

Ausschlusspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

0152 709

Int.Cl.³

3(51) A 01 N 33/26

A 01 N 57/10

A 01 N 41/02

A 01 N 43/34

AMT: FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) AP A 01 N/ 223 618
(31) 7930356

(22) 29.08.80
(32) 31.08.79

(44) 09.12.81
(33) GB

(71) siehe (73)
(72) GILES, DAVID P.; KERRY, JOHN C.; KOZLIK, ANTONIN; PALMER, BRYON H.;
SHUTLER, STEPHEN W.; WILLIS, ROBERT J., GB
(73) THE BOOTS COMPANY LIMITED, NOTTINGHAM, GB
(74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN, 1020 BERLIN, WALLSTRASSE 23/24

(54) PESTIZIDE ZUSAMMENSETZUNG

(57)Es werden neue Verbindungen beschrieben, die substituierte Benzophenonhydrazone sind. Sie besitzen eine pestizide Wirksamkeit, besonders gegen Insekten und Akaride; es werden pestizide Zusammensetzungen und Verfahren beschrieben. Ebenso werden Verfahren zur Herstellung der Verbindungen und neue Zwischenverbindungen beschrieben.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen mit pestizider Wirksamkeit, die in der Landwirtschaft eingesetzt werden können.

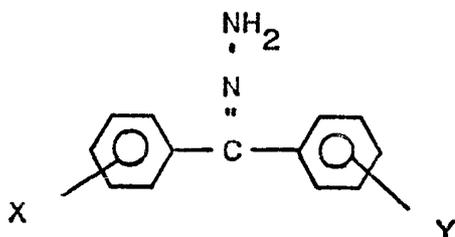
Bekannte technische Lösungen

Im Handel erhältliche Insektizide sind im allgemeinen bestimmten Hauptkategorien zuzuordnen, wie chlorierten Verbindungen (wie DDT, Camphochlor und BHC), Organophosphorverbindungen (wie Parathion), Carbamaten (wie Carbaryl) und in letzter Zeit synthetischen Pyrethroiden (wie Permethrin).

Nach einer längeren Einsatzzeit entsteht oft Resistenz gegen ein Insektizid, und es besteht daher die Notwendigkeit, neue Insektizide bereitzustellen und insbesondere neue Gruppen von Insektiziden.

Aus der Literatur sind viele Vorschläge für neue Verbindungsgruppen mit pestiziden Eigenschaften bekannt, jedoch sind diese oftmals als Pestizide aus wirtschaftlichen Gründen nicht akzeptabel.

Es sind auch bestimmte Benzophenonhydrazone bereits bekannt. Zum Beispiel sind in der US-PS 3 732 307 Verbindungen der allgemeinen Formel



beschrieben, worin X Perfluoralkyl, Perfluoralkoxy oder Perfluoralkylthio mit bis zu 4 C-Atomen darstellt und Y Wasserstoff, Chlor, Brom, Fluor, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Perfluoralkyl, Perfluoralkoxy oder Perfluoralkylthio mit bis zu 4 C-Atomen darstellt.

Diese Verbindungen unterscheiden sich in dieser Beschreibung von z. B. Benzophenonhydrazonen, die von J. R. DoAmaral et al., J. Med. Chem., 12, 21 (1969) beschrieben wurden, offensichtlich unter anderem dadurch, daß das Hydrazone-NH₂ der Verbindungen der US-PS 3 732 307 nicht substituiert ist.

Die Verbindungen dieser Schrift werden in erster Linie als Pflanzenwachstumsregulatoren bezeichnet, aber sie weisen gemäß US-PS 3 732 307 auch Wirksamkeit gegen Insekten auf.

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, den Stand der Technik durch neue wirksame Verbindungen zu bereichern.

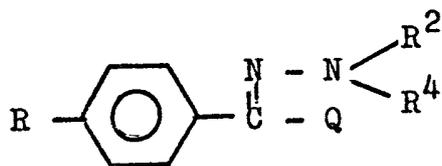
Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Insektizide auf Basis von Benzolphenonhydrazonen bereitzustellen.

Es wurde nun gefunden, daß Hydrazone mit anderen Substituenten als den für X und Y bekannten wertvolle insektizide Eigenschaften besitzen.

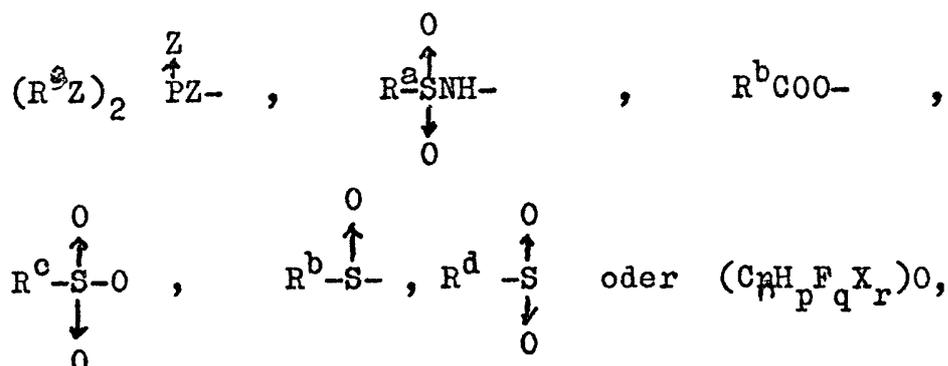
Erfindungsgemäß werden daher bereitgestellt Verbindungen der allgemeinen Formel I

- 3 -



worin a)

R folgende Bedeutung aufweist



worin R^a gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aryl, R^b gegebenenfalls substituiertes Alkyl, R^c Fluor, p-Nitrophenyl, 3,5Di(trifluormethyl)phenyl oder Aryloxy, R^d Monoalkylamino, $n = 1$ bis 3 , p zumindest 1 , q zumindest 1 , $r = 0$ bis $2n-1$, $p + q = 2n + 1$, X ein Halogen außer Fluor und Z Sauerstoff oder Schwefel ist; R^2 und R^4 , die gleich oder verschieden sein können, folgende Bedeutung aufweisen: Wasserstoff, Alkyl, Acyl, eine Ester- oder Thioestergruppe, gegebenenfalls substituiertes Carbamoyl, gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, N-substituiertes Iminoalkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Alkynyl, Heteroaryl, substituiertes Alkyl oder $(\text{R}^a\text{Z})_2\text{PZ-}$ worin R^a und Z die oben genannte Bedeutung haben; oder R^2 und R^4 bilden zusammen mit dem Stickstoff, an das sie gebunden sind, einen fünf- bis siebengliedrigen Ring, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome haben kann, oder R^2 und R^4 bilden gemeinsam die Gruppe $=\text{C}-\text{R}^5\text{R}^6$, worin R^5 und R^6 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes

Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Amino, gegebenenfalls substituiertes Alkenyloxy, Aryloxy oder Aryl bedeuten, oder R^5 und R^6 bilden mit dem Kohlenstoff, an den sie gebunden sind, einen Ring, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome enthält;

Q folgende Bedeutung hat: eine Phenylgruppe, die gegebenenfalls mit einer oder mehreren Gruppen substituiert ist, die ausgewählt wurden unter Halogen, Alkyl, Haloalkyl, Alkoxy, Aryloxy, Aryl, Aralkyl, Alkenyl oder Cyan, oder Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl

oder b)

$R = R^3SO_2O-$ ist, worin R^3 gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, N,N-Dialkylamino oder Phenyl, das gegebenenfalls durch Alkyl oder Halogen substituiert ist, darstellt; und

b₁) einer der Reste R^2 und R^4 gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, N-substituiertes Iminoalkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Alkylnyl, substituiertes Alkyl, Heteroalkyl oder

$(R^aZ)_2\overset{Z}{\underset{\uparrow}{P}}Z-$ darstellt, worin R^a und Z die obengenannte Bedeutung aufweisen, und der andere Rest die unter a) für eine einzelne Gruppe genannte Bedeutung hat, oder R^2 und R^4 bilden gemeinsam die Gruppe $= CR^5R^6$, worin R^5 und R^6 die unter a) gegebene Bedeutung haben und Q ebenfalls die unter a) genannte Bedeutung hat oder

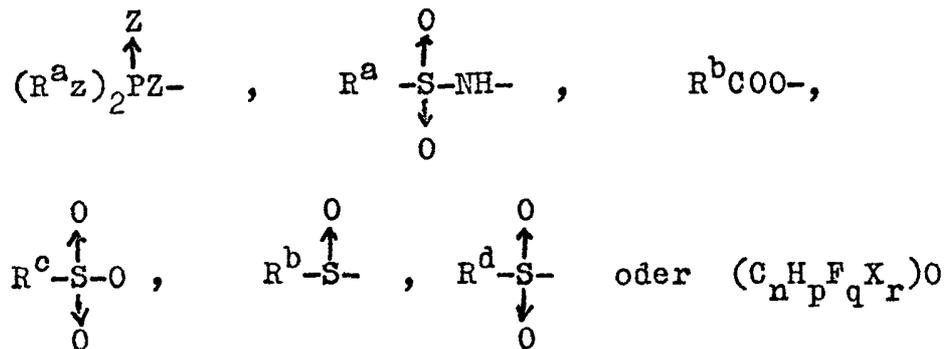
b₂) R^2 und R^4 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl, Acyl eine Ester- oder Thioestergruppe, gegebenenfalls substituiertes Carbamoyl, gegebenenfalls substituiertes Thio-carbamoyl darstellen, oder zusammen mit dem Stickstoff, an den sie gebunden sind, einen 5- bis 7-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome enthält und

Q eine Phenylgruppe ist, die zumindest einen der folgenden Substituenten aufweist: Aryloxy, Aralkyl, Alkenyl oder Cyan

- 5 -

und gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten der Gruppe Halogen, Alkyl, Haloalkyl und Alkoxy oder Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl darstellt.

Eine bevorzugte Verbindungsgruppe der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I ist die, worin R



oder $\text{R}^3\text{SO}_2\text{O}$ darstellt,

worin R^{a} gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aryl, R^{b} gegebenenfalls substituiertes Alkyl, R^{c} Fluor, p-Nitrophenyl, 3,5-Di(trifluormethyl)phenyl oder Aryloxy, R^{d} Monoalkylamino, $n=1$ bis 3, p mindestens 1, q mindestens 1, $r=0$ oder $2n-1$, $p + q + r = 2n + 1$, X Halogen außer Fluor, R^3 gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, N,N-Dialkylamin oder Phenyl, gegebenenfalls substituiert durch Alkyl oder Halogen, und Z Sauerstoff oder Schwefel ist,

R^2 und R^4 gemeinsam die Gruppe $=\text{CR}^5\text{R}^6$ bilden, wobei R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Amino, gegebenenfalls substituiertes Alkenyloxy, Aryloxy oder Aryl, oder R^5 und R^6 bilden mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen Ring, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome enthalten kann;

Q eine Phenylgruppe ist, die gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, Alkyl, Haloalkyl, Alkoxy,

Aryloxy, Aryl, Aralkyl, Alkenyl und Cyan substituiert ist, oder Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl darstellt.

Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl, Alkoxy- oder Alkenyloxygruppen sind im allgemeinen C₁-C₄-Gruppen. Im Falle der Substituierung sind Halogen, Phenyl, Phenoxy, Cyan, Alkylamino und Alkoxy-carbonyl geeignete Substituenten und bei Alkyl können die Substituenten auch Alkyl umfassen. Bevorzugte Substituenten für besondere Gruppen werden weiter unten näher beschrieben.

In der vorliegenden Erfindung sollten Hinweise auf Halo oder Halogen als ein Hinweis auf Fluor, Chlor, Brom oder Jod aufgefaßt werden, vorzugsweise auf Fluor, Chlor oder Brom.

In Formel I ist Q vorzugsweise eine monosubstituierte Phenylgruppe mit dem Substituenten vorzugsweise in der 4-Stellung, vorzugsweise ein 4-Halophenyl, z.B. 4-Chlorphenyl. Beispiele weiterer Substituenten sind Trifluormethyl, Phenyl, Phenoxy, Vinyl und Cyan. Wenn Q gegebenenfalls substituiertes Alkyl ist, dann ist es vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl.

R ist vorzugsweise Methylsulfonyloxy oder Trifluormethylsulfonyloxy. Wenn R eine Gruppe mit dem Substituenten R^b ist, dann ist das vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, z.B. Methyl oder Ethyl.

Wenn R² und R⁴ die Gruppe =CR⁵R⁶ bilden, dann sind R⁵ und R⁶ vorzugsweise Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy. Im allgemeinen ist einer der Reste R⁵ und R⁶ kein Wasserstoff. Andere geeignete Gruppen sind C₃₋₆-Cycloalkyl, das substituiert sein kann z.B. durch C₁₋₄-Alkyl; Aryl, z.B. Phenyl, Pyridyl und Thienyl; und Alkenyl, z.B. Allyl .

- 7 -

Wenn R^5 oder R^6 substituiertes Alkyl sind, können die Substituenten z.B. Halo, Phenyl, Phenoxy, Cyan, Alkylamino oder Alkoxy-carbonyl sein. Wenn R^5 und R^6 einen Ring bilden, dann ist dieser Ring vorzugsweise ein 4-bis 7-gliedriger Ring, der substituiert und ungesättigt sein kann. Geeignete Substituenten sind z.B. C_{1-4} -Alkyl, oder zwei Substituenten bilden zusammen einen kondensierten zweiten Ring. Wenn R^5 oder R^6 substituiertes Amino ist, dann kann es z. B. Mono- oder Dialkylamino oder Monocycloalkylamino sein.

Wenn R^2 und R^4 diese Gruppe nicht bilden, dann ist R^2 vorzugsweise Wasserstoff und R^4 vorzugsweise kein Wasserstoff und üblicherweise ein Carbonyl-Derivat. Wenn R^2 oder R^4 Alkyl darstellen, dann z.B. mit 1-4 C-Atomen und vorzugsweise Methyl. Wenn R^2 oder R^4 N-substituiertes Iminoalkyl darstellen, dann z.B. N-Aryliminomethyl, worin Aryl zum Beispiel 2,4-Dimethylphenyl sein kann. Wenn R^2 oder R^4 einen Ring mit dem Stickstoff, an den sie gebunden sind, bilden, so kann dies beispielsweise Piperidin, Pyrrolidin, Thiamorpholin, Triazol, Morpholin und insbesondere 2-Oxazolidinon sein. Wenn R^2 und R^4 eine Ester- oder Thioestergruppe sind, so ist dies im allgemeinen eine Gruppe der Formel R^8XCO , worin X Sauerstoff oder Schwefel ist, vorzugsweise Sauerstoff, und R^8 ist ein organisches Radikal, z.B. Alkyl mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 C-Atomen, und insbesondere Ethyl, wobei diese Alkylgruppen gegebenenfalls substituiert sein können (z.B. durch C_{1-4} Alkoxy; C_{3-7} Cycloalkyl; Halogen; Cyan; Aryl, wie Phenyl, substituiertes Phenyl oder Naphthyl; oder Aryloxy, wie Phenoxy und substituiertes Phenoxy); Cycloalkyl; z.B. mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen und insbesondere Cyclopentyl; Alkenyl z.B. mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiert (z.B. mit Aryl, wie Phenyl oder substituiertes Phenyl); Alkynyl, z.B. mit 2 bis 6 C-Atomen;

Aryl, wie gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder 2-Naphthyl; Heteroaryl, wie Furyl, Thienyl, Pyridyl und Heterocyclyl, wie Morpholinyl, Piperidyl und Thiamorpholinyl. Im Falle der Substituenten einer Phenylgruppe kann dies durch eine Vielzahl von Gruppen erfolgen, z.B. C_{1-4} -Alkyl, C_{1-4} -Haloalkyl, Nitro, C_{1-4} -Alkoxy, C_{1-4} -Alkylthio, C_{1-4} -Dialkylamino, Phenyl oder Halogen. Wenn R^2 oder R^4 Acyl ist, dann ist es im allgemeinen eine Gruppe der Formel R^9CO , worin R^9 wie R^8 ist, das oben bereits definiert wurde, oder Wasserstoff.

Wenn R^2 oder R^4 in der Formel I eine Carbamoylgruppe darstellen, so kann dies eine Gruppe der Formel $-CNR^{10}R^{11}$ sein, worin R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl sein können oder zusammen mit dem Stickstoff, an den sie gebunden sind, einen 5- oder 7-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome enthalten kann.

Geeignete gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Phenyl- oder heterocyclische Gruppen sind in der Beschreibung weiter oben angegeben und beispielsweise R^2 , R^4 und R^8 .

Ein besonders wertvolle Verbindungsgruppe ist die, in der R Trifluormethylsulfonyloxy oder Methansulfonyloxy ist, Q 4-Chlorphenyl und R^2 und R^4 die Gruppe $=CR^5R^6$ darstellt, worin einer der Reste R^5 und R^6 Wasserstoff oder C_{1-4} -Alkyl ist und der andere C_{1-4} -Alkoxy. Diese Verbindungen haben im allgemeinen ein breiteres Wirkungsspektrum als die, in denen R^2 und R^4 beispielsweise eine andere Bedeutung haben. Sie sind auch in üblichen organischen Lösungsmitteln löslicher und daher in der Lage, konzentrierte Zusammensetzungen zu bilden, was von wesentlicher kommerzieller und praktischer Bedeutung ist. Eine andere wertvolle Verbindungsgruppe ist die, in der R und Q die obige Bedeutung haben und R^5 und R^6 gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl darstellen

oder zusammen einen Ring bilden. Letztere Verbindungen haben im allgemeinen eine höhere Wirksamkeit gegen Blattläuse als Verbindungen, worin R^2 und R^4 andere Bedeutungen aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind gegen eine Vielzahl von wirtschaftlich wichtigen Insekten wirksam, die ernsthaften und umfassenden Schaden an der Ernte hervorrufen, wie z.B. Insekten der Ordnung Lepidoptera einschließlich Raupen von *Plutella xylostella*, *Pieris brassicae*, Spöoptera *littoralis* und *Heliothis* spp., wie z.B. *H. armigera*, *H. viriscens* und *H. zea*. Einige der Verbindungen sind auch gegen andere Raupen wirksam, wie z.B. gegen die von *Laspeyresia pomonella*. Viele Verbindungen zeigten Wirksamkeit gegen andere Schädlinge, wie Käfer der Ordnung Colöptera einschließlich *Phaedon cochleariae*, *Sitophilus granarius*, *Tribolium Castaneum* und *Tenebrio molitor*; Küchenschaben der Ordnung Dietyoptera wie *Blatella germanica*; Blattläuse der Ordnung Hemiptera, einschließlich *Megoura viciae*.

Einige Verbindungen weisen auch eine Wirksamkeit gegen eine Vielzahl von wirtschaftlich wichtigen Akariden- und Insekten-schädlingen von Tieren auf, einschließlich Haustieren. Beispielsweise sind einige Verbindungen gegen Larvenstadien von Insekten der Ordnung Diptera, z.B. *Lucilia* spp. und Moskitos, z.B. *Aedes aegypti* wirksam.

Einige Verbindungen, insbesondere die, in denen R^6 Alkoxy und R^5 Wasserstoff ist, weisen systemische Wirksamkeit auf, d.h. die inneren Gewebe eines Tieres, das mit den Verbindungen behandelt wurde, üben eine insektizide Wirksamkeit aus. Diese Eigenschaft ist bei der Behandlung von Tieren, wie z.B. Rindern, wichtig, die von Insekten befallen sind, deren Zwischenstadien im tierischen Gewebe überdauern, z.B. *Hypoderma* spp.

Viele Verbindungen sind auch gegen Läuse und Keds und akaridische Parasiten, insbesondere Zecken, wirksam, wie z.B. *Bogophilus microplus* und Milben wie *Sarcoptes* spp.

Einige der Verbindungen weisen auch eine nematizide, fungizide, herbizide und pflanzenwachstumsregulierende Wirksamkeit auf.

Die Erfindung betrifft somit auch insektizide Zusammensetzungen mit Verbindungen der Formel I und einem inerten Verdünnungsmittel. Es kann auch mehr als eine Verbindung integriert werden, und das Verdünnungsmittel kann fest oder flüssig sein und gegebenenfalls zusammen mit einem oberflächenaktiven Mittel, zum Beispiel einem Dispersionsmittel, Emulgiermittel oder Benetzungsmittel eingesetzt werden.

Um das Wirkungsspektrum zu erweitern, können der erfindungsgemäßen Verbindung eines oder mehrere zusätzliche Pestizide hinzugesetzt werden, beispielsweise solche mit bekannten akariziden oder insektiziden Eigenschaften.

Derartige zusätzliche Pestizide sind beispielsweise eine Organophosphorverbindung, wie Tetrachlorvinphos, Fenitrothion, Demeton-S-methyl, Phosalone, Dioxathion, Chlorfenvinphos, Dichlorvos, Bromophosethyl, Diazinon, Dimethoate, Methyl-Parathion, Sulprofos, Fenthion, Trichlorphon, Coumaphos, Dialifos oder Chlorpyrifos; ein Carbamat wie Methomyl, Carbaryl, Pirimicarb oder Promecarb; eine Brücken-Diphenylverbindung wie Tetradifon, Tetrasul oder DDT; ein chlorierter Kohlenwasserstoff wie Hexachlorbenzol, Endosulfan, Endrin oder Toxaphen; ein Akarizid wie Amitraz, Chlordimefon, Clenpyrin, Chlormethiuron oder Nimidan; ein synthetisches Pyrethroid wie Permethrin, Fenvalerat, NRDC 161 oder Cypermethrin; oder ein Zinn-Pestizid wie Cyhexatin oder Fenbutatin-Oxid.

Die erfindungsgemäße Verbindung kann in eine übliche Formulierung für insektizide Verbindungen gebracht werden, beispielsweise als Lösung, wäßrige Dispersion oder Emulsion, emulgierbares Konzentrat, dispergierbares Pulver, Staub oder Granulat. Sie kann daher in einer geeigneten Form vorliegen für die direkte Anwendung als Insektizid oder als Konzentrat,

das vor Anwendung noch mit Wasser oder einem anderen Verdünnungsmittel verdünnt werden muß.

Als Dispersion wird die erfindungsgemäße Verbindung in wäßrigem Medium dispergiert. Oft ist es zweckmäßig, den Anwender mit einem Konzentrat zu beliefern, das bei Verdünnung mit Wasser eine Dispersion mit der gewünschten Konzentration bildet und dann beispielsweise in einer der folgenden Formen eingesetzt werden kann. Es kann eine dispergierbare Lösung sein mit einer erfindungsgemäßen Verbindung, gelöst in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel unter Zusatz eines Dispergiermittels, oder ein dispergierbares Pulver, das eine erfindungsgemäße Verbindung und ein Dispergiermittel enthält. Eine weitere Alternative ist eine erfindungsgemäße Verbindung in Form eines fein gemahlene Pulvers in Verbindung mit einem Dispergiermittel, das nach intensivem Mischen mit Wasser eine Paste oder eine Creme bildet, die gewünschtenfalls einer Öl-in-Wasser-Emulsion hinzugesetzt werden kann, um zu einer Dispersion des aktiven Bestandteils in einer wäßrigen Ölemulsion zu kommen.

Eine Emulsion enthält eine erfindungsgemäße Verbindung gelöst in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, die mit Wasser in Gegenwart eines Emulgiermittels in eine Emulsion überführt wird. Eine Emulsion gewünschter Konzentration kann aus einem Stamm-Emulsionskonzentrat hergestellt werden, das eine erfindungsgemäße Verbindung in Verbindung mit einem Emulgator, Wasser und einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel enthält. Der Verbraucher kann auch ein emulgierbares Konzentrat erhalten, das eine Lösung einer erfindungsgemäßen Verbindung in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel und einen Emulgator enthält.

Ein staubförmiges Pulver besteht aus einer erfindungsgemäßen Verbindung, die innig vermischt und fein vermahlen wird mit

einem festen, pulverförmigen Verdünnungsmittel, zum Beispiel Kaolin.

Festes Granulat enthält eine erfindungsgemäße Verbindung mit ähnlichen Verdünnungsmitteln wie sie bei staubförmigen Pulvern eingesetzt werden, und das Gemisch wird mittels bekannter Verfahren granuliert. Alternativ dazu kann der aktive Bestandteil auch an einem vorgeformten Granulat-Verdünnungsmittel wie Fuller-Erde, Attapulgit oder Kalziumkarbonatgrieß absorbiert oder adsorbiert werden.

Die Konzentration des aktiven Bestandteils (wenn es als einzelne aktive Komponente eingesetzt wird) in einer Zusammensetzung zur direkten Anwendung auf das Erntegut durch bekannte Verfahren liegt vorzugsweise im Bereich von 0,001 bis 10 Gew.-% der Zusammensetzung, insbesondere 0,005 bis 5 Gew.-%, wobei im Falle von Aerosol-Sprays höher konzentrierte Zusammensetzungen (bis zu 20 %) wünschenswert sein können. Als konzentrierte Primärzusammensetzung kann die Konzentration der aktiven Bestandteile stark variiert werden und kann zwischen 5 und 95 Gew. - % der Zusammensetzung liegen-

Wie bereits beschrieben, weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine ausgezeichnete Wirksamkeit als Insektizide auf. Deshalb sind auch Verfahren zur Bekämpfung von Insekten Gegenstand der Erfindung, also das Aufbringen einer Verbindung der Formel I auf das Insekt oder den Aufenthaltsort der Insekten. Die erfindungsgemäße Verbindung kann entweder allein oder vorzugsweise als Zusammensetzung eingesetzt werden.

Einige der Insekten, z.B. die der Ordnung Lepidoptere und Coleoptera, gegen die die erfindungsgemäßen Verbindungen wirksam sind, beeinträchtigen das pflanzliche Leben, und eine bevorzugte Methode zum Schutz dieser Pflanzen vor Angriffen der Insekten ist daher das Aufbringen von Verbindungen der Formel I auf den Standort der Pflanzen.

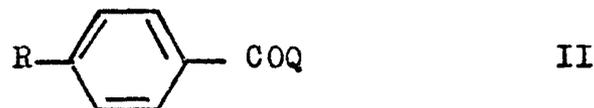
So greifen beispielsweise *Plutella xylostella* und *Pieris brassicae* Gemüsepflanzen wie Kohl an und Blattwürmer sind in Baumwolle weit verbreitete Schädlinge.

Eine oft bevorzugte Methode zur Behandlung befallener Pflanzen ist beispielsweise direktes Besprühen oder Bestäuben, jedoch kann die aktive Verbindung auch als Granulat auf den Boden, auf dem die Pflanzen wachsen, aufgebracht werden oder als Wurzelbrühe. In solchen Fällen wird die aktive Verbindung durch die Wurzeln der Pflanzen aufgenommen und verleiht Schutz gegen die Insekten. Die Menge der aktiven Verbindung kann je nach den einzelnen Bedingungen stark variiert werden, wobei üblicherweise der Betrag im Bereich von 0,01 bis 20 kg/ha, insbesondere 0,1 bis 10 kg/ha liegt.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Schutz von Tieren vor dem Befall durch Schädlinge. Das Verfahren besteht darin, das Tier mit einer Verbindung der Formel I zu behandeln. Parasiten üben auf Tiere, wie z.B. Haustiere einen (schädlichen) Reiz aus, der durch äußere Anwendung einer Verbindung der Formel I gesteuert werden kann. Eine direkte Applikation auf das Tier ist möglich, aber auch in deren Ställen kann ein Einsatz erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können durch eine Reihe verschiedener Verfahren hergestellt werden.

1. Durch Umsetzen einer Verbindung der Formel II



mit einer Verbindung der Formel $\text{NH}_2\text{R}^2\text{R}^4$. Wenn R^2 und R^4 beide Wasserstoff sind, kann das Produkt acyliert werden mit

- a) einem Acylhalogenid oder Säureanhydrid, wenn R^2 oder R^4 eine Acylgruppe darstellen, mit
- b) einem Chloroformiat oder Chlorothioformiat, wenn R^2 oder R^4 eine Estergruppe darstellen, mit
- c) einem Isocyanat, wenn R^2 oder R^4 eine Carbamoylgruppe sind, mit
- d) einem Sulfonylhalogenid, wenn R^2 oder R^4 eine Alkylgruppe oder Arylsulfonylgruppe sind, mit
- e) einem Formimidat, wenn R^2 oder R^4 eine Aryliminomethyl-Verbindung darstellt oder mit
- f) wenn R^2 und R^4 zusammen die Gruppe $=CR^5R^6$ bilden, mit (i) einer Verbindung der Formel $O=CR^5R^6$, wenn R^5 und R^6 beide nicht Alkoxy sind, oder (ii) einer Verbindung der Formel $(R^5)_3R^6C$, wenn zumindest R^5 Alkoxy ist oder eine Verbindung der Formel $R^5R^6C(O\text{-alkyl})_2$, wenn entweder R^5 oder R^6 substituiertes Amino darstellen.

Verbindungen, in denen entweder R^5 oder R^6 Alkoxy ist können mit einem substituierten Amin umgesetzt werden, um zu einer Verbindung zu gelangen, in der entweder R^5 oder R^6 eine substituierte Aminogruppe ist.

Es soll in dieser Beschreibung der Begriff "Acylierungsmittel" so verstanden werden, daß er alle Arten dieses Reagens umfaßt.

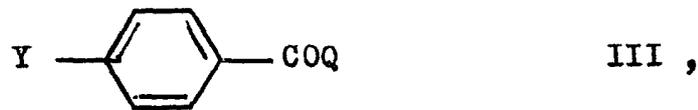
Die Reaktion mit dem Hydrazin oder Hydrazinderivat wird üblicherweise bei einer Temperatur von 50 bis 100° C in Gegenwart von Essigsäure oder einem Salz einer organischen Base und einer starken Säure, z.B. Pyridinchlorid durchgeführt.

Die Acylierungsreaktion wird vorzugsweise in Gegenwart einer inerten organischen Flüssigkeit als Reaktionsmedium durchgeführt, das auch vorzugsweise ein Lösungsmittel für die Reaktionsteilnehmer ist. Die Reaktion erfolgt bei Temperaturen von 0 bis 100° C. Vorteilhafterweise wird die Reaktion in Gegenwart eines geeigneten Säurebinders, beispielsweise

- 15 -

eines tertiären ^{Alkyl}amins, Pyridins oder eines Alkalimetallcarbonates durchgeführt. Wenn das Acylierungsmittel ein Halogenid^s ist, so ist dies vorzugsweise Chlor.

Einige der Verbindungen der Formel II sind neu und können durch Umsetzen einer Verbindung der Formel III

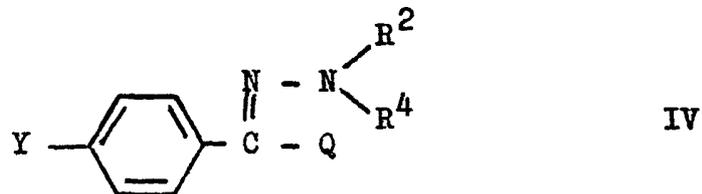


worin Y, OH, SH oder NH₂ ist, wenn R eine Oxy-, Thio- oder substituierte Aminogruppe ist, mit einer Verbindung der Formel R^eX, worin R^e = R ist, ohne die Oxy-, Thio- oder Aminogruppe, und X Halogen ist oder, wenn R die Gruppe R^bCOO ist, X auch Hydroxy sein kann.

Dieser Schritt wird vorzugsweise in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels und eines säurebindenden Mittels durchgeführt.

Wenn R die Gruppe R^dSO₂ ist, kann Y SO₂Cl sein und die Verbindung III mit R^dH umgesetzt werden, um zu der Verbindung II zu gelangen.

2. Durch Umsetzen einer Verbindung der Formel IV



worin R² und R⁴ beide nicht Wasserstoff sind, mit einer Verbindung der Formel R^eX, worin Y, R^e und X die oben genannte Bedeutung haben. Die Reaktion wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 0 bis 100° C durchgeführt, im allgemeinen

in Gegenwart eines Säurebinders.

Die Verbindungen der Formel IV können ihrerseits hergestellt werden durch Reaktion eines entsprechenden Hydrazinderivats der Formel $\text{NH}_2\text{NR}^2\text{R}^4$ mit einer Verbindung der Formel III, vorzugsweise in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels und vorteilhaft zusammen mit Essigsäure oder einem Salz einer organischen Base und einer starken Säure, z.B. Pyridinchlorid.

In einigen Fällen kann eine erfindungsgemäße Verbindung mit Hilfe eines geeigneten Analogverfahrens in eine zweite erfindungsgemäße Verbindung umgewandelt werden. So können beispielsweise Verbindungen, in denen entweder R^5 oder R^6 Alkoxy ist, mit einer Aminogruppe umgesetzt werden, um die Alkoxygruppe in eine substituierte Aminogruppe umzuwandeln.

Nach dem jetzigen Erkenntnisstand ergeben die meisten der o.g. Reaktionen ein Produkt, das aus einem Gemisch von E- und Z-Isomeren besteht.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I umfassen beide dieser Isomeren. In allen Fällen können die Isomerenpaare durch übliche Methoden getrennt werden, beispielsweise durch Chromatografie oder fraktionierte Umkristallisation. Da jedoch die Isomerengemische sehr wertvolle insektizide Eigenschaften aufweisen, wird es im allgemeinen nicht notwendig sein, die Isomeren zu trennen. Die Wirksamkeit der Isomeren von irgendeiner Verbindung kann unterschiedlich sein und in einigen Fällen kann die Aktivität eines Isomeren geringfügig sein. Daher bilden reine Isomeren ohne insektizide Wirksamkeit keinen Teil der vorliegenden Erfindung.

Insbesondere bei der Bekämpfung tierischer Schädlinge können die Produkte in eine geeignete Formulierung zur Freigabe eingearbeitet werden. Die Verbindungen können daher in ein geeignetes Polymer eingearbeitet werden, das an dem Tier in Form eines Ohrschildchens, Kragens, Halsbandes usw.

angebracht wird, oder es kann als Pille oder Kapsel eingesetzt werden.

Gewünschtenfalls können die Tiere auch durch Injektion, orale Verabreichung oder Übergießen behandelt werden.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird an Hand der folgenden Beispiele erläutert. Die Struktur der Verbindungen wurde durch Elementaranalyse und andere geeignete analytische Methoden bestätigt.

Beispiel 1 bis 42

In einer Friedel-Crafts-Reaktion wird Phenol mit p-Chlorbenzoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid umgesetzt, um zu 4-Chlor-4'-hydroxybenzophenon, Schmelzpunkt 179-181°C, zu gelangen (A). Zu einer Lösung von 5 g dieser Verbindung in 6 ml Pyridin wurden 2,5 g Methansulfonylchlorid bei Zimmertemperatur gegeben. Die Reaktionsteilnehmer wurden auf einem Dampfbad 1 1/2 Stunden erhitzt, und das flüssige Reaktionsprodukt wurde in verdünnte Salzsäure gegossen, um einen Feststoff zu erhalten, der abfiltriert und luftgetrocknet wurde. Dieser Feststoff wurde umkristallisiert aus industriellem Brennspritus, und man erhielt 4-Chlor-4'-methylsulfonyloxybenzophenon, Schmelzpunkt 120-122°C (B). Zu einer Lösung von 9,35 g dieser Verbindung in 200 ml Ethanol wurden 8 ml Hydrazinhydrat und anschließend 1,5 ml Eisessig gegeben. Die Mischung wurde unter Rückfluß 17 Stunden gerührt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck verdampft, wobei man ein Öl erhielt, das mit Chloroform extrahiert wurde. Der Extrakt wurde mit Wasser, wässrigem Natriumhydroxid und Wasser gewaschen, getrocknet über Magnesiumsulfat und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck bis zum Erhalt eines Öles eingedampft. Nach Kristallisation erhielt man 4-Chlor-4'-methylsulfonyloxybenzophenon-hydrazon, Schmelzpunkt 70-110°C (C). 5 g dieser Verbindung wurden mit 25 ml Aceton 24 Stunden

am Rückfluß gehalten. Das Gemisch wurde dann unter vermindertem Druck eingedampft, wobei man 4-Chlor-4'-methylsulfonyl-oxy-~~l~~-benzophenon-isopropylidenhydrazon erhielt, Schmelzpunkt 148 - 149° C.

In ähnlicher Weise erhielt man unter Einsatz entsprechender Ausgangsverbindungen, Ketone oder Aldehyde die Verbindungen, die in Tabelle 1 aufgeführt sind. Im Beispiel 43 wurde (C) mit 3-Amino-crotonnitril in Essigsäure umgesetzt.

Beispiele 44 bis 57 A

0,05 Pyridinchlorid wurde zu 20 g einer Lösung (C) aus Beispiel 1 in 50 m Triethylorthoformiat gegeben und das Gemisch auf dem Dampfbad 8 Stunden erhitzt. Der gebildete Ethanol wurde ständig abdestilliert. Das Gemisch wurde mit Aktivkohle behandelt, filtriert und unter vermindertem Druck eingedampft, bis man ein Öl erhielt, das sich nach Verreiben mit Ethanol verfestigte. Das aus Ethanol umkristallisierte Produkt ergab N-(4-Chlorphenyl-4-methylsulfonyl-oxyphenyl-methylen) formhydrazonat mit einem Schmelzpunkt von 104-107°C. In ähnlicher Weise wurde das entsprechende Zwischenprodukt C mit verschiedenen Estern oder Acetalen umgesetzt, wobei man die Produkte der Tabelle II erhielt.

Beispiele 57 B und 57 C

Eine Lösung von 10 g des Produkts nach Beispiel 47 in 25 ml n-Butylamin wurde 24 Stunden am Rückfluß gehalten. Nach Aktivkohlebehandlung wurde das überschüssige n-Butylamin abdestilliert und das Produkt im Vakuum gehalten. Man erhielt N"-Butyl-N-(4'-chlorphenyl-4-methylsulfonyl-oxyphenylmethylen)-propioamidrazon als klare, ölige Flüssigkeit. In ähnlicher Weise, anstelle von n-Butylamin wurde Cyclopropylamin eingesetzt und im verschlossenen Rohr gearbeitet, erhielt man

N-(4'-Chlorphenyl-4-methylsulfonyl-oxyphenylmethylen-N"-cyclopropylpropioamidrazon als Öl.

Beispiele 57 D - 59

Eine Lösung von 0,05 ml konz. H_2SO_4 in 5ml Trimethylorthoformiat wurde zu einer Lösung von 10 g des Zwischenproduktes C aus Beispiel 5 in 50 ml Trimethylorthoformiat gegeben und das Gemisch 10 Stunden im Dampfbad erhitzt. Das gebildete Methanol wurde ständig abdestilliert und das Gemisch dann 3 Stunden am Sieden gehalten, wobei weiteres Methanol über eine Kolonne abdestillierte. Anschließend wurde überschüssiges Trimethylorthoformiat abdestilliert, der Rest mit Leichtbenzin (Siedepunkt $60-80^\circ C$) extrahiert und in üblicher Weise aufgearbeitet. Man erhielt Methyl-N-(4-chlorphenyl-4-trifluormethylsulfonylmethylen)-formhydrazonat als Öl.

In ähnlicher Weise wie in Beispiel 44 aber ohne das Pyridin-Hydrochlorid erhielt man aus Methyl-N-2,4-dimethylphenylformimidat das 4-Chlor-4'-methylsulfonyloxy-benzophenon-2,4-dimethylphenyliminomethylhydrazon als einen glasigen Feststoff (Beispiel 58) und aus ~~N-4-chlor-2-methylformimidat~~ ^{N-4-chlor-2-methylformimidat} ~~erhielt man~~ ^{erhielt man} Ethyl-N-4-Chlor-4'-methylsulfonyloxybenzophenon-4-chlor-2-methylphenyliminomethylhydrazon, Schmelzpunkt 60 bis $> 100^\circ C$ (Beispiel 59).

Beispiele 60 bis 65

In ähnlicher Weise wie in Beispiel 1 wurden die verschiedenen 4-substituierten 4'-Hydroxybenzophenone (Zwischenprodukte A) hergestellt und in die entsprechenden 4'-Methylsulfonyl-benzophenone (Zwischenprodukte B) umgewandelt. 6 g dieser Produkte wurden dann am Rückfluß mit 4,3 g Ethylcarbazat in 86 ml Ethanol 24 Stunden gekocht. Die Gemische wurden dann unter vermindertem Druck eingedampft und in Dichlormethan gelöst. Diese Lösungen wurden mit Wasser, wäßriger NaOH-Lösung,

- 20 -

Wasser und verdünnter HCl gewaschen und unter vermindertem Druck eingedampft, um zu den Produkten der Tabelle III zu gelangen.

Beispiele 66 bis 68

4-Amino-4'-chlorbenzophenon wurden unter Rückfluß mit einem Gemisch von 15 ml Pyridin und 10 g Methansulfonylchlorid 30 Minuten gehalten. Das Gemisch wurde dann in eine Mischung von Eis/Salzsäure gegossen und abfiltriert. Man erhielt 4-Chlor-4'-methylsulfonylaminobenzophenon, Schmelzpunkt 198 - 200° C. Ein Gemisch von 2,4 g dieser Verbindung, 2 g Ethylcarbazat und eine Spur Pyridinhydrochlorid in 50 ml Ethanol wurde 24 Stunden am Rückfluß gekocht. Das Gemisch wurde dann auf 0° C abgekühlt und filtriert. Man erhielt 4-Chlor-4'-methylsulfonylaminobenzophenon-ethoxycarbonylhydrazon, Schmelzpunkt 198-200° C.

In ähnlicher Weise wurde auch 4-Chlor-4'-phenylsulfonylaminobenzophenon (Schmelzpunkt 183-184° C) hergestellt, das zu 4-Chlor-4'-phenylsulfonylaminobenzophenonethylcarbonylhydrazon (Schmelzpunkt 238-240° C) umgesetzt wurde (Beispiel 67). 4-Chlor-4'-ethoxycarbonylaminobenzophenon (Schmelzpunkt 171-172° C), hergestellt aus Ethylchlorformiat, wurde zu 4-Chlor-4'-ethoxycarbonylaminobenzophenon-ethoxycarbonylhydrazon (Schmelzpunkt 228-229° C) umgesetzt (Beispiel 68).

Beispiele 69 bis 73

Ein Gemisch von 7,8 g 4-Hydroxyacetophenon, 5,5 g Methylcarbazat, 100 ml Ethanol und 1,5 ml Eisessig wurde 24 Stunden am Rückfluß gehalten. Das Gemisch wurde dann gekühlt, filtriert und das Produkt getrocknet. Man erhielt 4-Hydroxyacetophenon-

methoxycarbonylhydrazon, Schmelzpunkt 209-212° C (Zwischenprodukt 'F'). Eine Lösung von 8,58 g Trifluormethansulfonylchlorid in 20 ml Tetrahydrofuran wurde tropfenweise unter Rühren zu einer Lösung von 9,62 g der Verbindung F in 11,5 ml Triethylamin gegeben und abgekühlt auf 0° C über 25 Minuten. Das Gemisch wurde über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt, in Wasser gegossen, abfiltriert und das Produkt aus Brennspritus umkristallisiert. Man erhielt 4-Trifluormethylsulfonyloxyacetophenon-methoxycarbonylhydrazon, Schmelzpunkt 135-137° C.

In ähnlicher Weise wurden ausgehend vom entsprechenden 4-Hydroxyacetophenon oder 4-Hydroxybenzaldehyd Zwischenprodukte vom Typ F unter Verwendung von Ethylcarbazat anstelle von Methylcarbazat hergestellt, um daraus zu den entsprechenden 4-Trifluormethylsulfonylverbindungen gemäß Tabelle 4 zu gelangen.

Beispiele 74 bis 77

Eine Lösung von 92,8 g der Verbindung A aus Beispiel 1, 100 g Ethylcarbazat und 100 ml Eisessig in 1 Liter Ethanol wurde unter Rückfluß und Rühren 48 Stunden erhitzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhielt man eine Aufschlammung, aus der der Feststoff durch Filtration von der Flüssigkeit abgetrennt wurde. Dieser Feststoff wurde dann mit etwas kaltem Brennspritus gewaschen und im Vakuum bei 50° C getrocknet. Die Flüssigkeit wurde nochmals unter vermindertem Druck eingedampft, das erhaltene Öl mit Chloroform extrahiert und der Extrakt mit wäßrigem Na₂CO₃ und dann mit Wasser gewaschen. Der Extrakt wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft, um zu einer zweiten Feststoffmenge zu gelangen.

- 22 -

Die beiden Feststoffmengen wurden gemeinsam aus Brenns-
spiritus umkristallisiert und man erhielt 4-Chlor-4'-
hydroxybenzophenon-ethoxycarbonylhydrazon, Schmelzpunkt
185-187° C (E). Zu einer Lösung von 19,2 g E in 150 ml
trockenem Pyridin, die auf 0° C abgekühlt war, wurden
10g gekühltes Sulfurylchloridfluorid über 30 Minuten ge-
ben. Das Gemisch wurde bei 0° C 3 Stunden lang gerührt und
dann eine Stunde lang bei 40° C. Das Gemisch wurde in eine
Mischung von Eis und verdünnter Salzsäure gegossen und dann
mit Ether extrahiert. Der Extrakt wurde getrocknet und
bis zur Trockne eingedampft. Man erhielt ein glasähnliches
Produkt, das auf einer Al₂O₃-Säule gereinigt wurde. Das er-
haltene 4'-Chlor-4'-fluorsulfonyloxybenzophenon-ethoxycarbonyl-
hydrazon war ein Glas, dessen Struktur durch Massenspektrosko-
pebestätigt wurde.

In ähnlicher Weise erhielt man, ausgehend von E und unter Ver-
wendung des entsprechenden Chlorids 4-Chlor-4'-(4-nitrophenyl-
sulfonyloxy)benzophenon-ethoxycarbonylhydrazon, Schmelzpunkt
141-147° C (Beispiel 75); 4-Chlor-4'-[3,5-di(trifluormethyl)
phenylsulfonyloxy]benzophenon-ethoxycarbonylhydrazon,
Schmelzpunkt 134-138° C (Beispiel 76); und 4-Chlor-4'-(2,2,2-
trifluorethoxycarbonyloxy)benzophenon-ethoxycarbonylhydrazon,
Schmelzpunkt 115-117° C (Beispiel 77).

Bei Beispiel 75 wurde Pyridin durch ein Gemisch von Triethyl-
amin und Tetrahydrofuran ersetzt und das Gemisch durch Um-
kristallisation der eingedampften Reaktionsmischung aus
n-Butanol erhalten. Bei Beispiel 76 wurde Pyridin durch ein
Gemisch von Triethylamin und 4-Dimethylaminopyridin ersetzt
und das Produkt durch Umkristallisation der eingedampften
Reaktionsmasse aus Isopropanol erhalten.

Beispiele 78 bis 93

In ähnlicher Weise wie in Beispiel 1 wurden das Zwischenprodukt A

oder entsprechende 4'-substituierte-4-Hydroxybenzophenone mit verschiedenen Chlorverbindungen zu Zwischenverbindungen des Typs B ähnlich wie in Beispiel 1 umgesetzt. Diese wurden dann mit Hydrazin oder Hydrazinderivaten ähnlich wie in Beispiel 60 umgesetzt, um zu den Verbindungen in Tabelle 5 zu gelangen. Die eingesetzten Hydrazinderivate waren folgende: Ethylcarbazat - Beispiele 78, 80, 81, 82, 86, 87, 88, 91 und 92

Hydrazinhydrat - Beispiele 79, 83, 84 und 93

2,2,2-Trichlorethylcarbazat - Beispiel 85

3-Amino-2-oxazolidin - Beispiel 89

4-Methylthiazol-2-yl-hydrazin - Beispiel 90

Als Chlorverbindungen wurden die folgenden eingesetzt:

p-Chlorphenyl-chlorsulfat - Beispiele 78 und 79

N-Methylsulfamoylchlorid - Beispiel 80

N-Ethylsulfamoylchlorid - Beispiel 81

1,1-Difluor-1,2,2-trichlorethan - Beispiele 82, 83, 86, 89, 91, 92

Chlordifluormethan - Beispiele 84, 85, 93

Methansulfonylchlorid - Beispiel 90

In den Beispielen 87 und 88 wurde das Zwischenprodukt B durch eine Friedel-Crafts-Reaktion zwischen 4-Chlor-benzoylchlorid und dem entsprechenden Alkylthiobenzol zu dem Benzophenon, gefolgt von einer Oxidation mit Wasserstoffperoxid, hergestellt.

In den Beispielen 91 bis 93 wurde das 4'-Hydroxybenzophenon in sein Natriumderivat durch Umsetzung mit -NaOH vor der Behandlung mit der Chlorverbindung umgewandelt.

Beispiel 94

In ähnlicher Weise wie in Beispiel 78 wurde 4-Hydroxyacetophenon in 4-(2,2-Dichlor-1,1-difluorethoxy)acetophenon umgewandelt,

das man als Flüssigkeit erhielt. Eine Behandlung mit Ethylcarbazat führte zu dem entsprechenden Ethoxycarbonylhydrazon, Schmelzpunkt 166-168° C.

Beispiel 95

3,78 g Methansulfonylchlorid in 15 ml trockenem Ether wurde tropfenweise über 30 Minuten zu 9,75 g des Zwischenproduktes C aus Beispiel 1 in 20 ml trockenem Pyridin gegeben. Das Gemisch wurde unter -5° C gehalten und bei dieser Temperatur weitere 30 Minuten gerührt, Dann wurde es über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt, in Wasser gegossen und mit Chloroform extrahiert. Der Extrakt wurde mit 5N HCl und Wasser gewaschen, getrocknet und unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingedampft. Das Produkt wurde aus Brennspritus umkristallisiert, und man erhielt 4-Chlor-4'-methylsulfonyloxy-benzophenon-methylsulfonylhydrazon, Schmelzpunkt 160-165°C.

In ähnlicher Weise, ausgehend von dem entsprechenden Hydrazon und unter Verwendung des entsprechenden Sulfonylchlorids erhielt man die in Tabelle 6 aufgeführten Verbindungen.

Beispiele 107 bis 109

Zu 6,1 g des Produktes von Beispiel 83 in 20 ml Pyridin wurde tropfenweise unter Rühren eine Lösung von 2,47 g Benzoylchlorid in 15 ml Ether gegeben und das Rühren über Nacht fortgesetzt. Nach der Zugabe von Wasser wurde das Gemisch nach üblicher Weise aufgearbeitet, und man erhielt 4-Chlor-4'-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-benzophenon-benzoylhydrazon, Schmelzpunkt 121 - 122° C.

In ähnlicher Weise, jedoch unter Verwendung von 2,2,2-Trichloräthylchloroformiat anstelle von Benzoylchlorid erhielt man 4-Chlor-4'-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-benzophenon-2,2,2-trichloräthoxycarbonylhydrazon, Schmelzpunkt 97-103°C

(Beispiel 108).

In ähnlicher Weise ergaben das Produkt von Beispiel 93 und Butyrylschlorid 4-Chlor-4'-difluormethoxybenzophenon-butyrylhydrazon, Schmelzpunkt 114-125°C (Beispiel 109).

Beispiel 110

Ein Gemisch von 10 g des Produktes von Beispiel 47 und 1,32 g NH_4Cl in 150 ml Methanol wurde 20 Stunden am Rückfluß gehalten. Das Gemisch wurde abgekühlt und filtriert und der Niederschlag aus Ethanol umkristallisiert. Man erhielt 1,7-Di(4-chlorphenyl)-4-ethyl-1,7-di(4-methylsulfonyloxyphenyl)-2,3,5,6-tetraazahepta-1,3,6-trien, Schmelzpunkt 184-185° C.

Beispiel 111

Eine Lösung des Zwischenproduktes B von Beispiel 1 in Ethanol wurde mit einem Gemisch von Hydrazinhydrat und Eisessig am Rückfluß gekocht und in üblicher Weise aufgearbeitet. Man erhielt 4-Chlor-4'-methylsulfonyloxy-benzophenonhydrazon. Dieses wurde dann durch Reaktion mit Acetylchlorid in Gegenwart von Pyridin zu dem entsprechenden Ethoxycarbonylhydrazon umgewandelt. Das Produkt wurde durch Hochdruck-Flüssigchromatografie in seine geometrischen Isomeren aufgetrennt. 2,3 g des E-Isomeren in trockenem Ether wurden 100 Stunden mit einem Gemisch von 1,21 g Allylbromid und 0,48 g 50 %iger NaOH am Rückfluß gekocht. Ether wurde hinzugegeben und das Gemisch abfiltriert und eingedampft. Der Rest wurde mit Leichtbenzin (S.p. 62 - 68° C) extrahiert und eingedampft. Man erhielt (E)-4-Chlor-4'-methylsulfonyloxybenzophenon-N-allyl-N-ethoxycarbonylhydrazon als ein Öl.

Beispiele 112 - 113

Ein Gemisch von 5 g der Verbindung E aus Beispiel 74, 4,3 g Kaliumcarbonat und 4,5 ml Diethylchlorphosphat in 50 ml Aceton

- 26 -

wurde 24 Stunden am Rückfluß gekocht, dann in 150 ml Wasser gegossen und mit Dichlormethan extrahiert. Der Extrakt wurde getrocknet, bis zur Trockne eingedampft und der Rest unter vermindertem Druck destilliert. Man erhielt 4-Chlor-4'-(diethoxyphosphinyloxy)benzophenon-ethoxycarbonylhydrazon als ein Öl.

In ähnlicher Weise erhielt man mit Diethylchlormonothiophosphat das 4-Chlor-4'-(diethoxyphosphinothioxyloxy)-benzophenon-ethoxycarbonylhydrazon, Schmelzpunkt 106-106,5°C.

Beispiel 114

2,9 g N-(2,4-Dimethylphenyl)-N-methylformamidin wurden zu einer warmen Lösung von 6,7 g des Produktes von Beispiel 44 in 30 ml Isopropanol gegeben. Das Gemisch wurde 15 Minuten auf dem Dampfbad erhitzt und dann im Vakuum eingedampft. Das restliche Öl wurde auf dem Dampfbad weitere 24 Stunden erhitzt. Dann wurde Isopropanol hinzugesetzt und das Öl, das sich beim Abkühlen abschied, gesammelt und im Vakuum eingedampft. Man erhielt 4-Chlorphenyl-(4-methylsulfonyloxyphenyl)methylen-N-(2,4-dimethylphenyliminomethyl)-N-methylformamidhydrazon als glasähnlichen Feststoff.

Beispiel 115

10 g einer Lösung von C aus Beispiel 1 in 10 ml Pyridin wurden mit 4,9 ml Diethylchlorphosphat und einer Spur Dimethylaminopyridin vermischt, das Gemisch 24 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt, mit Dichlormethan extrahiert und der Extrakt dann bis zur Trockne eingeengt. Das verbliebene Öl wurde einer Dünnschichtchromatografie unterworfen, und man erhielt 4-Chlor-4'-methylsulfonyloxybenzophenondiethoxyphosphinylhydrazon, Schmelzpunkt 90-91°C.

Beispiel 116

3,9 ml Propionsäure und 5,6 ml Trifluoressigsäureanhydrid wurden zusammen 5 Minuten bei 60° C erwärmt. Dazu wurden portionsweise 9,56 g E aus Beispiel 74 gegeben und das Gemisch für 40 Minuten auf 60° C erwärmt und dann eine Stunde abkühlen gelassen. Dann wurde die Mischung in wäßriges NaHCO₃ gegossen und mit Chloroform extrahiert. Der Extrakt wurde mit wäßrigem NaHCO₃ und Wasser gewaschen, getrocknet und unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt. Der Rest wurde mit Leichtbenzin (^{Siede}Schmelzpunkt 62-68° C) verrieben zu einem Feststoff. Nach Umkristallisation aus Methylenchlorid/Leichtbenzin (^{Siede}Schmelzpunkt 40-60° C) erhielt man 4-Chlor-4'-propionyloxybenzophenon-ethoxy-carbonylhydrazon, Schmelzpunkt 120-146° C.

Beispiel 117

Die folgenden Arten von Zusammensetzungen wurden hergestellt:

<u>Wasser-dispergierbares Konzentrat</u>	<u>Gew./Vol. [%]</u>
Produkt von Beispiel 1	8
Sopraphor S 25 ¹⁾	3
Sopraphor S 70 ²⁾	2
N-Methylpyrrolidon	bis 100
 <u>Emulgierbares Konzentrat</u>	
Produkt von Beispiel 45	12,5
Atlox 4851 B ³⁾	1,5
Atlox 4855 B ³⁾	3,5
Esso 200 ⁴⁾	bis 100

Emulgierbares Konzentrat	Gew./Vol [%]
Produkt von Beispiel 49	30
Atlox 4851 B ³⁾	5
Atlox 4855 B ³⁾	5
Xylol	bis 100

Saatbeize

Produkt von Beispiel 49	10
Dowand DPM	bis 100

- 1) Ethoxyliertes Polyarylphenol
- 2) Kalziumalkylarylsulfonat
- 3) Gemisch von Kalziumdodecylbenzolsulfonat und einem Triglyceridethoxylat
- 4) Hochsiedendes aromatisches Lösungsmittel
- 5) Dipropylenglykolmethylether

Beispiel 118

In diesem Beispiel wird die Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen gegen Larven von *Plutella xylostella* demonstriert.

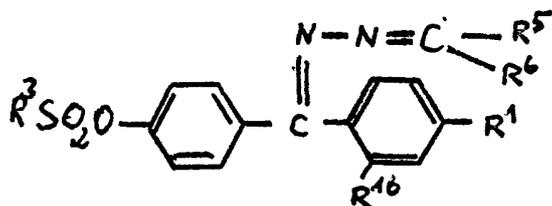
Zehn Larven wurden in einen kleinen Behälter plaziert, zusammen mit ca. 6,5 cm² Kohl, der in die Testlösung eingetaucht worden war und abgetrocknet war. Nach 24 Stunden wurde unbehandelter Kohl als Nährstoff hinzugegeben und nach weiteren 24 Stunden wurde die Mortalität der Larven festgestellt.

Zwei Wiederholungen wurden für jede Testverbindung und Testlösungen der verschiedenen eingesetzten Konzentrationen durchgeführt, so daß ein LD₅₀-Wert berechnet werden konnte.

- 29 -

Die Verbindungen der Beispiele 1-52, 56, 57 A, B und C, 58-82, 84-89, 90, 94-107 und 110-116 hatten eine LD₅₀ von weniger als 500ppm.

Tabelle 1



Bsp.Nr.	R ¹	R ¹⁶	R ³	R ⁵	R ⁶	Schmelzpunkt °C
2	Cl	H	Me	Me	Et	110,5-111,5
3	Cl	H	Me	H	Ph	135 - 137
4	Cl	H	Me	Me	CF ₃	103 - 105
5	Cl	H	CF ₃	Me	Me	Öl
6	Cl	H	Me	zusammen	-(CH ₂) ₅ -	106,5-115
7	Cl	Cl	Me	Me	Me	Öl
8	Br	H	Me	Me	Me	140 - 142
9	Cl	H	Me	zusammen	-(CH ₂) ₄ -	130 - 131
10	Cl	H	Me	zusammen	-(CH ₂) ₆ -	89 - 90
11	Cl	H	Me	zusammen	-CH=CH(CH ₂) ₃ -	165-175
12	Cl	H	Me	Me	CH ₂ COOEt	157 - 158
13	Cl	H	Me	Me	CH ₂ COOMe	139 - 140
14	Cl	H	Me	Me	Pr ⁱ	90 - 92
15	Cl	H	Me	zusammen	Me-CH-(CH ₂) ₄ - Bu ⁱ	112-115
16	Cl	H	Me	Me	Bu ⁱ	Öl
17	Cl	H	CF ₃	zusammen	-(CH ₂) ₆ -	105,5-106,5
18	Cl	H	Me	Me	-CH ₂ CH ₂ Ph	Öl
19	Cl	H	Me	zusammen	-CH ₂ CH-(CH ₂) ₃ - Me	Öl
20	Cl	H	Me	Me	-CH ₂ CH=CH ₂	Öl
21	Cl	H	Me	Me	-CH ₂ OPh	Öl
22	Cl	H	Me	zusammen	 CH ₂ -CH-CH(CH ₂) ₂ -	Öl
23	Cl	H	Me	Me	-CH ₂ F	111,5-112,5
24	Cl	H	CF ₃	zusammen	CH ₂ -CH(CH ₂) ₃ - Me	Öl

Forts. Tab. 1

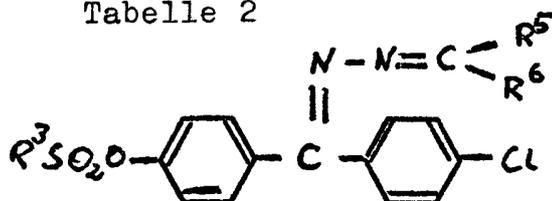
Esp.Nr.	R ¹	R ¹⁶	R ³	R ⁵	R ⁶	Schmelzpunkt °C
25	Cl	H	Me	Me	CH ₂ NMe ₂	Öl
26	Cl	H	Me	zusammen	-(CH ₂) ₂ CH -(CH ₂) ₂ Me	Öl
27	Cl	H	Me	zusammen	Me -CH ₂ CH(CH ₂) ₂ -	120-121
28	Cl	H	Me	zusammen	-(CH ₂) ₃ -	171-172
29	Cl	H	Me	Me	Bu ^t	72- 73
30	Cl	H	Me	Me		99 - 102
31	Cl	H	Me			158-160
32	Cl	H	CF ₃	Me		Öl
33	Cl	H	Me	Me	-CH ₂ Ph	Öl
34	Cl	H	Me	Me		88 - 98
35	Cl	H	Me	Me	Ph 	Öl
36	Cl	H	Me	Me	Me 	Öl
37	Cl	H	Me	Me		Öl
38	Cl	H	Me	H		114-115
39	Cl	H	CF ₃	Me		Öl
40	CF ₃	H	CF ₃	Me	Me	60 - 62
41	Cl	H	CF ₃	zusammen	-CH=CH(CH ₂) ₃ -	Öl
42	Cl	H	Me ₂ N	Me	Me	Öl
43	Cl	H	Me	Me	CH ₂ CN	134-135

Die Zwischenprodukte der Beispiele 5, 7, 8, 17, 24, 32, 39, 40, 41 und 42 hatten folgende Schmelzpunkte:

Forts. Tab.1

Bsp. Nr	Typ A	Typ B	Typ C
5, 17, 24, 32, 39 und 41	179-181	57-60	84-99
7	134-135	119-120	Öl
8	187,5-191	135-136,5	110-113
40	136-138	42-44	123-124,5
42	179-181	81,5-82,5	110-116,5

Tabelle 2

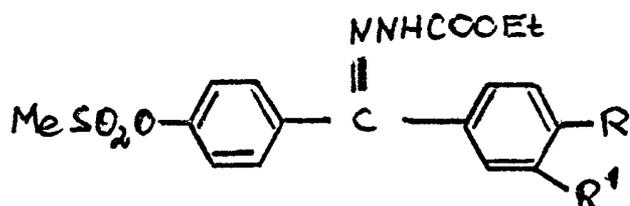


Bsp.Nr.	Ester oder Acetat	R ³	R ⁵	R ⁶	Schmelzpunkt °C
45	(EtO) ₃ OMe	Me	Me	OEt	109-112
46	(PrO) ₃ CH	Me	H	OPr	128-130
47	(EtO) ₃ CEt ¹	Me	Et	OEt	94-99
48	(MeO) ₃ CBu ¹	Me	Bu	OMe	94-95
49	(EtO) ₃ CH ²	CF ₃	H	OEt	58-69
50	(EtO) ₃ CEt ¹	CF ₃	Et	OEt	Öl
51	(Pr ⁱ O) ₃ CH ²	CF ₃	H	OPr ⁱ	Öl
52	(EtO) ₃ OMe	CF ₃	Me	OEt	Öl
53	(EtO) ₃ OMe	Me ₂ N	Me	OEt	105-105
54	(CH ₂ =CHCH ₂ O) ₃ CH	CF ₃	H	CH ₂ =CHCH ₂ O-	Öl
55	(PrO) ₃ CH	CF ₃	H	CPr	Öl
56	Me ₂ NCH(OEt) ₂ ¹	Me	H	NMe ₂	162-170
57	Me ₂ NCH(OEt) ₂ ¹	CF ₃	H	NMe ₂	133

¹ kein Pyridin-Hydrochlorid eingesetzt

² Essigsäure anstelle von Pyridin-Hydrochlorid

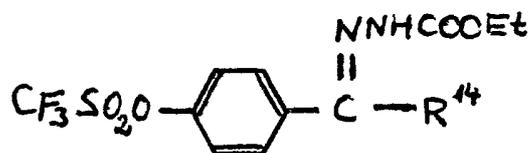
Tabelle 3



Bsp. Nr.	R	R ¹	Schmelzpunkt °C		
			des Produkts	des Zwischenprod.	
				A	B
60	-OPh	H	Harz	140	144-146
61	-CH=CH ₂	H	Harz	97-99	97-98
62	-CHPh	H	Harz	134,5-135,5	135,5-87
63	-Ph	H	Öl	176,5-180	139-140
64	-CN	H	105-107,5	180-184 ^x	119-120
65	-Cl	CN	155-156	120-121 ^x	120-121

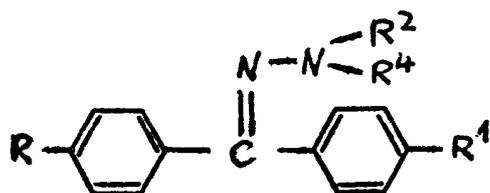
^x Hergestellt aus der entsprechenden Brom-Verbindung mit Kupfercyanid in Dimethylformamid und Extraktion mit Dichlormethan

Tabelle 4



Esp. Nr.	R ¹⁴	Schmelzpunkt °C	Schmelzpunkt des Zwischenprodukts F (°C)
70	Et	106 - 110	144 - 148
71	Me	131 - 133	177 - 179
72	H	124 - 127	214 - 218
73		91 - 93	162 - 164

Tabelle 5

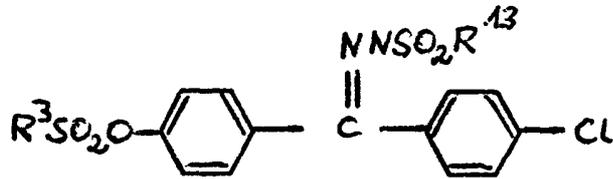


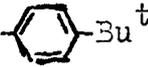
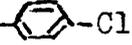
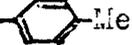
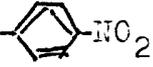
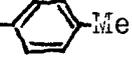
Esp.Nr.	R	R ¹	R ²	R ⁴	Schmelzpunkt °C	
					Endprod.	Z.prod. B
78		Cl	COOEt	H	100-116	101-102
79		Cl	H	H	87,5	101-102
80		Cl	COOEt	H	154-160	132-134
81		Cl	COOEt	H	180-170	112-114
82		Cl	COOEt	H	105-118	78,5-81
83		Cl	H	H	Öl	78,5-81
84		Cl	COOEt	H	89-91	85-86,5
85		Cl	CO ₂ CH ₂ CCl ₃	H	100-114	85-86,5
86		CF ₃	COOEt	H	96-136	74- 76
87		Cl	COOEt	H	155-162	134-135,5
88		Cl	COOEt	H	155-162	134-135,5
89		Cl	-COO(CH ₂) ₂	X	121-129	78,5-81
90		Cl		H	192-193	120-121
91		F	COOEt	H	117-132	55-57
92		MeO	COOEt	H	115-123	96-98
93		Cl	H	H	Öl	85-86,5

a) 131-149

b) 106-108

Tabelle 6



Esp. Nr.	R ³	R ¹³	Schmelzpunkt °C
96	Me	Ph	193-194,5
97	Me	Pr	140-143
98	Me		195-200,5
99	Me	-CH ₂ Cl	127-130
100 x)	CF ₃	Me	131-144
101	Me	Et	112-120
102 x)	CF ₃	Ph	135,5-138,5
103	Me		198-200
104	Me		176-177
105	Me		179-181
106 x)	CF ₃		108,5-115

x) Ausgangsmaterial war das Zwischenprodukt C von Beispiel 5

16. 12. 80

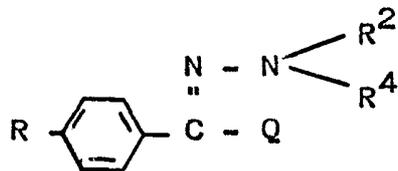
AP A 01 N/223 618

57 995 12

- 36 -

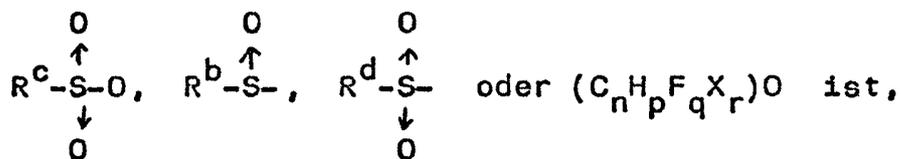
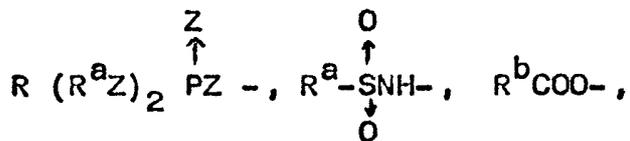
Erfindungsanspruch

1. Pestizide Zusammensetzung, gekennzeichnet dadurch, daß sie eine Verbindung der allgemeinen Formel I



enthält,

worin a)



gekennzeichnet dadurch, daß R^a gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aryl ist, R^b gegebenenfalls substituiertes Alkyl ist, R^c Fluor, p-Nitrophenyl, 3,5-Di-(trifluor-methyl)phenyl oder Aryloxy ist, R^d Monoalkylamino bedeutet, $n=1$ bis 3 bedeutet, p mindestens 1 bedeutet, q mindestens 1 ist, $R=0$ bis $2n-3$ ist, $p+q+r=2n-1$ ist, X Halogen, aber nicht Fluor bedeutet und Z Sauerstoff oder Schwefel ist;

R^2 und R^4 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, Alkyl, Azyl, eine Ester- oder Thioestergruppe,

16. 12. 80

AP A 01 N/223 618

57 995 12

- 37 -

gegebenenfalls substituiertes Carbamoyl, gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, N-substituiertes Iminoalkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Z Alkynyl, Heteroaryl, substituiertes Alkyl oder $(\text{R}^a\text{Z})_2\overset{\uparrow}{\text{PZ}}$ - sind, worin R^a und Z die vorstehend gegebenen Bedeutungen haben; oder R^2 und R^4 zusammen mit dem Stickstoff, an den sie gebunden sind, einen 5 bis 7gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome hat, oder R^2 und R^4 zusammen die Gruppe $=\text{CR}^5\text{R}^6$ bilden, worin R^5 und R^6 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Amino, gegebenenfalls substituiertes Alkenyloxy, Aryloxy oder Aryl sind, oder R^5 und R^6 zusammen mit dem Kohlenstoff, an den sie gebunden sind, einen Ring bilden, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome haben kann; und Q eine Phenylgruppe ist die gegebenenfalls durch eine oder mehrere Gruppen substituiert wird, die aus Halogen, Alkyl, Haloalkyl, Alkoxy, Aryloxy, Aryl, Aralkyl, Alkenyl oder Cyano selektiert werden oder Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl ist; oder b) $\text{R}^3\text{SO}_2\text{O}-$ ist, worin R^3 gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, N,N-Dialkylamino oder Phenyl ist, das gegebenenfalls durch Alkyl oder Halogen substituiert wird; und (i) R^2 oder R^4 gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, N-substituiertes Iminoalkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Alkynyl, substituiertes Alkyl, Heteroaryl oder $(\text{R}^a\text{Z})_2\overset{\uparrow}{\text{PZ}}$ ist, wobei R^a und Z die vorstehend gegebenen Bedeutungen haben und ansonsten die für eine einzelne Gruppe unter (a) oben gegebene Be-

16. 12. 80

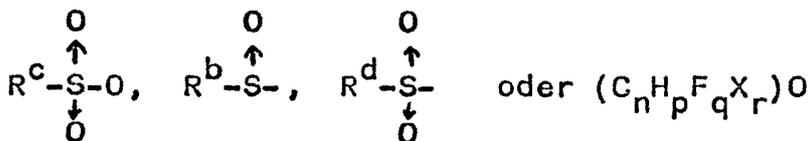
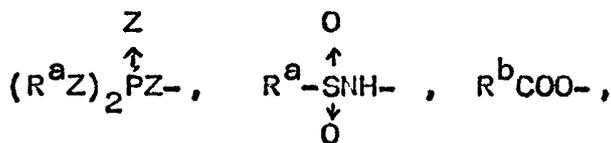
AP A 01 N/223 618

57 995 12

- 38 -

deutung gilt; oder R^2 und R^4 zusammen die Gruppe = CR^5R^6 bilden, worin R^5 und R^6 die unter (a) oben gegebenen Bedeutungen haben und Q wie in (a) oben definiert ist; oder (ii) R^2 und R^4 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, Alkyl, Acyl, eine Ester- oder Thioestergruppe, gegebenenfalls substituiertes Carbamoyl, gegebenenfalls substituiertes Thiocarbamoyl sind, oder R^2 und R^4 zusammen mit dem Stickstoff, an den sie gebunden sind, einen 5 bis 7gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome haben kann; und Q eine Phenylgruppe mit mindestens einem Substituenten ist, der aus Aryloxy, Aralkyl, Alkenyl und Cyano selektiert wird und mit gegebenenfalls einem oder mehreren Substituenten, die aus Halogen, Alkyl, Haloalkyl und Alkoxy selektiert werden; oder Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl ist, sowie ein inertes Verdünnungsmittel oder eine Trägersubstanz enthält.

2. Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß R die Bedeutung



oder $R^3 SO_2 O$ aufweist, worin R^a gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aryl ist, R^b gegebenenfalls substituiertes Alkyl ist, R^c Fluor, p-Nitrophenyl, 3,5-Di(trifluormethyl)

16. 12. 80

AP A 01 N/223 618

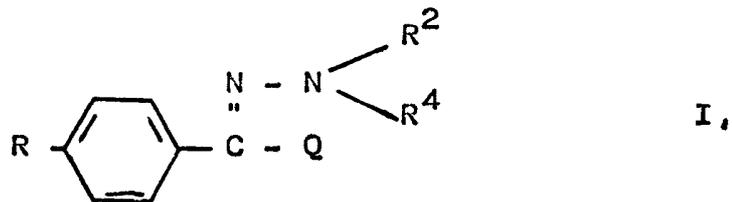
57 995 12

- 39 -

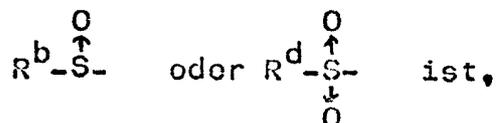
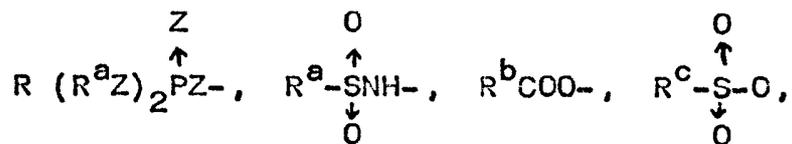
phenyl oder Aryloxy ist, R^d Monoalkylamino ist, $n=1$ bis 3 bedeutet, p mindestens 1 ist, q mindestens 1 ist, $r=0$ bis $2n - 3$ ist, $p + q + r = 2n - 1$ bedeutet, X Halogen, aber nicht Fluor bedeutet, R^3 gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, N,N -Dialkylamino oder Phenyl ist, das gegebenenfalls durch Alkyl oder Halogen substituiert wurde, Z Sauerstoff oder Schwefel bedeutet; und R^2 und R^4 zusammen die Gruppe $=CR^5R^6$ bilden, worin R^5 und R^6 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Amino, gegebenenfalls substituiertes Alkenyloxy, Aryloxy oder Aryl sind; oder R^5 und R^6 zusammen mit dem Kohlenstoff, an den sie gebunden sind, einen Ring bilden, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome haben kann; und Q eine Phenylgruppe ist, die gegebenenfalls durch eine oder mehrere Gruppen substituiert sein kann, die aus Halogen, Alkyl, Haloalkyl, Alkoxy, Aryloxy, Aryl, Alkyl, Alkenyl oder Cyano selektiert wird, oder Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl ist.

3. Zusammensetzung nach Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß Q 4-Halophenyl oder 4-Trifluormethylphenyl ist.
4. Zusammensetzung nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß Q 4-Chlorphenyl ist.
5. Zusammensetzung nach einem der Punkte 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß R die Gruppe R^3SO_2O bedeutet.

6. Zusammensetzung nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß R Methylsulfonyloxy oder Trifluoräthylsulfonyloxy ist.
7. Zusammensetzung nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß R Trifluormethylsulfonyloxy oder Methansulfonyloxy ist, Q 4-Chlorphenyl bedeutet und R^2 und R^4 die Gruppe = CR^5R^6 bilden, worin entweder R^5 oder R^6 Wasserstoff oder C_{1-4} Alkyl bedeuten und das entsprechend andere C_{1-4} Alkoxy ist.
8. Zusammensetzung nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß R Trifluormethylsulfonyloxy oder -methansulfonyloxy ist, Q 4-Chlorphenyl bedeutet und R^2 und R^4 die Gruppe = CR^5R^6 bilden, worin R^5 und R^6 gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cykloalkyl sind oder zusammen einen Ring bilden.
9. Zusammensetzung nach Punkt 1 gemäß der Formel I



worin a)



16. 12. 80

AP A 01 N/223 618

57 995 12

- 41 -

gekennzeichnet dadurch, daß R^a gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aryl ist, R^b gegebenenfalls substituiertes Alkyl bedeutet, R^c Fluor, p-Nitrophenyl, 3,5-Di(trifluormethyl)phenyl oder Aryloxy ist, R^d Monoalkylamino bedeutet und Z Sauerstoff oder Schwefel ist; R^2 und R^4 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, Alkyl, Acyl, eine Ester- oder Thioestergruppe, gegebenenfalls substituiertes Carbamoyl, gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, N-substituiertes Iminoalkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Alkynyl, substituiertes Alkyl oder

$(R^a Z)_2 \overset{Z}{\uparrow} PZ-$ sind, worin R^a und Z die vorstehend gegebenen Bedeutungen haben; oder R^2 und R^4 zusammen mit dem Stickstoff, an den sie gebunden sind, einen 5 bis 7gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome haben kann; oder R^2 und R^4 zusammen die Gruppe = $CR^5 R^6$ bilden, worin R^5 und R^6 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Amino, gegebenenfalls substituiertes Alkenyloxy, Aryloxy oder Aryl sind, oder R^5 und R^6 zusammen mit dem Kohlenstoff, an den sie gebunden sind, einen Ring bilden, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome haben kann; und Q eine Phenylgruppe ist, die gegebenenfalls durch eine oder mehrere Gruppen substituiert werden kann, die aus Wasserstoff, Alkyl, Haloalkyl, Alkoxy, Aryloxy, Aryl, Alkyl, Alenyl oder Cyano selektiert werden, oder Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl ist,
oder b) $R R^3 SO_2 O$ ist, worin R^3 gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, N,N-Dialkylamino oder Phenyl, gegeb-

nenfalls substituiert durch Alkyl oder Halogen; und (i) eines von R^2 und R^4 gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, N-substituiertes Iminoalkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Alkynyl, substituiertes Alkyl ist oder

$(R^aZ)_2 \overset{Z}{\uparrow} PZ$ ist, worin R^a und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und ansonsten die unter (a) oben für eine einzelne Gruppe gegebene Bedeutung gilt, oder R^2 und R^4 zusammen die Gruppe $=CR^5R^6$ bilden, worin R^5 und R^6 die unter (a) oben gegebene Bedeutung haben und Q so definiert ist wie in (a) oben; oder (ii) R^2 und R^4 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, Alkyl, Acyl, eine Ester- oder Thioestergruppe, gegebenenfalls substituiertes Carbamoyl, gegebenenfalls substituiertes Thiocarbamoyl sind, oder R^2 und R^4 zusammen mit dem Stickstoff, an den sie gebunden sind, einen 5 bis 7gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome haben kann, und Q eine Phenylgruppe ist, die mindestens einen Substituenten hat, der aus Aryloxy, Aralkyl, Alkenyl und Cyano selektiert wird und gegebenenfalls über einen oder mehrere Substituenten verfügt, die aus Wasserstoff, Alkyl, Haloalkyl und Alkoxy substituiert werden, oder Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl ist.

10. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, wie Insekten oder Akariden, gekennzeichnet dadurch, daß eine Verbindung nach einem der Punkte 1 bis 9 am Schädlingsort angewendet wird.
11. Verfahren nach Punkt 10, gekennzeichnet dadurch, daß der Ort des Schädlings eine Pflanze oder ein Tier ist.