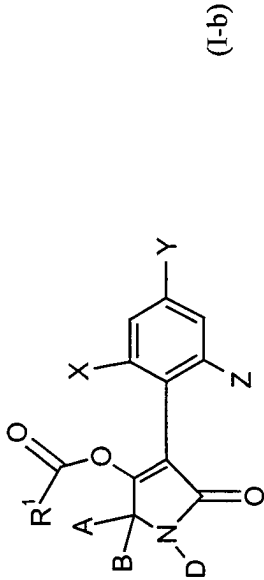


Zu 1,3 g der Verbindung gemäß Beispiel I-a-1 in 30 ml wasserfreiem Essigsäureethylester gibt man 0,5 ml (3,6 mmol) Triethylamin. Unter Rückfluss werden 0,38 ml (0,0036 mMol) Isobuttersäurechlorid in 5 ml wasserfreiem Essigsäureethylester zugetropft.

[0265] Man rührt unter Rückfluss. Das Reaktionsende wird dünnschichtchromatographisch festgestellt. Das Lösungsmittel wird einmotiert, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und 2 mal mit 50 ml 0,5 N NaOH-Lösung gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Anschließend wird mit MTB-Ether/n-Hexan umkristallisiert.

[0266] Ausbeute: 0,81 g (55 % der Theorie), Fp. 155°C.

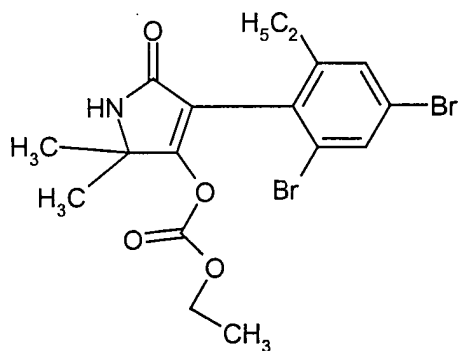
In Analogie zu Beispiel (I-b-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-b)



Bsp.-Nr.	X	Y	Z	D	A	B	R ¹	Fp.°C	Isomer
I-b-2	Cl	Br	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		i-C ₃ H ₇	173	β
I-b-3	Cl	Br	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		H ₅ C ₂ -O-CH ₂ -	184	β
I-b-4	Cl	Br	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	115	-
I-b-5	Cl	Br	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	H ₅ C ₂ -O-CH ₂ -	134	-
I-b-6	Br	Cl	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		i-C ₃ H ₇	181	β
I-b-7	Br	Cl	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		H ₅ C ₂ -O-CH ₂ -	177	β
I-b-8	Br	Cl	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	151	-
I-b-9	Br	Cl	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	H ₅ C ₂ -O-CH ₂ -	95	-
I-b10	Br	Br	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	145	-
I-b-11	Br	Br	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	H ₅ C ₂ -O-CH ₂ -	120	-

[0267]

Beispiel I-e-1

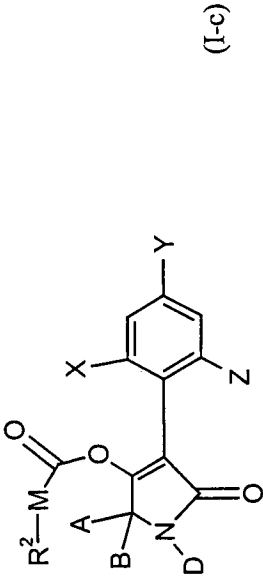


Zu 2,34 g der Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel I-a-14 in 50 ml wasserfreiem Dichlormethan und 0,84 ml (6 mmol) Triethylamin tropft man bei 0 – 10°C 0,6 ml (0,006 Mol) Chlorameisensäure-ethylester in 50 ml wasserfreiem Dichlormethan. Es wird bei Raumtemperatur gerührt bis zum Reaktionsende (dünnschichtchromatographische Kontrolle).

[0268] Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, 2 mal mit 50 ml 0,5 N NaOH-Lösung gewaschen, getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert, und der Rückstand aus MTB-Ether/n-Hexan umkristallisiert.

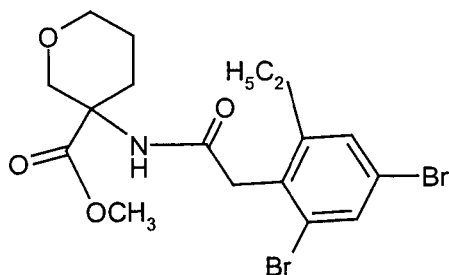
[0269] Ausbeute: 2,2 g (79 % der Theorie), Fp. 114°C.

In Analogie zu Beispiel (I-c-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-c)



Bsp.-Nr.	X	Y	Z	D	A	B	M	R ²	Fp.°C	Isomer
I-c-2	Br	Cl	C ₂ H ₅	—CH—CH—CH ₂ — (CH ₂) ₃	—CH—CH—CH ₂ — (CH ₂) ₃	H	O	C ₂ H ₅	Öl	
I-c-3	Br	Cl	C ₂ H ₅	—CH—CH—CH ₂ — (CH ₂) ₃	—CH—CH—CH ₂ — (CH ₂) ₃	H	O	C ₂ H ₅	Öl	zu Bsp. I-c-2
I-c-4	Br	Cl	C ₂ H ₅	—CH—CH—CH ₂ — (CH ₂) ₃	—CH—CH—CH ₂ — (CH ₂) ₃	H	O	C ₂ H ₅	Öl	zu Bsp. I-c-2

Beispiel Nr. II-1

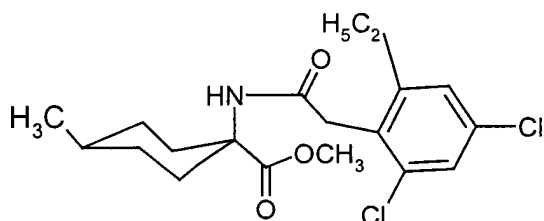


Zu 16,4 g (0,162 Mol) konz. Schwefelsäure tropft man 14,0 g der Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel XXIV-1 in 90 ml Methylenchlorid bei einer Innentemperatur von 30 – 40°C. Man rührt 2 Stunden bei 30 – 40°C und tropft 22 ml abs. Methanol zu, dass sich eine Innentemperatur von 40°C einstellt. Man rührt 6 Stunden bei 40 – 70°C Badtemperatur. Die Reaktionslösung wird auf 0,17 kg Eis gegeben, der Niederschlag abgesaugt und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit NaHCO₃-Lösung gewaschen, getrocknet, das Lösungsmittel einrotiert und der Rückstand aus MTB-Ether/n-Hexan umkristallisiert.

[0271] Ausbeute: 5,04 g (33 % der Theorie), Fp. 101°C.

[0272]

Beispiel Nr. II-2



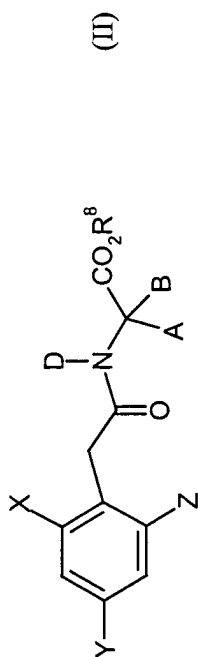
Zu 23,4 g 2,4-Dichlor-6-ethyl-phenylessigsäure tropft man bei Raumtemperatur 22,8 ml (0,3 Mol) Thionylchlorid. Man erwärmt nach dem Zutropfen auf 80°C bis die Gasentwicklung beendet ist, dann wird bei 50°C überschüssiges Thionylchlorid abrotiert, 100 ml abs. Toluol zugegeben und das Lösungsmittel erneut abrotiert. Den Rückstand nimmt man in 100 ml abs. THF auf (Lösung 1).

[0273] 42,5 g (0,2 Mol) 1-Amino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-methylester-hydrochlorid werden in 400 ml abs. THF vorgelegt und mit 61,5 ml (0,44 Mol) Triethylamin versetzt. Bei 0 – 10°C wird Lösung 1 zugetropft. Man rührt 1 h bei Raumtemperatur.

[0274] Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand in 1N HCl / Dichlormethanlösung aufgenommen und extrahiert. Die organische Phase wird getrocknet das Lösungsmittel abdestilliert, und der Rückstand aus MTB-Ether/n-Hexan umkristallisiert.

[0275] Ausbeute: 15,2 g (39 % der Theorie), Fp. 122°C.

In Analogie zu den Beispielen (II-1) und (II-2) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (II):

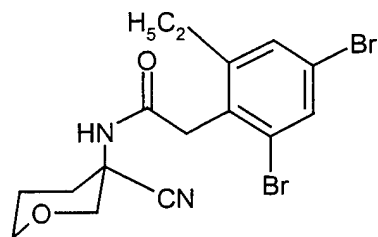


Bsp.-Nr.	X	Y	Z	D	A	B	R ⁸	Fp.°C	Isomer
II-3	Cl	Cl	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃		β
II-4	Cl	Cl	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	110	-
II-5	Cl	Cl	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		CH ₃	155	-
II-6	Cl	Br	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	133	β
II-7	Cl	Br	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	106	β
II-8	Cl	Br	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	93	-
II-9	Br	Cl	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	171	β
II-10	Br	Cl	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	116	β
II-11	Br	Cl	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	161	-

Tabelle Fortsetzung

Bsp.-Nr.	X	Y	Z	D	A	B	R ⁸	Fp.°C	Isomer
II-12	Br	Br	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	173	β
II-13	Br	Br	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	123	β
II-14	Br	Br	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	163	-
II-15	Br	Br	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		CH ₃	142	-
II-16	Br	Br	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -S-CH ₂ -		H	C ₂ H ₅	142	-
II-17	Br	Br	C ₃ H ₇	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	174	β
II-18	Br	Br	C ₃ H ₇	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	118	β
II-19	Br	Br	C ₃ H ₇	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	127	-
II-20	Br	Cl	C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} \text{---CH---CH---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{(CH}_2\text{)}_3 \end{array}$		H	C ₂ H ₅	Öl	-
II-21	Br	Cl	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -S-CH ₂ -		H	C ₂ H ₅	Öl	-
II-22	Cl	Cl	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₃ -		H	C ₂ H ₅	Öl	-

[0276]



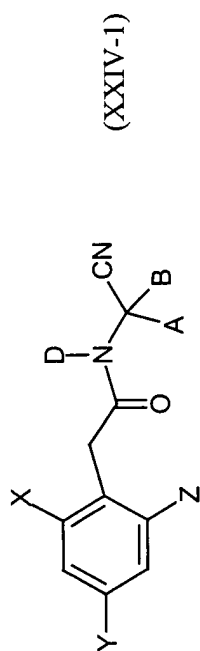
Zu 12,9 g 2,4-Dibrom-6-ethyl-phenyllessigsäure tropft man bei Raumtemperatur 15,2 ml (0,20 Mol) Thionylchlorid. Man erwärmt nach Zutropfen auf 80°C bis die Gasentwicklung beendet ist, dann wird bei 50°C überschüssiges Thionylchlorid abrotiert, 40 ml abs. Toluol zugegeben, das Lösungsmittel erneut abrotiert und den Rückstand in 30 ml abs. THF aufgenommen (Lösung 1).

[0277] 5,1 g 3-Amino-3-cyano-tetrahydropyran werden in 80 ml abs. THF vorgelegt, 5,6 ml (0,04 Mol) Triethylamin zugegeben und bei 0 – 10°C Lösung 1 zugetropft. Man rührt 1 Stunde bei Raumtemperatur.

[0278] Die Reaktionslösung gibt man in eine Mischung aus 200 ml Eiswasser/100 ml 1N Salzsäure-Lösung. Der Niederschlag wird abgesaugt und in Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wird getrocknet, einrotiert und der Rückstand aus MTB-Ether/n-Hexan umkristallisiert.

[0279] Ausbeute: 14,4 g (83 % der Theorie), Fp. 98°C.

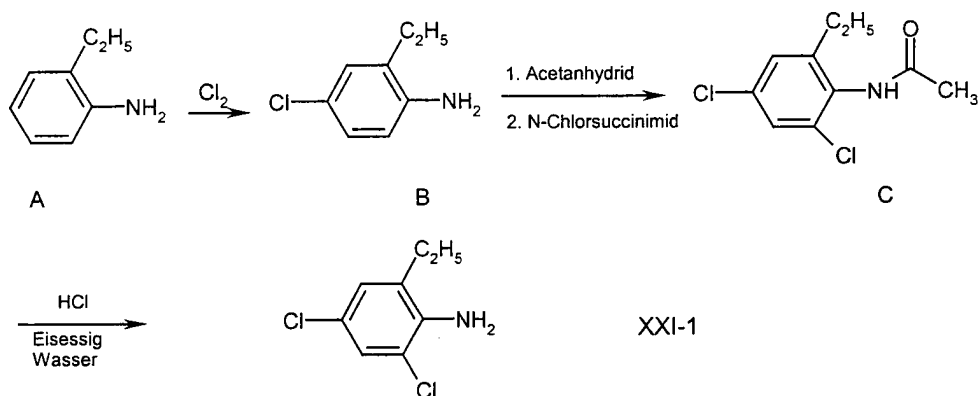
In Analogie zu Beispiel (XXIV-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (XXIV):



Bsp.-Nr.	X	Y	Z	D	A	B	Fp.°C
XXIV-2	Br	Br	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		154

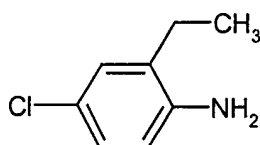
[0280]

Herstellung von 2,4-Dichlor-6-ethyl-anilin



[0281]

Verbindung B



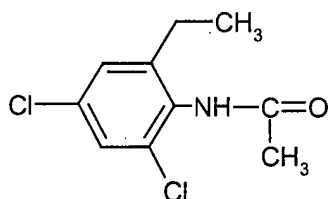
[0282] Zu 200 ml 37 %ige Salzsäurelösung gibt man bei Raumtemperatur 18,82 g (0,14 Mol) Kupfer-II-chlorid und tropft bei 50 – 60°C 12,12 g (0,1 Mol) 2-Ethylanilin zu. Man rührt 16 h bei 90°C, gibt dann erneut 13,45 g (0,1 Mol) CuCl_2 zu und rührt weitere 16 h bei 90°C.

[0283] Bei Raumtemperatur werden 0,2 mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zugesetzt und 15 min gerührt. Unter Kühlung wird Methylenchlorid zugesetzt und das Reaktionsgemisch mit konzentrierter NaOH-Lösung auf pH 11 gestellt. Die organische Phase wird getrocknet und eingengt. Es erfolgt Filtration über wenig Kieselgel mit Methylenchlorid als Fließmittel.

[0284] Ausbeute: 6,8 g (42 % der Theorie)

[0285]

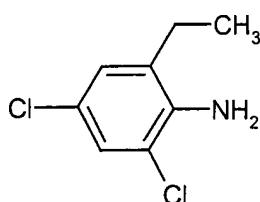
Verbindung C



[0286] Zu 40,52 g (0,217 Mol) der Verbindung gemäß Beispiel B in 227 ml Eisessig tropft man 22,20 ml (0,217 Mol) Acetanhydrid zu (exotherm). Man rührt 1 h nach und gibt dann 29,64 g (0,217 Mol) N-Chlorsuccinimid zu und rührt bei 100°C ca. 3 h nach. Das Reaktionsgemisch wird bei 50°C im Vakuum eingengt; das Rohprodukt wird in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ gelöst, die organische Phase abgetrennt und getrocknet. Es erfolgt Filtration über 500 g Kieselgel mit Methylenchlorid / Methanol 98 : 2 als Fließmittel.

[0287] Ausbeute: 17,6 g (32 % der Theorie)

Verbindung XXI-1



Zu 36,1 g (0,112 Mol) der Verbindung gemäß Beispiel C tropft man 250 ml (3 Mol) konzentrierte Salzsäure,

360 ml (6 Mol) Eisessig und 32 ml Wasser. Man rührt 7 h unter Rückfluss.

[0288] Bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit konz. NaOH alkalisch gestellt; nach dem Absaugen des Salzes wird das Rohprodukt mit CH_2Cl_2 extrahiert und getrocknet. Es erfolgt Filtration über Kieselgel mit Methylenchlorid als Fließmittel. Ausbeute: 19 g (63 % der Theorie).

Beispiel A

[0289]

Aphis gossypii-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

[0290] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

[0291] Baumwollblätter (*Gossypium hirsutum*), die stark von der Baumwollblattlaus (*Aphis gossypii*) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

[0292] Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

[0293] Bei diesem Test zeigt z. B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik:

[0294]

Aphis gossypii-Test

Tabelle A pflanzenschädigende Insekten

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 6 ^d
Bsp. I-1-a-4 bekannt aus EP-A-825 982	200	15
Bsp. I-a-2 erfindungsgemäß	200	90

Beispiel B

[0295]

Bemisia-Test

Lösungsmittel: 7,5
Gewichtsteile Dimethylformamid
2,5
Emulgator: 1
Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

[0296] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschten Konzentrationen.

[0297] Baumwollpflanzen (*Gossypium hirsutum*), die von Eiern, Larven und Pupaen der Weißen Fliege *Bemisia tabaci* befallen sind, werden in eine Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt.

[0298] Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Tiere abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Tiere abgetötet wurden.

[0299] Bei diesem Test zeigt z. B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit

gegenüber dem Stand der Technik:
[0300]

Bemisia-Test

Tabelle B pflanzenschädigende Insekten

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 10 ^d
Bsp. I-1-b-46 bekannt aus EP-A-825 982	40	50
Bsp. I-b-2 erfindungsgemäß	40	100

Beispiel C

[0301]

Myzus-Test

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

[0302] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

[0303] Kohlblätter (*Brassica oleracea*), die stark von der Grünen Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

[0304] Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

[0305] Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik:

[0306]

Myzus-Test

Tabelle C pflanzenschädigende Insekten

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 6 ^d
Bsp. I-1-a-4 bekannt aus EP-A-825 982	8	60
Bsp. I-a-2 erfindungsgemäß	8	95
Bsp. I-1-a-6/I-1-a-15 bekannt aus EP-A-825 982	8	0
Bsp. I-a-3 erfindungsgemäß	8	85
Bsp. I-1-a-24 bekannt aus EP-A-825 982	1,6	0
Bsp. I-a-7 erfindungsgemäß	1,6	65

Beispiel D

[0307]

Nephotettix-Test

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

[0308] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

[0309] Reiskeimlinge (*Oryza sativa*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Grünen Reiszikade (*Nephotettix cincticeps*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

[0310] Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Zikaden abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Zikaden abgetötet wurden.

[0311] Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik:

[0312]

Nephotettix-Test

Tabelle D pflanzenschädigende Insekten

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 6 ^d
Bsp. I-1-b-47 bekannt aus EP-A-825 982	0,1	0
Bsp. I-b-3 erfindungsgemäß	0,1	40
Bsp. I-1-a-18 bekannt aus EP-A-825 982	10	0
Bsp. I-a-11 erfindungsgemäß	10	100

Beispiel E

[0313]

Phaedon-Larven-Test

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

[0314] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

[0315] Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven des Meerrettichblattkäfers (*Phaedon cochleariae*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

[0316] Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Käferlarven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Käferlarven abgetötet wurden.

[0317] Bei diesem Test zeigt z. B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik:

[0318]

Phaedon-Larven-Test

Tabelle E pflanzenschädigende Insekten

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 ^d
Bsp. I-1-b-47 bekannt aus EP-A-825 982	100	65
Bsp. I-b-3 erfindungsgemäß	100	100

Beispiel F

[0319]

Tetranychus-Test (OP-resistent/Tauchbehandlung)

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

[0320] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

[0321] Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Stadien der Gemeinen Spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden in eine Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration getaucht.

[0322] Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Spinnmilben abgetötet wurden.

[0323] Bei diesem Test zeigt z. B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

[0324]

Tetranychus-Test (OP-resistent/Tauchbehandlung)

Tabelle F pflanzenschädigende Milben

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 14 ^d
Bsp. I-1-a-18 bekannt aus EP-A-825 982	1,6	0
Bsp. I-a-11 erfindungsgemäß	1,6	80

Beispiel G

[0325]

Post-emergence-Test

Lösungsmittel:

5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

[0326] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

[0327] Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 bis 15 cm haben, so dass die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, dass in 1 0001 Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden.

[0328] Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

[0329] Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

Beispiel H

[0330]

Pre-emergence-Test

Lösungsmittel:

5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

[0331] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

[0332] Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät. Nach ca. 24 Stunden wird der Boden mit der Wirkstoffzubereitung bespritzt, so dass die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, dass in 1 000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden.

[0333] Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

[0334] Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

post-emergence	Gewächshaus	g ai/ha	Baumwolle	Bromus	Echinochloa	Lolium	Sorghum		
Bsp. I-1-a-4 bekannt aus EP-A 825982		125	30	50	80	70	80		
Bsp. I-a-2		125	0	90	100	100	100		
post-emergence	Gewächshaus	g ai/ha	Alopecurus	Avena fatua	Sinapis				
Bsp. I-1-a-6 bekannt aus EP-A 825982		250	50	80	0				
Bsp. I-a-3		250	100	100	80				
pre-emergence	Gewächshaus	g ai/ha	Zuckerrüben	Baumwolle	Alopecurus	Avena fatua	Digitaria	Lolium	Setaria
Bsp. I-1-a-6 bekannt aus EP-A 825982		30	0	0	0	70	20	40	30
Bsp. I-a-3		30	0	0	0	100	70	100	100

post-emergence	Gewächshaus	g ai/ha	Echinochloa	Lolium	Setaria	Sorghum	Abutilon	
Bsp. I-1-a-22 bekannt aus EP-A 825982		60	70	60	80	70	0	
Bsp. I-a-6		60	95	90	100	90	70	
pre-emergence	Gewächshaus	g ai/ha	Weizen	Soja	Avena fatua	Echinochloa	Lolium	Veronica
Bsp. I-1-a-22 bekannt aus EP-A 825982		60	30	0	20	50	80	40
Bsp. I-a-6		60	0	0	90	100	95	100

post-emergence	Gewächshaus	g ai/ha	Zuckerrüben	Cyperus	Abutilon	Amaranthus	
Bsp. I-1-a-24 bekannt aus EP-A 825982		250	10	50	20	20	
Bsp. I-a-7		250	0	80	80	70	
pre-emergence	Gewächshaus	g ai/ha	Avena fatua	Bromus	Echinochloa	Matricaria	
Bsp. I-1-a-24 bekannt aus EP-A 825982		125	80	80	80	0	
Bsp. I-a-7		125	95	100	100	80	
pre-emergence	Gewächshaus	g ai/ha	Mais	Soja	Digitaria	Echinochloa	Lolium
Bsp. I-1-b-46		30	0	0	30	0	50
Bsp. I-b-2		30	0	0	70	70	95

post-emergence	Gewächshaus	g ai/ha	Zuckerrüben	Alopecurus	Avena fatua	Bromus	Digitaria	Lolium	Setaria
Bsp. I-1-a-17 bekannt aus EP-A 825982		30	20	50	10	20	50	30	60
Bsp. I-a-10		30	0	95	95	90	100	95	100

pre-emergence	Gewächshaus	g ai/ha	Soja	Alopecurus	Avena fatua	Bromus	Digitaria
Bsp. I-1-a-17 bekannt aus EP-A 825982		125	0	80	0	50	70
Bsp. I-a-10		125	0	100	90	90	100

post-emergence	Gewächshaus	g ai/ha	Zuckerrüben	Alopecurus	Setaria	
Bsp. I-1-a-18 bekannt aus EP-A 825982		250	0	80	80	
Bsp. I-a-11		250	0	100	100	
post-emergence	Gewächshaus	g ai/ha	Alopecurus	Avena fatua	Setaria	Sinapis
Bsp. I-1-a-5 bekannt aus EP-A 825982		250	70	70	0	0
Bsp. I-a-5		250	95	100	100	70

Beispiel I

Grenzkonzentrations-Test / Bodeninsekten-Behandlung transgener Pflanzen

[0335]

Testinsekt: *Diabrotica balteata* – Larven im Boden

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

[0336] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

[0337] Die Wirkstoffzubereitung wird auf den Boden gegossen. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (mg/l) angegeben wird. Man füllt den Boden in 0,25 l Töpfe und lässt diese bei 20°C stehen.

[0338] Sofort nach dem Ansatz werden je Topf 5 vorgekeimte Maiskörner der Sorte YIELD GUARD (Warenzeichen von Monsanto Domp., USA) gelegt. Nach 2 Tagen werden in den behandelten Boden die entsprechenden Testinsekten gesetzt. Nach weiteren 7 Tagen wird der Wirkungsgrad des Wirkstoffs durch Auszählen der aufgelaufenen Maispflanzen bestimmt (1 Pflanze = 20 % Wirkung).

[0339]

Heliothis virescens – Test – Behandlung transgener Pflanzen

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

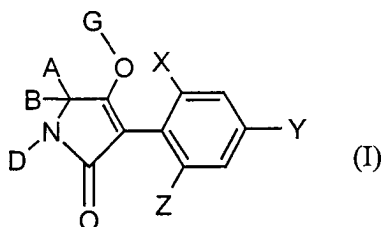
[0340] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

[0341] Sojatriebe (Glycine max) der Sorte Roundup Ready (Warenzeichen der Monsanto Comp. USA) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Tabakknospenraupe *Heliothis virescens* besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

[0342] Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung der Insekten bestimmt.

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I),



in welcher

X für Halogen steht,

Y für Halogen steht und

Z für Ethyl oder n-Propyl steht,

und wenn

G für Wasserstoff (a) steht, dann steht

A für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Alkoxyalkyl,

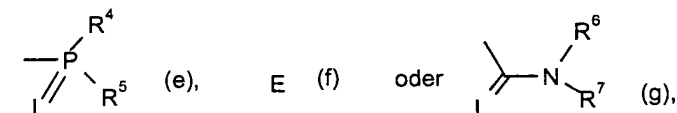
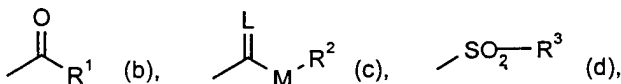
B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl oder

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten C₃-C₈-Ring, der gegebenenfalls durch Alkyl oder Halogenalkyl substituiert ist,

D für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl,

A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden im A,D-Teil unsubstituierten oder substituierten Cycloalkyl, und wenn

G für eine der Gruppen



steht, worin

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl oder Heterocyclyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Hetaryl steht,

R^2 für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,
 R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio oder Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen, R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls Sauerstoff oder Schwefel enthaltenden, gegebenenfalls substituierten Cycloclus bilden, dann steht

A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder Alkylthioalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl,

B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl steht oder

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden unsubstituierten oder substituierten Cycloclus stehen,

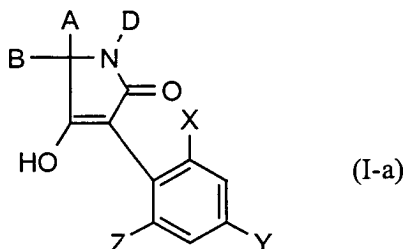
D für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierien Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht oder

A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden, im A,D-Teil unsubstituieren oder substituieren Cycloclus.

2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher die Substituenten die in der Tabelle angegebenen Bedeutungen haben.

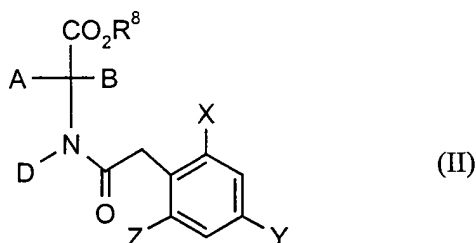
X	Y	Z	D	A	B	G
Cl	Cl	C_2H_5	H	$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2$	H	
Br	Br	C_2H_5	H	$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2$	H	
Br	Br	C_2H_5	H	$-(CH_2)-O-(CH_2)_3$	H	

3. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man zum Erhalt von (A) Verbindungen der Formel (I-a),



in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der Formel (II),

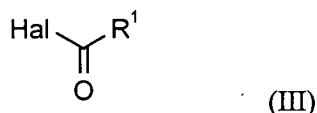


in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, und R^8 für Alkyl steht, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert,

(B) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-b), in welcher A, B, D, R^1 , X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

a) mit Säurehalogeniden der Formel (III),



in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen steht

oder β) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IV),

$\text{R}^1-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^1$ (IV)

in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(C) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-c), in welcher A, B, D, R^2 , M, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Sauerstoff steht, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (V),

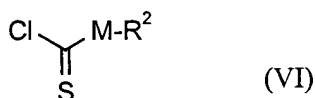


in welcher

R^2 und M die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(D) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-e), in welcher A, B, D, R^2 , M, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Schwefel steht, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

a) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (VI),



in welcher

M und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt

oder

β) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Verbindungen der Formel (VII),



in welcher

R^2 die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Chlor, Brom oder Iod steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt,

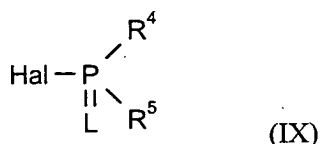
(E) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-d), in welcher A, B, D, R^3 , X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils mit Sulfonsäurechloriden der Formel (VIII),



in welcher R^3 die oben angegebene Bedeutung hat, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

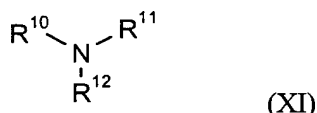
(F) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-e), in welcher A, B, D, L, R^4 , R^5 , X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Phosphorverbindungen der Formel (IX),



in welcher L, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben und Hal für Halogen steht, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt,

(G) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-f), in welcher A, B, D, E, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der Formeln (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (X) oder (XI), Me(OR¹⁰)_t (X)



in welchen

Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall,

t für die Zahl 1 oder 2 und

R¹⁰, R¹¹, R¹² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt, (H) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-g), in welcher A, B, D, L,

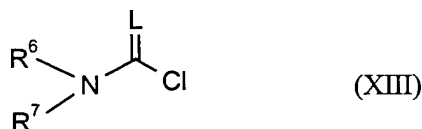
R⁶, R⁷, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

a) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XII),



in welcher R⁶ und L die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt oder

β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XIII),



in welcher

L, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umgesetzt.

4. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder 2 zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und Herbiziden.

5. Schädlingsbekämpfungsmittel und Herbizide, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder 2.

6. Verfahren zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen und unerwünschtem Pflanzenbewuchs, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder 2 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken lässt.

7. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder 2 zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen und unerwünschtem Pflanzenbewuchs.

8. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder 2 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen