(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. September 2001 (27.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/70692 A2

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C07D 213/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/03083

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. März 2001 (17.03.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 14 006.8 22. März 2000 (22.03.2000) DE
100 57 911.6 21. November 2000 (21.11.2000) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **AVENTIS CROPSCIENCE GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt (DE).

(71) Anmelder *(nur für US)*: **KORNUTA, Nataliya, Olexandrivna** (Erbin des verstorbenen Erfinders) [UA/UA]; O.Gonchara Str. 41a, App. 13, Kiev, 01034 (UA).

(72) Erfinder: **KORNUTA, Pavel, Petrovich** (verstorben).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **SHERMOLOVICH, Yuriy Grigorievich** [UA/UA]; Prospect 40-let Oktyabrya, 21, app. 69, Kiev, 03039 (UA). **DÖLLER, Uwe** [DE/DE]; Rembrandtring 24a, 63110 Rodgau (DE). **ORT, Oswald** [DE/DE]; Eppenhainer Strasse 14, 61479 Glashütten (DE). **SCHAPER, Wolfgang** [DE/DE]; Kapellenweg 5c, 86420 Diedorf (DE). **JANS, Daniela** [DE/DE]; Schöne Aussicht 11, 61348 Bad Homburg v. d. H. (DE). **SANFT, Ulrich** [DE/DE]; Am Vogelgesang 7g, 65817 Eppstein/Ts. (DE). **THÖNESSEN, Maria-Theresia** [DE/DE]; Frauenlobstrasse 10, 55262 Heidesheim (DE). **BECKMANN, Marion** [DE/DE]; Dreiweidenstrasse 8, 65195 Wiesbaden (DE). **WAIBEL, Jutta, Maria** [DE/DE]; Manderscheider Strasse 51, 60529 Frankfurt (DE). **PAZENOK, Sergiy** [UA/DE]; Am Flachsland 56, 65779 Kelkheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: AE, AG, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, CZ, DM, DZ, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

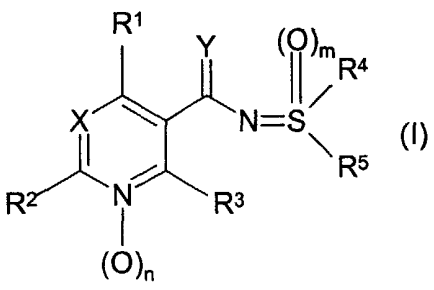
(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** HETEROCYCLIC ACYLSULFIMIDES, A METHOD FOR THEIR PRODUCTION, AGENTS CONTAINING THE SAME AND THEIR USE AS PESTICIDES

(54) **Bezeichnung:** HETEROCYCLISCHE ACYLSULFIMIDE,VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG, SIE ENTHALTENDE MITTEL UND IHRE VERWENDUNG ALS SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL



(I)

(57) **Abstract:** The invention relates to acylsulfimides of formula (I), in which the symbols and indices are defined as per the description. Said acylsulfimides are suitable for controlling animal pests.

(57) **Zusammenfassung:** Acylsulfimide der Formel (I) wobei die Symbole und Indizes, die in der Beschreibung angegeben Bedeutungen haben, eignen sich zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen.

WO 01/70692 A2

Beschreibung

Heterocyclische Acylsulfimide, Verfahren zu ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel

Die Erfindung betrifft heterocyclische Acylsulfimide, Verfahren zu ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Arthropoden, wie Insekten und Acarina, und Helminthen.

Wegen des enormen Schadens, den Insekten beispielsweise durch Fraß an Nutzpflanzen, Lebensmittelvorräten, Holz und Textilien oder auch durch Krankheitsübertragung auf Mensch, Haustiere und Nutzpflanzen verursachen, ist die Verwendung von Insektiziden oder Repellentien nach wie vor unverzichtbar. Insektizide sind ein wichtiger Bestandteil der integrierten Schädlingskontrolle und tragen entscheidend zu Ernteertrag und Kontinuität der Ernten in aller Welt bei.

Aus EP-A 0 580 374 sind Trifluormethylpyridinamide als Schädlingsbekämpfungsmittel bekannt.

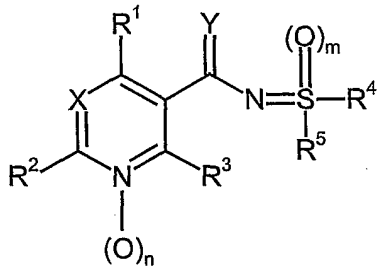
Da sich aber die ökologischen und ökonomischen Anforderungen an moderne Insektizide laufend erhöhen, beispielsweise was Toxizität, Selektivität, Aufwandmenge, Rückstandsbildung und günstige Herstellbarkeit angeht, und außerdem z.B. Probleme mit Resistenzen auftreten können, besteht die ständige Aufgabe, neue Insektizide zu entwickeln, die zumindest in Teilbereichen Vorteile gegenüber den bekannten aufweisen.

Es wurde gefunden, daß Verbindungen der allgemeinen Formel (I), gegebenenfalls auch als Salze, ein gutes Wirkungsspektrum gegenüber tierischen Schädlingen bei

gleichzeitig guter Pflanzenverträglichkeit und günstigen toxikologischen Eigenschaften gegenüber Säugetieren und aquatischen Lebewesen aufweisen.

Sulfimide des unsubstituierten Nicotinamids sind in Fiziol Biokhim Kul't Rast (1999), 31 (4), 303 - 307 als Safener für Herbizide beschrieben. Eine Eignung von 4-Haloalkyl-substituierten Verbindungen als Insektizide läßt sich daraus nicht ableiten.

Gegenstand der Erfindung sind daher Acylsulfimide und -sulfoximide der Formel (I) und deren Salze,



(I)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

X	ist CH oder N;
Y	ist O oder S;
n	0 oder 1;
m	0 oder 1;
R^1	ist C_1-C_6 Haloalkyl;
R^2, R^3	sind gleich oder verschieden H, Halogen, eine verzweigte oder unverzweigte (C_1-C_6) Alkylgruppe, wobei eine oder zwei CH_2-Gruppen durch -O- oder -S- oder -N(C_1-C_6)-Alkyl ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Heteroatome nicht benachbart sein dürfen;
R^4, R^5	sind gleich oder verschieden R^6, -C(=W)R^7, -C(=NOR^7)R^7, -C(=NNR^7_2)R^7, -C(=W)OR^7, -C(=W)NR^7_2, -OC(=W)R^7, -OC(=W)OR^7, -NR^7C(=W)R^7, -N[C(=W)R^7]$_2$, -NR^7C(=W)OR^7, -C(=W)NR^7-NR^7_2, -C(=W)NR^7-NR^7[C(=W)R^7], -NR^7-C(=W)NR^7_2, -NR^7-NR^7C(=W)R^7,

$-NR^7-N[C(=W)R^7]_2$, $-N[(C=W)R^7]-NR^7_2$, $-NR^7-NR^7[(C=W)WR^7]$, $-NR^7[(C=W)NR^7_2]$, $-NR^7[C=NR^7)R^7$, $-NR^7(C=NR^7)NR^7_2$, $-O-NR^7_2$, $-O-NR^7(C=W)R^7$, $-SO_2NR^7_2$, $-NR^7SO_2R^7$, $-SO_2OR^7$, $-OSO_2R^7$, $-OR^7$, $-NR^7_2$, $-SR^7$, $-SiR^7_3$, $-PR^7_2$, $-P(=W)R^7$, $-SOR^7$, $-SO_2R^7$, $-PW_2R^7_2$, $-PW_3R^7_2$;

oder

R^4 und R^5 bilden zusammen mit dem Schwefel, an den sie gebunden sind, ein drei- bis achtgliedriges, gesättigtes oder ungesättigtes, gegebenenfalls ein- oder mehrfach, vorzugsweise durch Reste R^8, substituiertes, bevorzugt carbocyclisches Ringsystem, das gegebenenfalls 1 bis 4 weitere Heteroatome enthält, wobei zwei oder mehrere der Substituenten gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Ringsysteme bilden;

W ist O oder S;

R^6 ist gleich oder verschieden (C_1-C_{20})-Alkyl, (C_2-C_{20})-Alkenyl, (C_2-C_{20})-Alkinyl, (C_3-C_8)-Cycloalkyl, (C_4-C_8)-Cycloalkenyl, (C_8-C_{10})-Cycloalkinyl, Aryl oder Heterocyclyl; wobei die genannten Reste gegebenenfalls ein- oder mehrfach, vorzugsweise durch Reste R^8, substituiert sein können;

R^7 ist gleich oder verschieden H oder R^6.

Bevorzugt haben die Symbole und Indizes in der Formel (I) folgende Bedeutungen:

X ist vorzugsweise CH.

Y ist vorzugsweise O.

m ist vorzugsweise 0.

n ist vorzugsweise 0.

R^1 ist vorzugsweise ein- oder mehrfach durch F und/oder Cl substituiertes (C_1-C_6)-Alkyl, besonders bevorzugt CF_3, CHF_2 oder CF_2Cl, ganz besonders bevorzugt CF_3.

R^2, R^3 sind vorzugsweise H, Halogen, $(C_1$-$C_6)$-Alkoxy, $NH(C_1$-$C_6)$-Alkyl, $N(C_1$-$C_6)_2$-Alkyl, besonders bevorzugt H.

R^4, R^5 sind vorzugsweise OR^7, NR^7_2 oder R^6, vorzugsweise R^6.

Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (I), für die die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

X ist vorzugsweise CH.

Y ist vorzugsweise O.

m ist vorzugsweise 0.

n ist vorzugsweise 0.

R^1 ist vorzugsweise CF_3

R^2, R^3 sind vorzugsweise H.

R^4, R^5 sind vorzugsweise R^6 .

Als Substituenten an den Resten R^4, R^5 sind bevorzugt Gruppen R^8, mit der folgenden Bedeutung:

R^8 ist gleich oder verschieden R^9 oder zwei Reste R^8 bilden zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, ein drei- bis achtgliedriges, gesättigtes oder ungesättigtes, gegebenenfalls mit einem oder mehreren Resten R^9 substituiertes Ringsystem, das gegebenenfalls auch weitere Heteroatome, vorzugsweise O, N, S, SO und/oder SO_2, enthält;

R^9 ist gleich oder verschieden R^{10}, R^{11}, $-C(W)R^{10}$, $-C(=NOR^{10})R^{10}$, $-C(=NNR^{10}_2)R^{10}$, $-C(=W)OR^{10}$, $-C(=W)NR^{10}_2$, $-OC(=W)R^{10}$, $-OC(=W)OR^{10}$, $-NR^{10}C(=W)R^{10}$, $-N[C(=W)R^{10}]_2$, $-NR^{10}C(=W)OR^{10}$, $-C(=W)NR^{10}$-NR^{10}_2, $-C(=W)NR^{10}$-$NR^{10}[C(=W)R^{10}]$, $-NR^{10}$-$C(=W)NR^{10}_2$, $-NR^{10}$-$NR^{10}C(=W)R^{10}$, $-NR^{10}$-$N[C(=W)R^{10}]_2$, $-N[(C=W)R^{10}]$-NR^{10}_2, $-NR^{10}$-$N[(C=W)WR^{10}]$, $-NR^{10}[(C=W)NR^{10}_2]$, $-NR^{10}(C=NR^{10})R^{10}$, $-NR^{10}(C=NR^{10})NR^{10}_2$, $-O$-NR^{10}_2, $-O$-$NR^{10}(C=W)R^{10}$, $-SO_2NR^{10}_2$,

$-NR^{10}SO_2R^{10}$, $-SO_2OR^{10}$, $-OSO_2R^{10}$, $-OR^{10}$, $-NR^{10}_2$, $-SR^{10}$, $-SiR^{10}_3$, $-PR^{10}_2$, $-P(=W)R^{10}_2$, $-SOR^{10}$, $-SO_2R^{10}$, $-PW_2R^{10}_2$, $-PW_3R^{10}_2$ oder zwei Reste R^9 sind zusammen (=W), (=N-R^{10}), (= CR_2^{10}), (= CHR^{10}), oder (=CH_2);

R^{10} ist gleich oder verschieden (C_1-C_6)-Alkyl, (C_2-C_6)-Alkenyl, (C_2-C_6)-Alkinyl, (C_3-C_8)-Cycloalkyl, (C_4-C_8)-Cycloalkenyl, (C_3-C_8)-Cycloalkyl-(C_1-C_4)-Alkyl, (C_4-C_8)-Cycloalkenyl-(C_1-C_4)-Alkyl, (C_3-C_8)-Cycloalkyl-(C_2-C_4)-Alkenyl, (C_4-C_8)-Cycloalkenyl-(C_2-C_4)-Alkenyl, (C_1-C_6)-Alkyl-(C_3-C_8)-Cycloalkyl, (C_2-C_6)-Alkenyl-(C_3-C_8)-Cycloalkyl, (C_2-C_6)-Alkinyl-(C_3-C_8)-Cycloalkyl, (C_1-C_6)-Alkyl-(C_4-C_8)-Cycloalkenyl, (C_2-C_6)-Alkenyl-(C_4-C_8)-Cycloalkenyl, Aryl, Heterocyclyl;
wobei die genannten Reste gegebenenfalls mit einem oder mehreren Resten R^{11} substituiert sind und gegebenenfalls zwei Reste R^{10} zusammen ein Ringsystem bilden;

R^{11} ist gleich oder verschieden Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Thio, Amino, Formyl, (C_1-C_6)-Alkanoyl, (C_1-C_6)-Alkoxy, (C_3-C_6)-Alkenyloxy, (C_3-C_6)-Alkinyloxy, (C_1-C_6)-Haloalkyloxy, (C_3-C_6)-Haloalkenyloxy, (C_3-C_6)-Haloalkinyloxy, (C_3-C_8)-Cycloalkoxy, (C_4-C_8)-Cycloalkenyloxy, (C_3-C_8)-Halocycloalkoxy, (C_4-C_8)-Halocycloalkenyloxy, (C_3-C_8)-Cycloalkyl-(C_1-C_4)-Alkoxy,
(C_4-C_8)-Cycloalkenyl-(C_1-C_4)-Alkoxy, (C_3-C_8)-Cycloalkyl-(C_2-C_4)-Alkenyloxy, (C_4-C_8)-Cycloalkenyl-(C_1-C_4)-Alkenyloxy, (C_1-C_6)-Alkyl-(C_3-C_8)-Cycloalkoxy, (C_2-C_6)-Alkenyl-(C_3-C_8)-Cycloalkoxy, (C_2-C_6)-Alkinyl-(C_3-C_8)-Cycloalkoxy, (C_1-C_6)-Alkyl-(C_4-C_8)-Cycloalkenyloxy, (C_2-C_6)-Alkenyl-(C_4-C_8)-Cycloalkenyloxy, (C_1-C_4)-Alkoxy-(C_1-C_6)-Alkoxy, (C_1-C_4)-Alkoxy-(C_3-C_6)-Alkenyloxy, Carbamoyl, (C_1-C_6)-Mono- oder Dialkylcarbamoyl, (C_1-C_6)-Mono- oder Dihaloalkylcarbamoyl, (C_3-C_8)-Mono- oder Dicycloalkylcarbamoyl, (C_1-C_6)-Alkoxycarbonyl, (C_3-C_8)-Cycloalkoxycarbonyl, (C_1-C_6)-Alkanoyloxy, (C_3-C_8)-Cycloalkanoyloxy, (C_1-C_6)-Haloalkoxycarbonyl, (C_1-C_6)-Haloalkanoyloxy, (C_1-C_6)-Alkanamido, (C_1-C_6)-Haloalkanamido,

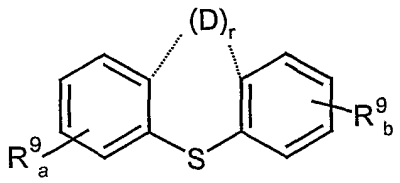
(C_2-C_6)-Alkenamido, (C_3-C_8)-Cycloalkanamido, (C_3-C_8)-Cycloalkyl-(C_1-C_4)-Alkanamido, (C_1-C_6)-Alkylthio, (C_3-C_6)-Alkenylthio, (C_3-C_6)-Alkinylthio, (C_1-C_6)-Haloalkylthio, (C_3-C_6)-Haloalkenylthio, (C_3-C_6)-Haloalkinylthio, (C_3-C_8)-Cycloalkylthio, (C_4-C_8)-Cycloalkenylthio, (C_3-C_8)-Halocycloalkthio, (C_4-C_8)-Halocycloalkenylthio, (C_3-C_8)-Cycloalkyl-(C_1-C_4)-Alkylthio, (C_4-C_8)-Cycloalkenyl-(C_1-C_4)-Alkylthio, (C_3-C_8)-Cycloalkyl-(C_3-C_4)-Alkenylthio, (C_4-C_8)-Cycloalkenyl-(C_3-C_4)-Alkenylthio, (C_1-C_6)-Alkyl-(C_3-C_8)-Cycloalkylthio, (C_2-C_6)-Alkenyl-(C_3-C_8)-Cycloalkylthio, (C_2-C_6)-Alkinyl-(C_3-C_8)-Cycloalkylthio, (C_1-C_6)-Alkyl-(C_4-C_8)-Cycloalkenylthio, (C_2-C_6)-Alkenyl-(C_4-C_8)-Cycloalkenylthio, (C_1-C_6)-Alkylsulfinyl, (C_3-C_6)-Alkenylsulfinyl, (C_3-C_6)-Alkinylsulfinyl, (C_1-C_6)-Haloalkylsulfinyl, (C_3-C_6)-Haloalkenylsulfinyl, (C_3-C_6)-Haloalkinylsulfinyl, (C_3-C_8)-Cycloalkylsulfinyl, (C_4-C_8)-Cycloalkenylsulfinyl, (C_3-C_8)-Halocycloalksulfinyl, (C_4-C_8)-Halocycloalkenylsulfinyl, (C_3-C_8)-Cycloalkyl-(C_1-C_4)-Alkylsulfinyl, (C_4-C_8)-Cycloalkenyl-(C_1-C_4)-Alkylsulfinyl, (C_3-C_8)-Cycloalkyl-(C_3-C_4)-Alkenylsulfinyl, (C_4-C_8)-Cycloalkenyl-(C_3-C_4)-Alkenylsulfinyl, (C_1-C_6)-Alkyl-(C_3-C_8)-Cycloalkylsulfinyl, (C_2-C_6)-Alkenyl-(C_3-C_8)-Cycloalkylsulfinyl, (C_2-C_6)-Alkinyl-(C_3-C_8)-Cycloalkylsulfinyl, (C_1-C_6)-Alkyl-(C_4-C_8)-Cycloalkenylsulfinyl, (C_2-C_6)-Alkenyl-(C_4-C_8)-Cycloalkenylsulfinyl, (C_1-C_6)-Alkylsulfonyl, (C_3-C_6)-Alkenylsulfonyl, (C_3-C_6)-Alkinylsulfonyl, (C_1-C_6)-Haloalkylsulfonyl, (C_3-C_6)-Haloalkenylsulfonyl, (C_3-C_6)-Haloalkinylsulfonyl, (C_3-C_8)-Cycloalkylsulfonyl, (C_4-C_8)-Cycloalkenylsulfonyl, (C_3-C_8)-Halocycloalkylsulfonyl, (C_4-C_8)-Halocycloalkenylsulfonyl, (C_3-C_8)-Cycloalkyl-(C_1-C_4)-Alkylsulfonyl, (C_4-C_8)-Cycloalkenyl-(C_1-C_4)-Alkylsulfonyl, (C_3-C_8)-Cycloalkyl-(C_3-C_4)-Alkenylsulfonyl, (C_4-C_8)-Cycloalkenyl-(C_3-C_4)-Alkenylsulfonyl, (C_1-C_6)-Alkyl-(C_3-C_8)-Cycloalkylsulfonyl, (C_2-C_6)-Alkenyl-(C_3-C_8)-Cycloalkylsulfonyl, (C_2-C_6)-Alkinyl-(C_3-C_8)-Cycloalkylsulfonyl, (C_1-C_6)-Alkyl-(C_4-C_8)-Cycloalkenylsulfonyl, (C_2-C_6)-Alkenyl-(C_4-C_8)-Cycloalkenylsulfonyl,

(C_1-C_6)-Dialkylamino, (C_1-C_6)-Alkylamino, (C_3-C_6)-Alkenylamino, (C_3-C_6)-Alkinylamino, (C_1-C_6)-Haloalkylamino, (C_3-C_6)-Haloalkenylamino, (C_3-C_6)-Haloalkinylamino, (C_3-C_8)-Cycloalkylamino, (C_4-C_8)-Cycloalkenylamino, (C_3-C_8)-Halocycloalkamino, (C_4-C_8)-Halocycloalkenylamino, (C_3-C_8)-Cycloalkyl-(C_1-C_4)-Alkylamino, (C_4-C_8)-Cycloalkenyl-(C_1-C_4)-Alkylamino, (C_3-C_8)-Cycloalkyl-(C_3-C_4)-Alkenylamino, (C_4-C_8)-Cycloalkenyl-(C_3-C_4)-Alkenylamino, (C_1-C_6)-Alkyl-(C_3-C_8)-Cycloalkylamino, (C_2-C_6)-Alkenyl-(C_3-C_8)-Cycloalkylamino, (C_2-C_6)-Alkinyl-(C_3-C_8)-Cycloalkylamino, (C_1-C_6)-Alkyl-(C_4-C_8)-Cycloalkenylamino, (C_2-C_6)-Alkenyl-(C_4-C_8)-Cycloalkenylamino, (C_1-C_6)-Trialkylsilyl, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylamino, Aryl-(C_1-C_4)-Alkoxy, Aryl-(C_3-C_4)-Alkenyloxy, Aryl-(C_1-C_4)-Alkylthio, Aryl-(C_2-C_4)-Alkenylthio, Aryl-(C_1-C_4)-Alkylamino, Aryl-(C_3-C_4)-Alkenylamino, Aryl-(C_1-C_6)-Dialkylsilyl, Diaryl-(C_1-C_6)-Alkylsilyl, Triarylsilyl und 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl,wobei der cyclische Teil der vierzehn letztgenannten Reste gegebenenfalls durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Thio, (C_1-C_4)-Alkyl, (C_1-C_4)-Haloalkyl, (C_3-C_8)-Cycloalkyl, (C_1-C_4)-Alkoxy, (C_1-C_4)-Haloalkoxy, (C_1-C_4)-Alkylthio, (C_1-C_4)-Haloalkylthio, (C_1-C_4)-Alkylamino, (C_1-C_4)-Haloalkylamino, Formyl und (C_1-C_4)-Alkanoyl substituiert ist.

R^{11} ist bevorzugt gleich oder verschieden Halogen, Cyano, Nitro, (C_1-C_6)-Alkanoyl, (C_1-C_6)-Alkoxy, (C_1-C_6)-Haloalkyloxy, (C_3-C_8)-Cycloalkoxy, (C_3-C_8)-Cycloalkyl-(C_1-C_4)-Alkoxy, (C_1-C_6)-Mono- oder Dialkylcarbamoyl, (C_1-C_6)-Alkoxycarbonyl, (C_1-C_6)-Haloalkoxycarbonyl, (C_1-C_6)-Alkylthio, (C_1-C_6)-Haloalkylthio, (C_3-C_8)-Cycloalkylthio, (C_1-C_6)-Alkylsulfinyl, (C_1-C_6)-Haloalkylsulfinyl, (C_3-C_8)-Cycloalkylsulfinyl, (C_1-C_6)-Alkylsulfonyl, (C_1-C_6)-Haloalkylsulfonyl, (C_3-C_8)-Cycloalkylsulfonyl, (C_1-C_6)-Dialkylamino, (C_1-C_6)-Alkylamino, (C_3-C_8)-Cycloalkylamino, (C_1-C_6)-Trialkylsilyl, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Aryl-(C_1-C_4)-alkyl, Arylamino, Aryl-(C_1-C_4)-Alkoxy, wobei der cyclische Teil der sechs letztgenannten

Reste gegebenenfalls durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, (C_1-C_4)-Alkyl, (C_1-C_4)-Haloalkyl, (C_1-C_4)-Alkoxy und (C_1-C_4)-Haloalkoxy substituiert ist.

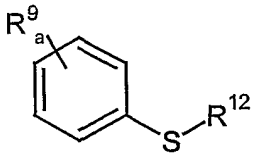
Besonders bevorzugt unter den Resten R^4 und R^5 sind solche, für die die Einheit SR^4R^5 durch folgende allgemeine Strukturen dargestellt wird:

A. 

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

r	ist 0,1;
D	ist eine direkte Bindung, (C_1-C_4)-Alkylen, verzweigt oder unverzweigt, O, $S(O)_{0,1,2}$, NR^{11},
R^9	hat die oben angegebenen Bedeutungen;
R^{11}	ist H, (C_1-C_4)-Alkyl, (C_1-C_4)-Alkanoyl, (C_1-C_4)-Alkoxycarbonyl, (C_1-C_4)-Alkyl- oder Dialkylaminocarbonyl oder (C_1-C_4)-Alkylsulfonyl bedeutet;
a, b	sind gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise 0, 1 oder 2.

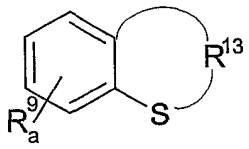
Im Falle r = 0 sind die beiden Arylreste nicht durch eine Brücke verbunden.

B. 

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

R^{12}	ist (C_1-C_8)-Alkyl, gegebenenfalls mit einem gegebenenfalls substituierten Phenylrest oder (C_3-C_6)-Cycloalkylrest substituiert, (C_3-C_6)-Cycloalkyl, gegebenfalls mit einem gegebenenfalls substituierten Phenylrest substituiert oder kondensiert;
R^9	hat die oben angegebenen Bedeutungen;

a ist 0, 1, 2, 3, 4 oder 5, vorzugsweise 0, 1 oder 2.

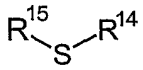
C. 

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

R^9 hat die oben angegebenen Bedeutungen;

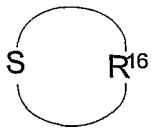
a ist 0, 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise 0, 1 oder 2;

R^{13} ist eine geradkettige oder verzweigte (C_2-C_8)-Alkandiylgruppe, die gegebenenfalls mit einer oder zwei, gegebenenfalls substituierten Phenylgruppen substituiert oder kondensiert ist.

D. 

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

R^{14}, R^{15} sind gleich oder verschieden (C_1-C_8)-Alkyl, gegebenenfalls mit einem gegebenenfalls substituierten Phenylrest oder (C_3-C_8)-Cycloalkylrest substituiert, (C_3-C_6)-Cycloalkyl, gegebenenfalls mit einem gegebenenfalls substituierten Phenylrest substituiert oder kondensiert

E. 

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

R^{16} ist eine geradkettige oder verzweigte (C_2-C_8)-Alkandiylgruppe,

die gegebenenfalls mit einer oder zwei, gegebenenfalls substituierten Phenylgruppen substituiert, im Falle einer Phenylgruppe auch kondensiert ist.

Die Bezeichnung "Halogen" umfaßt Fluor, Chlor, Brom und Iod. Unter dem Ausdruck "(C_1-C_4)-Alkyl" ist ein unverzweigter oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1, 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, wie z.B. der Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, 1-Butyl-, 2-Butyl-, 2-Methylpropyl- oder tert.-Butylrest zu verstehen. Entsprechend ist unter Alkylresten mit einem größeren Bereich an Kohlenstoffatomen ein unverzweigter oder verzweigter gesättigter Kohlenwasserstoffrest zu verstehen, der eine Anzahl an Kohlenstoffatomen enthält, die dieser Bereichsangabe entspricht. Der Ausdruck "(C_1-C_6)-Alkyl" umfaßt demnach die vorgenannten Alkylreste, sowie z.B. den Pentyl-, 2-Methylbutyl-, 1,1-Dimethylpropyl- oder Hexyl-Rest. Unter dem Ausdruck "(C_1-C_{10})-Alkyl" sind die vorgenannten Alkylreste, sowie z.B. der Nonyl-, 1-Decyl- oder 2-Decyl-Rest zu verstehen.

Unter "(C_1-C_4)-Haloalkyl" ist eine unter dem Ausdruck "(C_1-C_4)-Alkyl" genannte Alkylgruppe zu verstehen, in der ein oder mehrere Wasserstoffatome durch die gleiche Anzahl gleicher oder verschiedener Halogenatome, bevorzugt Chlor oder Fluor, ersetzt sind, wie die Trifluormethyl-, die 1-Fluorethyl-, die 2,2,2-Trifluorethyl-, die Chlormethyl-, Fluormethyl-, die Difluormethyl- und die 1,1,2,2-Tetrafluorethylgruppe.

Unter "(C_1-C_4)-Alkoxy" ist eine Alkoxygruppe zu verstehen, deren Kohlenwasserstoffrest die unter dem Ausdruck "(C_1-C_4)-Alkyl" angegebene Bedeutung hat. Sinngemäß sind Alkoxygruppen zu verstehen, die einen größeren Bereich an Kohlenstoffatomen umfassen.

Die Bezeichnungen "Alkenyl" und "Alkinyl" mit einer vorangestellten Bereichsangabe von Kohlenstoffatomen bedeuten einen geradkettigen oder verzweigten

Kohlenwasserstoffrest mit einer dieser Bereichsangabe entsprechenden Kohlenstoffatomzahl, der mindestens eine Mehrfachbindung beinhaltet, wobei sich diese an beliebiger Position des betreffenden ungesättigten Restes befinden kann. "(C_2-C_4)-Alkenyl" steht demnach z.B. für die Vinyl-, Allyl-, 2-Methyl-2-propen- oder 2-Butenyl-Gruppe; "(C_2-C_6)-Alkenyl" steht für die vorstehend genannten Reste sowie z.B. für die Pentenyl-, 2-Methylpentenyl- oder die Hexenyl-Gruppe. "(C_2-C_4)-Alkinyl" steht z.B. für die Ethinyl-, Propargyl-, 2-Methyl-2-propin- oder 2-Butinyl-Gruppe. Unter "(C_2-C_6)-Alkinyl" sind die vorstehend genannten Reste sowie z.B. die 2-Pentinyl- oder die 2-Hexinyl-Gruppe und unter "(C_2-C_{10})-Alkinyl" die vorstehend genannten Reste sowie z.B. die 2-Octinyl- oder die 2-Decinyl-Gruppe zu verstehen.

"(C_3-C_8)-Cycloalkyl" steht für monocyclische Alkylreste, wie den Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- oder Cyclooctylrest und für bicyclische Alkylreste, wie den Norbornylrest.

Unter dem Ausdruck "(C_3-C_8)-Cycloalkyl-(C_1-C_4)-alkyl " ist beispielsweise der Cyclopropylmethyl-, Cyclopentylmethyl-, Cyclohexylmethyl-, Cyclohexylethyl- und Cyclohexylbutyl-Rest und unter dem Ausdruck "(C_1-C_6)-Alkyl-(C_3-C_8)-cycloalkyl beispielsweise der 1-Methyl-cyclopropyl-, 1-Methyl-cyclopentyl-, 1-Methyl-cyclohexyl-, 3-Hexyl-cyclobutyl- und 4-tert.-Butyl-cyclohexyl-Rest zu verstehen.

"(C_1-C_4)-Alkoxy-(C_1-C_6)-alkyloxy" bedeutet eine wie vorstehend definierte Alkoxy-Gruppe, die durch eine weitere Alkoxy-Gruppe substituiert ist, wie z.B. 1-Ethoxy-ethoxy.

Unter "(C_3-C_8)-Cycloalkoxy" oder "(C_3-C_8)-Cycloalkylthio" ist einer der oben angeführten (C_3-C_8)-Cycloalkyl-Reste, der über ein Sauerstoff- oder Schwefelatom verknüpft ist, zu verstehen.

"(C_3-C_8)-Cycloalkyl-(C_1-C_6)-alkoxy" bedeutet z.B. die Cyclopropylmethoxy, Cyclobutylmethoxy-, Cyclopentylmethoxy-, Cyclohexylmethoxy-, Cyclohexylethoxy- oder die Cyclohexylbutoxy-Gruppe;

Der Ausdruck "(C_1-C_4)-Alkyl-(C_3-C_8)-cycloalkoxy" steht z.B. für die Methylcyclopropyloxy-, Methylcyclobutyloxy- oder die Butylcyclohexyloxy-Gruppe.

"(C_1-C_6)-Alkylthio" steht für eine Alkylthiogruppe, deren Kohlenwasserstoffrest die unter dem Ausdruck "(C_1-C_6)-Alkyl" angegebene Bedeutung hat.

Analog bedeuten "(C_1-C_6)-Alkylsulfinyl" z.B. die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl- oder tert.-Butylsulfinyl-Gruppe und "(C_1-C_6)-Alkylsulfonyl" z.B. die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl- oder tert.-Butylsulfonyl-Gruppe.

"(C_1-C_6)-Alkylamino" steht für ein Stickstoffatom, das durch ein oder zwei, gleiche oder verschiedene Alkylreste der obigen Definition substituiert ist.
Der Ausdruck "(C_1-C_6)-Mono- oder Dialkylcarbamoyl" bedeutet eine Carbamoylgruppe mit einem oder zwei Kohlenwasserstoffresten, die die unter dem Ausdruck "(C_1-C_6-Alkyl)" angegebene Bedeutung haben und die im Fall von zwei Kohlenwasserstoffresten gleich oder verschieden sein können.

Analog bedeutet "(C_1-C_6)-Dihaloalkylcarbamoyl" eine Carbamoylgruppe, die zwei (C_1-C_6)-Haloalkylreste gemäß der obigen Definition oder einen (C_1-C_6)-Haloalkylrest und einen (C_1-C_6)-Alkylrest gemäß der obigen Definition trägt.

"(C_1-C_6)-Alkanoyl" steht z.B. für die Formyl-, Acetyl-, Propionyl-, Butyryl- oder 2-Methylbutyryl-Gruppe;

Unter dem Ausdruck "Aryl" ist ein carbocyclischer, d.h. aus Kohlenstoffatomen aufgebauter, aromatischer Rest mit vorzugsweise 6 bis 14, insbesondere 6 bis 12

C-Atomen, wie beispielsweise Phenyl, Naphthyl oder Biphenylyl, vorzugsweise Phenyl zu verstehen. "Aroyl" bedeutet demnach einen wie vorstehend definierter Arylrest, der über eine Carbonyl-Gruppe gebunden ist, wie z.B. die Benzoyl-Gruppe.

Der Ausdruck "Heterocyclyl" steht vorzugsweise für einen cyclischen Rest, der vollständig gesättigt, teilweise ungesättigt oder vollständig ungesättigt sein kann und der durch mindestens ein oder mehrere gleiche oder verschiedene Atome aus der Gruppe Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff unterbrochen sein kann, wobei jedoch nicht zwei Sauerstoffatome direkt benachbart sein dürfen und noch mindestens ein Kohlenstoffatom im Ring vorhanden sein muß, wie z.B. ein Rest von Thiophen, Furan, Pyrrol, Thiazol, Oxazol, Imidazol, Isothiazol, Isoxazol, Pyrazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,4-Triazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,4-Triazol, 1,2,3-Triazol, 1,2,3,4-Tetrazol, Benzo[b]thiophen, Benzo[b]furan, Indol, Benzo[c]thiophen, Benzo[c]furan, Isoindol, Benzoxazol, Benzothiazol, Benzimidazol, Benzisoxazol, Benzisothiazol, Benzopyrazol, Benzothiadiazol, Benzotriazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Carbazol, Pyridin, Pyrazin, Pyrimidin, Pyridazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,4,5-Tetrazin, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin, Chinazolin, Cinnolin, 1,8-Naphthyridin, 1,5-Naphthyridin, 1,6-Naphthyridin, 1,7-Naphthyridin, Phthalazin, Pyridopyrimidin, Purin, Pteridin, 4H-Chinolizin, Piperidin, Pyrrolidin, Oxazolin, Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran, Isoxzolidin oder Thiazolidin. Der Ausdruck "Heteroaromat" umfaßt demnach von den vorstehend unter "Heterocyclyl" genannten Bedeutungen jeweils die vollständig ungesättigten aromatischen heterocyclischen Verbindungen.

Heterocyclyl bedeutet besonders bevorzugt ein gesättigtes, teilgesättigtes oder aromatisches Ringsystem mit 3 bis 6 Ringgliedern und 1 bis 4 Heteroatomen aus der Gruppe O, S und N, wobei mindestens ein Kohlenstoffatom im Ring vorhanden sein muß.

Ganz besonders bevorzugt bedeutet Heterocyclyl ein Radikal des Pyridin, Pyrimidin, (1,2,4)-Oxadiazol, (1,3,4)-Oxadiazol, Pyrrol, Furan, Thiophen, Oxazol, Thiazol,

Imidazol, Pyrazol, Isoxazol, 1,2,4-Triazol, Tetrazol, Pyrazin, Pyridazin, Oxazolin, Thiazolin, Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran, Morpholin, Piperidin, Piperazin, Pyrrolin, Pyrrolidin, Oxazolidin, Thiazolidin, Oxiran und Oxetan.

"Aryl-(C_1-C_4)-alkoxy" steht für einen über eine (C_1-C_4)-Alkoxygruppe verknüpften Arylrest, z.B. den Benzyloxy-, Phenylethoxy-, Phenylbutoxy- oder Naphthylmethoxy-Rest.

"Arylthio" bedeutet einen über ein Schwefelatom verknüpften Arylrest, z.B. den Phenylthio- oder den 1- oder 2-Naphthylthio-Rest. Analog bedeutet "Aryloxy" z.B. den Phenoxy- oder 1- oder 2-Naphthyloxy-Rest.

"Aryl-(C_1-C_4)-alkylthio" steht für einen Arylrest, der über einen Alkylthiorest verknüpft ist, z.B. der Benzylthio-, Naphthylmethylthio- oder die Phenylethylthio-Rest.

Der Ausdruck "(C_1-C_6)-Trialkylsilyl" bedeutet ein Siliciumatom, das drei gleiche oder verschiedene Alkylreste gemäß der obigen Definition trägt. Analog stehen "Aryl-(C_1-C_6)-Dialkylsilyl" für ein Siliciumatom, das einen Arylrest und zwei gleiche oder verschiedene Alkylreste gemäß der obigen Definition trägt, "Diaryl-(C_1-C_6)-Alkylsilyl" für ein Siliciumatom, das einen Alkylrest und zwei gleiche oder verschiedene Arylreste gemäß der obigen Definition trägt, und "Triarylsilyl" für ein Siliciumatom, das drei gleiche oder verschiedene Arylreste gemäß der obigen Definition trägt.

Zu den Substituenten, mit denen die verschiedenen aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Ringsysteme versehen sein können, zählen bevorzugt Halogen, Nitro, Cyano, Di-(C_1-C_4)-alkylamino, (C_1-C_4)-Alkyl, (C_1-C_4)-Trialkylsilyl, (C_1-C_4)-Alkoxy, (C_1-C_4)-Alkoxy-(C_1-C_4)-alkyl, (C_1-C_2)-Alkoxy-$[CH_2CH_2]_{1,2}$-ethoxy, (C_1-C_4)-Alkylthio, (C_1-C_4)-Alkylsulfinyl, (C_1-C_4)-Alkylsulfonyl, Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Phenylthio, Halogenphenonxy, (C_1-C_4)-Alkylthiophenoxy, (C_1-C_4)-Alkoxyphenoxy, (C_1-C_4)-Alkylthiophenoxy, Phenylthio, Heterocyclyl, Heterocylylthio, Heterocyclyloxy, Halogenheterocyclyloxy, Alkylheterocyclyloxy oder Alkoxyheterocyclyloxy, wobei in

den Alkylresten und den davon abgeleiteten Resten eines oder mehrere Wasserstoffatome, im Falle von Fluor auch bis zur Maximalanzahl durch Halogen, bevorzugt Chlor oder Fluor, ersetzt sein können.

Besonders bevorzugte Substituenten sind, insbesondere bei cyclischen Systemen, Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Thio, (C_1-C_4)-Alkyl, (C_1-C_4)-Haloalkyl, (C_3-C_8)-Cycloalkyl, (C_1-C_4)-Alkoxy, (C_1-C_4)-Haloalkoxy, (C_1-C_4)-Alkylthio, (C_1-C_4)-Haloalkylthio, (C_1-C_4)-Alkylamino, (C_1-C_4)-Haloalkylamino, Formyl und (C_1-C_4)-Alkanoyl.

Je nach Art der oben definierten Substituenten weisen die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) saure oder basische Eigenschaften auf und können Salze bilden. Tragen die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) beispielsweise Gruppen wie Hydroxy, Carboxy oder andere, saure Eigenschaften induzierende Gruppen, so können diese Verbindungen mit Basen zu Salzen umgesetzt werden. Geeignete Basen sind beispielsweise Hydroxide, Carbonate, Hydrogencarbonate der Alkali- und Erdalkalimetalle, insbesondere die von Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium, weiterhin Ammoniak, primäre, sekundäre und tertiäre Amine mit (C_1-C_4)-Alkylresten sowie Mono-, Di- und Trialkanolamine von (C_1-C_4)-Alkanolen. Tragen die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) beispielsweise Gruppen wie Amino, Alkylamino oder andere, basische Eigenschaften induzierende Gruppen, so können diese Verbindungen mit Säuren zu Salzen umgesetzt werden. Geeignete Säuren sind beispielsweise Mineralsäuren, wie Salz-, Schwefel- und Phosphorsäure, organische Säuren, wie Essigsäure oder Oxalsäure, und saure Salze, wie $NaHSO_4$ und $KHSO_4$. Die so erhältlichen Salze weisen ebenfalls insektizide, akarizide und mitizide Eigenschaften auf.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können ein asymmetrisches Schwefelatom und/oder eines oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome oder Stereoisomere an Doppelbindungen aufweisen. Es können daher Enantiomere oder Diastereomere auftreten. Die Erfindung umfaßt sowohl die reinen Isomeren als auch

deren Gemische. Die Gemische von Diastereomeren können nach gebräuchlichen Methoden, z.B. durch selektive Kristallisation aus geeigneten Lösungsmitteln oder durch Chromatographie in die Isomeren aufgetrennt werden. Racemate können nach üblichen Methoden in die Enantiomeren aufgetrennt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt nach an sich literaturbekannten Methoden, wie sie in Standardwerken zur Organischen Synthese beschrieben werden (vgl. z. B. T. L. Gilchrist, C.J. Moody, Chem. Rev. **77**, 409 (1977); Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. E11, S.877).

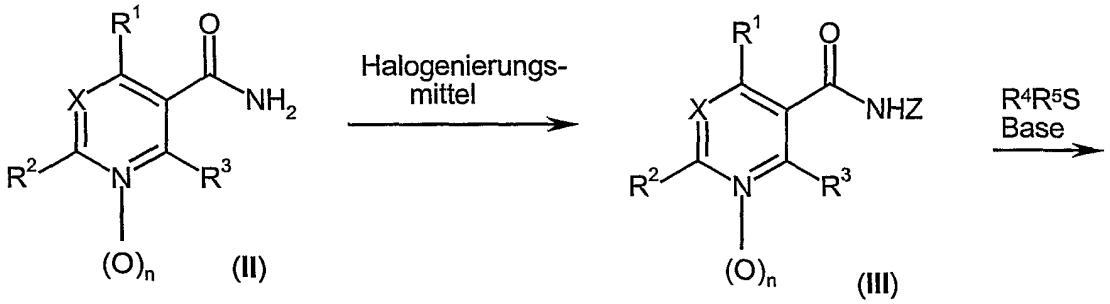
Die Herstellung erfolgt dabei unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

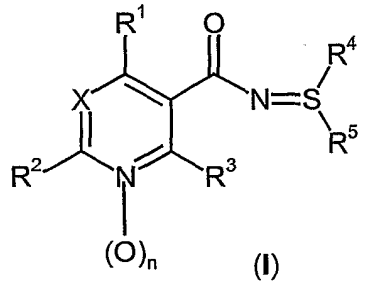
Die Ausgangsstoffe können gewünschtenfalls auch in situ gebildet werden, und zwar derart, daß man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel (I) umsetzt.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (**I**).

Zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I),in welchen R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, n und X die zur Formel (**I**) angegebenen Bedeutungen haben, m 0 bedeutet und Y Sauerstoff bedeutet, wird beispielsweise so verfahren, daß man ein Carbonsäureamid der Formel (**II**), worin R^1, R^2, n und X die in Formel (**I**) angegebenen Bedeutungen haben, mit einem Halogenierungsmittel, bevorzugt einem Chlorierungs- oder Bromierungsmittel, zu einer Verbindung der Formel (**III**) umsetzt, worin R^1, R^2, R^3, n und X die zur Formel (**I**) angegebenen Bedingungen haben und Z Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom bedeutet, und diese Verbindung anschließend mit einem Thioether R^4R^5S, in dem R^4 und R^5 die zur Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart einer Base zu den Endprodukten

der Formel (I) umsetzt, wobei R^4, R^5 vorzugsweise nicht beide Aryl und/oder Heteroaryl sind.





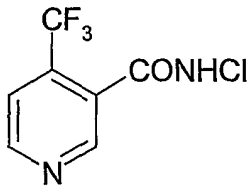
Geeignete Halogenierungsmittel zur Herstellung der Verbindungen (**III**) sind beispielsweise Organo- oder Alkali-hypochlorite, wie z. tert.-Butylhypochlorit oder Natrium- oder Kaliumhypochlorit, Alkalihypobromite wie Natrium- oder Kaliumhypobromit oder die elementaren Halogene in Gegenwart einer Base, wie z.B. Alkali- oder Erdalkalihydroxid oder –carbonat.

Die Chlorierung von Amiden mit elementarem Chlor ist im Prinzip bekannt (Ind.J.Chem. V. 35B, 1966, 1117-1118: Beschreibt die Chlorierung von Nicotinamid mit Cl_2 in 3N HCl in zwei Schritten mit 58 % Ausbeute).

Es ist jedoch auch bekannt, daß die CF_3-Gruppe sehr starke elektronenziehende Wirkung zeigt, so daß die elektrophilen und radikalischen Angriffe an die CF_3-substituierten Moleküle verhindert sind. Im Pyridinring führt die CF_3-Gruppe zu einer starken Basizitätsreduzierung, so daß das Molekül in der Regel nicht in der Lage ist, Salze zu bilden.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß die Chlorierung von 4-Trifluormethylnicotinsäureamid mit Cl_2 in wässerigen Säuren (beispielsweise HCl) zu Salzen des N-Chlor-4-trifluormethylnicotinamids in sehr guten Ausbeuten und hohen Reinheiten führt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von N-Chlor-4-trifluormethylnicotinamid und dessen Salzen der Formel (IIIa),



HA

(IIIa)

worin A ein nicht oxidierbares, organisches oder anorganisches Anion bedeutet,

durch Chlorierung von 4-Trifluormethylnicotinsäureamid mit Cl_2 in wässeriger Säure und gegebenenfalls darauffolgenden Anionenaustausch und/oder gegebenenfalls Umsetzung mit einer Base zu N-Chlor-4-trifluormethylnicotinamid.

Die Ausgangsverbindung, 4-Trifluormethylnicotinamid, ist bekannt und mit ihrer Herstellung beispielsweise in EP-A 0580374 beschrieben.

Die Reaktionstemperatur liegt üblicherweise zwischen –5 °C und +40 °C, bevorzugt zwischen 0 °C und +25 °C.

Das Verfahren wird in einer wässerigen Säure, beispielsweise HCl, H_2SO_4, HBF_4, CH_3COOH oder CF_3COOH, vorzugsweise HCl (bevorzugte Konzentration 3-10 Gew.%) durchgeführt. Man kann auch Gemische von mehreren Säuren verwenden.

Man setzt Cl_2, vorzugsweise gasförmig, ein; im allgemeinen in Mengen von 1 bis 1,5 Mol, insbesondere 1 bis 1,3 Mol, bevorzugt 1 bis 1,2 Mol, bezogen auf 1 Mol 4-Trifluormethylnicotinsäureamid.

Die Chlorierung von 4-Trifluormethylnicotinsäureamid führt zu dem entsprechenden Salz, vorzugsweise dem Hydrochlorid.

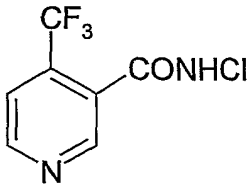
Die Aufarbeitung erfolgt nach dem Fachmann geläufigen Methoden, beispielsweise wird das ausgefallene Produkt abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

Ein nachfolgender Anionenaustausch kann nach bekannten dem Fachmann geläufigen Methoden erfolgen. Beispielsweise kann man das bei der Reaktion erhaltene Salz in einem geeigneten Lösungsmittel auflösen, in dem das später gewünschte Salz unlöslich ist. Durch Umsetzung mit einem in diesem Lösungmittel ebenfalls löslichen Salz, welches das gewünschte Anion enthält, erhält man durch Ausfällung das gewünschte Salz, da es im gewählten Lösungsmittel nicht löslich ist.

Falls gewünscht kann in einfacher, dem Fachmann geläufiger Weise durch Umsetzung mit Base die freie N-Chlorverbindung freigesetzt werden.

Geeignete Basen sind beispielsweise Hydroxide, Carbonate, Hydrogencarbonate, Acetate der Alkali- und Erdalkalimetalle, insbesondere die von Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium, weiterhin tertiäre Amine mit (C_1-C_4)-Alkylresten. Ferner ist es möglich, die freie Base durch Behandlung mit Wasser und Extraktion mit organischem Lösemitteln zu isolieren.

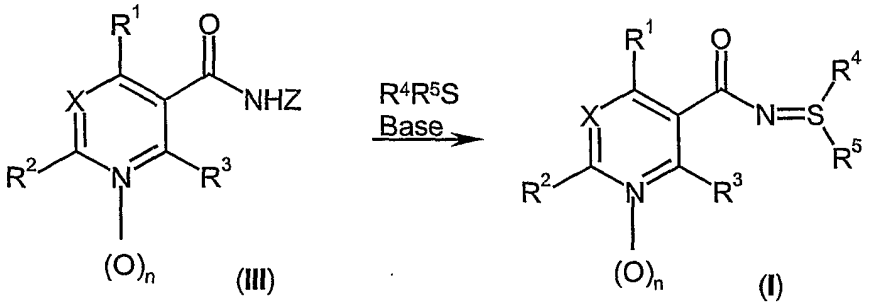
Weiterhin Gegenstand der Erfindung sind Salze des N-Chlor-4-trifluormethylnicotinamids der Formel (IIIa):



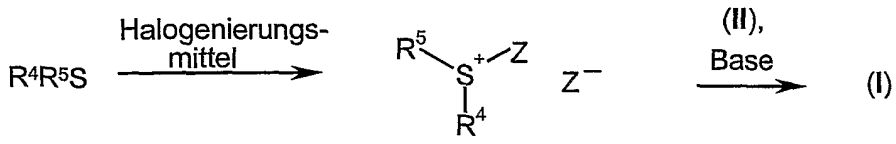
HA

(IIIa)

wobei A ein nicht oxidierbares, organisches oder anorganisches Anion bedeutet, vorzugsweise F, HF_2, Cl, BF_4, PF_6, HSO_4, 1/2 SO_4, CH_3COO, CF_3COO, CF_3SO_3, CH_3SO_3, p-CH_3-$C_6H_5SO_3$ oder H_2PO_4 bedeutet.
'Nicht oxidierbar' bedeutet im Sinne der Erfindung, daß das entsprechende Anion nicht mit der N-Cl-Gruppe des N-Chlor-4-trifluormethylnicotinamids reagiert.

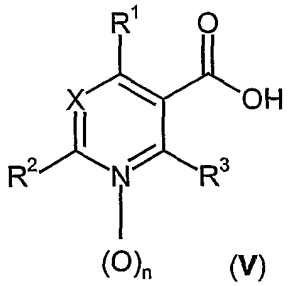


Die Umsetzung der N-Halogenamide (**III**), gegebenenfalls auch als Salz, zu den Endprodukten (**I**) erfolgt z.B. in einem inerten Lösemittel, wie z. B. Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan oder Benzol, in einem Temperaturbereich zwischen 0°C und 100°C, bevorzugt 20°C und 50°C und in Gegenwart einer Base. Geeignete Basen sind z. B. Alkali- oder Erdalkalimetall-hydroxide, -carbonate oder –hydrogencarbonate oder organische Basen, wie z. B. Trialkylamine oder Pyridin.
Die beschriebene Reaktionssequenz kann gegebenenfalls auch als Eintopfreaktion durchgeführt werden, wobei auch Intermediate der Formel (**IV**), in der R^4 und R^5 die oben zur Formel (I) angebenen Bedeutungen haben und Z ein Halogenrest, bevorzugt Chlor oder Brom ist, als Reaktionpartner des Amids (II) auftreten können.

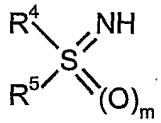


(IV)

Zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), in welchen R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 n, m und X die zur Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben und Y Sauerstoff bedeutet, kann weiterhin so verfahren werden, daß man eine Carbonsäure der Formel (V)



in der R^1, R^2, R^3, X und n die zur Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, in Form eines aktivierten Derivats dieser Säure, in Gegenwart einer Base, mit einer Verbindung der Formel (VI), worin R^4, R^5 und m die zur Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben

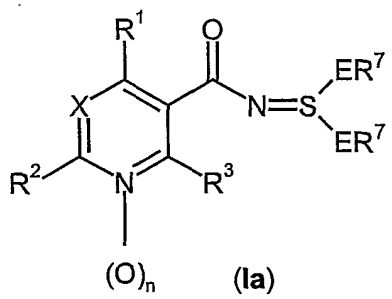


(VI)

umsetzt.

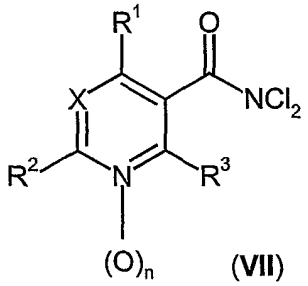
Als aktiviertes Derivat der Säure kann beispielsweise ein Anhydrid, Azolid oder bevorzugt ein Säurechlorid eingesetzt werden. Als Basen eignen sich beispielsweise Amine, wie Triethylamin, Diisopropylethylamin, Pyridin oder Lutidin oder auch Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxide, -carbonate oder -hydrogencarbonate. Die Reaktion wird vorteilhaft in einem inerten Lösemittel wie z. B. Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlokohlenstoff, Benzol, Toluol, Diethylether oder Tetrahydrofuran oder auch in Gemischen dieser Lösemittel in einem Temperaturbereich zwischen 0°C und 100°C, bevorzugt 20°C und 50°C durchgeführt.

Zur Herstellung von Verbindungen der Formel (Ia),



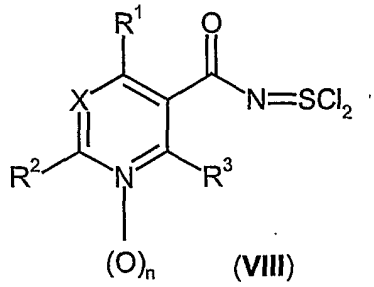
(Ia)

für die R^1, R^2 ,R^3, R^7, X und n die zur Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, Y Sauerstoff bedeutet und E einer Sauerstoff- oder Stickstoff-Einheit entspricht, verfährt man zweckmäßig so, daß man ein Amid der Formel (II) mit einem Halogenierungsreagens, wie tert.-Butylhypochlorit, in die N,N-Dichlorverbindung (VII), für die R^1, R^2, R^3, n und X die zur Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, überführt,



(VII)

und diese anschließend mit Schwefeldichlorid SCl_2 in eine Verbindung der Formel (VIII), für die R^1, R^2, R^3, n und X die zur Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, umwandelt,

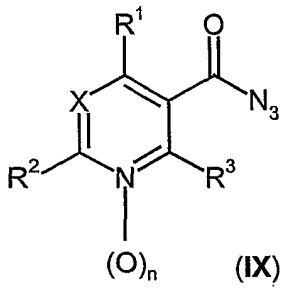


(VIII)

und letztere Verbindung mit mindestens zwei Äquivalenten eines Nucleophils HER^7, in dem ER^7 die oben zur Formel (Ia) angegebenen Bedeutungen hat, in Gegenwart einer Base zur Reaktion bringt. Geeignete Basen sind organische Basen, wie z. B. Triethylamin, Pyridin oder Lutidin oder Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxide,

-carbonate oder hydrgencarbonate, im Falle der Alkohole auch Alkali- oder Erdalkalimetall-hydride oder -amide. Die Reaktion wird vorteilhaft in einem inerten Lösemittel, wie Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlokohlenstoff, Benzol, Toluol, Diethylether oder Tetrahydrofuran oder auch in Gemischen dieser Lösemittel in einem Temperaturbereich zwischen 0°C und 100°C, bevorzugt 20°C und 50°C durchgeführt.

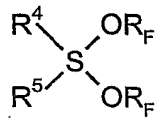
Zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I), in welchen R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, n und X die zur Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, Y Sauerstoff und m 0 bedeutet, kann weiterhin so verfahren werden, daß man ein Azid der Formel (IX),



(IX)

in welchem R^1, R^2, R^3, X und n die zu Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, mit einem Thioether R^4R^5S, worin R^4 und R^5 die zur Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Katalysators, wie z. B. $FeCl_2$ oder unter Bestrahlung umsetzt und unter Abspaltung von Stickstoff die Endprodukte erhält.

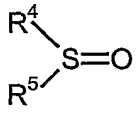
Die Verbindungen der Formel (I), in welchen R^1, R^2, R^3, n und X die zur Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, R^4 und R^5 Arylreste bedeuten, Y Sauerstoff und m 0 bedeutet, können weiterhin so erhalten werden, daß man ein Amid der Formel (II) mit einem Dialkoxy-diaryl-sulfuran der Formel (X), worin R^4 und R^5 Arylreste bedeuten und OR_F einen Fluoralkoxyrest, bevorzugt den 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-phenyl-2-propoxy-Rest bedeutet,



(X)

umsetzt.

Zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I), in welchen R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, n und X die zur Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, Y Sauerstoff und m 0 bedeutet, kann weiterhin so verfahren werden, daß man ein Sulfoxid der Formel (XI),



(XI)

in welchem R^4 und R^5 die zur Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Kondensationsmittels mit einem Amid der Formel (II) unter Wasserabspaltung zu den Verbindungen der Formel (I) umsetzt. Geeignete Kondensationsmittel sind beispielsweise Phosphoroxychlorid, Phosphor(V)-oxid, Methansulfonylchlorid, Sulfurylchlorid, Schwefeltrichlorid, Bortrifluorid, Dicyclohexylcarbodiimid, Arylcyanate oder Säureanhydride, bevorzugt Trifluoracetanhydrid oder Trifluormethansulfonsäureanhydrid.

Zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), in denen n 1 bedeutet, kann, vorzugsweise vor Einführung der SR^4R^5-Gruppe, am Pyridin-Stickstoff oxidiert werden (siehe z.B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd E 7b, Teil 2, S. 565, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1992). Geeignete Oxidationsmittel sind beispielsweise organische Persäuren, wie 3-Chlorperbenzoesäure, und H_2O_2.

Die nach den obigen Verfahren hergestellten Verbindungen der Formel (I) können, für den Fall, daß m 0 bedeutet, gegebenenfalls am Schwefel zu den Verbindungen der Formel (I), für die m 1 bedeutet, oxidiert werden (siehe z.B. Houben-Weyl. Methoden der Organischen Chemie, Bd E11, S. 1299 ff., G. Thieme Verlag, Stuttgart 1985). Geeignete Oxidationsmittel sind beispielsweise Natriumperjodat oder organische Persäuren, wie 3-Chlorperbenzoesäure.

Weiterhin können gegebenenfalls Verbindungen der Formel (I), für die R^2 und/oder R^3 ein Halogenatom, bevorzugt Chlor oder Fluor bedeuten, durch Umsetzung mit Alkoholen, Thiolen oder primären oder sekundären Aminen in Gegenwart einer Base in andere Verbindungen der Formel (I) überführt werden, in denen der Rest R^2 und/oder R^3 eine Alkoxy, Alkylthio- oder Aminogruppe bedeutet.

Weitere Hinweise zu Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen und der Verschiedenen Ausgangsprodukte finden sich in Standardwerken zur Organischen Synthese, wie z. B.: T. L. Gilchrist, C.J. Moody, Chem. Rev. **77**, 409 (1977) oder Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. E11, S.877.

Kollektionen aus Verbindungen der Formel (I), die nach oben genannten Schema synthetisiert werden können, können auch in parallelisierter Weise hergestellt werden, wobei dies in manueller, teilweise automatisierter oder vollständig automatisierter Weise geschehen kann. Dabei ist es beispielsweise möglich, die Reaktionsdurchführung, die Aufarbeitung oder die Reinigung der Produkte bzw. Zwischenstufen zu automatisieren. Insgesamt wird hierunter eine Vorgehensweise verstanden, wie sie beispielsweise durch S.H. DeWitt in "Annual Reports in Combinatorial Chemistry and Molecular Diversity: Automated Synthesis", Band 1, Verlag Escom 1997, Seite 69 bis 77 beschrieben ist.

Zur parallelisierten Reaktionsdurchführung und Aufarbeitung können eine Reihe von im Handel erhältlichen Geräten verwendet werden, wie sie beispielsweise von den Firmen Stem Corporation, Woodrolfe road, Tollesbury, Essex, CM9 8SE, England oder H+P Labortechnik GmbH, Bruckmannring 28, 85764 Oberschleißheim, Deutschland oder der Firma Radleys, Shirehill, Saffron Walden, Essex, England, angeboten werden. Für die parallelisierte Aufreinigung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) beziehungsweise von bei der Herstellung anfallenden Zwischenprodukten stehen unter anderem Chromatographieapparaturen zur Verfügung, beispielsweise der Firma ISCO, Inc., 4700 Superior Street, Lincoln, NE 68504, USA.

Die aufgeführten Apparaturen führen zu einer modularen Vorgehensweise, bei der die einzelnen Arbeitsschritte automatisiert sind, zwischen den Arbeitsschritten jedoch manuelle Operationen durchgeführt werden müssen. Dies kann durch den Einsatz von teilweise oder vollständige integrierten Automationssystemen umgangen werden, bei denen die jeweiligen Automationsmodule beispielsweise durch Roboter bedient werden. Derartige Automationssysteme können zum Beispiel von der Firma Zymark Corporation, Zymark Center, Hopkinton, MA 01748, USA bezogen werden.

Neben den hier beschriebenen kann die Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) vollständig oder partiell durch Festphasen - unterstützte Methoden erfolgen. Zu diesem Zweck werden einzelne Zwischenstufen oder alle Zwischenstufen der Synthese oder einer für die entsprechende Vorgehensweise angepaßten Synthese an ein Syntheseharz gebunden. Festphasen – unterstützte Synthesemethoden sind in der Fachliteratur hinreichend beschrieben, z.B. Barry A. Bunin in "The Combinatorial Index", Verlag Academic Press, 1998.
Die Verwendung von Festphasen-unterstützten Synthesemethoden erlaubt eine Reihe von literaturbekannten Protokollen, die wiederum manuell oder automatisierten ausgeführt werden können. Zum Beispiel kann die "Teebeutelmethode" (Houghten, US 4,631,211; Houghten et al., Proc. Natl. Acad. Sci, 1985, 82, 5131-5135) mit Produkten der Firma IRORI, 11149 North Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037, USA teilweise automatisiert werden. Die Automatisierung von Festphasen unterstützten Parallelsynthesen gelingt beispielsweise durch Apparaturen der Firmen Argonaut Technologies, Inc., 887 Industrial Road, San Carlos, CA 94070, USA oder MultiSynTech GmbH, Wullener Feld 4, 58454 Witten, Deutschland.

Die Herstellung gemäß der hier beschriebenen Verfahren liefert Verbindungen der Formel (I) in Form von Substanzkollektionen, die Bibliotheken genannt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Bibliotheken, die mindestens zwei Verbindungen der Formel (I) enthalten.

Die Verbindungen der Formel (I) eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren, Helminthen und Mollusken, ganz besonders bevorzugt zur Bekämpfung von Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, bei der Tierzucht, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Acarina z.B. 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., Eotetranychus spp., Oligonychus spp., Eutetranychus spp..

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus aselus, Armadium vulgare, Porcellio scaber.

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

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus carpophagus, Scutigera spp..

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. Scutigerella immaculata.

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

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

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica, Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus differentialis, Schistocerca gregaria.

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

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

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

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

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp..
Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Doralis fabae, Doralis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelus bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp..
Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Laphygma exigua, Mamestra brassicae, Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylloides chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma, Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp..
Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hypobosca 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.
Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopsis, Ceratophyllus spp..
Aus der Ordnung der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans.
Aus der Klasse der Helminthen z.B. Haemonchus, Trichostrongulus, Ostertagia, Cooperia, Chabertia, Strongyloides, Oesophagostomum, Hyostrongulus, Ancylostoma, Ascaris und Heterakis sowie Fasciola.

Aus der Klasse der Gastropoda z.B. Deroceras spp., Arion spp., Lymnaea spp., Galba spp., Succinea spp., Biomphalaria spp., Bulinus spp., Oncomelania spp..
Aus der Klasse der Bivalva z.B. Dreissena spp..

Zu den pflanzenparasitären Nematoden, die erfindungsgemäß bekämpft werden können, gehören beispielsweise die wurzelparasitären Bodennematoden wie z.B. solche der Gattungen Meloidogyne (Wurzelgallennematoden, wie Meloidogyne incognita, Meloidogyne hapla und Meloidogyne javanica), Heterodera und Globodera (zystenbildende Nematoden, wie Globodera rostochiensis, Globodera pallida, Heterodera trifolii) sowie der Gattungen Radopholus wie Radopholus similis, Pratylenchus wie Pratyglenchus neglectus, Pratylenchus penetrans und Pratylenchus curvitatus;
Tylenchulus wie Tylenchulus semipenetrans, Tylenchorhynchus, wie Tylenchorhynchus dubius und Tylenchorhynchus claytoni, Rotylenchus wie Rotylenchus robustus, Heliocotylenchus wie Haliocotylenchus multicinctus, Belonoaimus wie Belonoaimus longicaudatus, Longidorus wie Longidorus

elongatus, Trichodorus wie Trichodorus primitivus und Xiphinema wie Xiphinema index.

Ferner lassen sich mit den erfindungsgemäßen Verbindungen die Nematodengattungen Ditylenchus (Stengelparasiten, wie Ditylenchus dipsaci und Ditylenchus destructor), Aphelenchoides (Blattnematoden, wie Aphelenchoides ritzemabosi) und Anguina (Blütennematoden, wie Anguina tritici) bekämpfen.

Die Erfindung betrifft auch Mittel, beispielsweise Pflanzenschutzmittel, vorzugsweise insektizide, akarizide, ixodizide, nematizide, molluskizide oder fungizide, besonders bevorzugt insektizide und akarizide Mittel, die eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) neben geeigneten Formulierungshilfsmitteln enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Wirkstoffe der Formel (I) im allgemeinen zu 1 bis 95 Gew.-%.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel gibt man den Wirkstoff und die weiteren Zusätze zusammen und bringt sie in eine geeignete Anwendungsform.

Die Erfindung betrifft auch Mittel, insbesondere insektizide und akarizide Mittel, die die Verbindungen der Formel (I) neben geeigneten Formulierungshilfsmitteln enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Wirkstoffe der Formeln (I) im allgemeinen zu 1 bis 95 Gew.-%. Sie können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem wie es durch die biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben ist. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen daher beispielsweise in Frage:
Spritzpulver (WP), emulgierbare Konzentrate (EC), wäßrige Lösungen (SL), Emulsionen, versprühbare Lösungen, Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis (SC), Suspoemulsionen (SE), Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate in Form von Mikro-,

Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, wasserdispergierbare Granulate (WG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln, Wachse oder Köder.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986; van Falkenberg, "Pesticides Formulations", Marcel Dekker N.Y., 2nd Ed. 1972-73; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel, d.h. Träger- und/oder oberflächenaktive Stoffe, wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Garriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J.; H. v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1950; McCutcheon's, "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1967; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hanser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix. Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z.B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, Alkyl- oder Alkylphenol-sulfonate und Dispergiermittel, z.B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium enthalten.
Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol

oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-dodecylbenzol-sulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitan-Fettsäureester oder Polyoxethylensorbitester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit, Pyrophillit oder Diatomeenerde. Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration üblicherweise etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige Formulierungen enthalten meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 2 bis 20 Gew.-%. Bei Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden.

Daneben enthalten die genannten Wirkstofformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel, Füll- oder Trägerstoffe.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Konzentrate gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und teilweise auch bei Mikrogranulaten mittels Wasser. Staubförmige und granulierte Zubereitungen sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit u.a. variiert die erforderliche Aufwandmenge. Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z.B. zwischen 0,0005 und 10,0 kg/ha oder mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,001 und 5 kg/ha Wirkstoff.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischungen mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen.

Zu den Schädlingsbekämpfungsmitteln zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, Formamidine, Zinnverbindungen und durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe.

Bevorzugte Mischungspartner sind:

1. aus der Gruppe der Phosphorverbindungen
Acephate, Azamethiphos, Azinphos-ethyl, Azinphos-methyl, Bromophos, Bromophos-ethyl, Cadusafos (F-67825), Chlorethoxyphos, Chlorfenvinphos, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-methyl, Demeton, Demeton-S-methyl, Demeton-S-methyl sulfon, Dialifos, Diazinon, Dichlorvos, Dicrotophos, Dimethoate, Disulfoton, EPN, Ethion, Ethoprophos, Etrimfos, Famphur, Fenamiphos, Fenitriothion, Fensulfothion, Fenthion, Flupyrazofos, Fonofos, Formothion, Fosthiazate, Heptenophos, Isazophos, Isothioate, Isoxathion, Malathion,

Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Salithion, Mevinphos, Monocrotophos, Naled, Omethoate, Oxydemeton-methyl, Parathion, Parathion-methyl, Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosfolan, Phosphocarb (BAS-301), Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimiphos, Pirimiphos-ethyl, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Propaphos, Proetamphos, Prothiofos, Pyraclofos, Pyridapenthion, Quinalphos, Sulprofos, Temephos, Terbufos, Tebupirimfos,Tetrachlorvinphos, Thiometon, Triazophos, Trichlorphon, Vamidothion;

2. aus der Gruppe der Carbamate

Alanycarb (OK-135), Aldicarb, 2-sec.-Butylphenylmethylcarbamate (BPMC), Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Cloethocarb, Benfuracarb, Ethiofencarb, Furathiocarb, HCN-801, Isoprocarb, Methomyl, 5-Methyl-m-cumenylbutyryl(methyl)carbamate, Oxamyl, Pirimicarb, Propoxur, Thiodicarb, Thiofanox, 1-Methylthio(ethylideneamino)-N-methyl-N-(morpholinothio)carbamate (UC 51717), Triazamate;

3. aus der Gruppe der Carbonsäureester

Acrinathrin, Allethrin, Alphametrin, 5-Benzyl-3-furylmethyl-(E)-(1R)-cis-2,2-dimethyl-3-(2-oxothiolan-3-ylidenemethyl)cyclopropanecarboxylate, Beta-Cyfluthrin, alpha-Cypermethrin, Beta-Cypermethrin, Bioallethrin, Bioallethrin((S)-cyclopentylisomer), Bioresmethrin, Bifenthrin, (RS)-1-Cyano-1-(6-phenoxy-2-pyridyl)methyl-(1RS)-trans-3-(4-tert.butylphenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate (NCI 85193), Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cythithrin, Cypermethrin, Cyphenothrin, Deltamethrin, Empenthrin, Esfenvalerate, Fenfluthrin, Fenpropathrin, Fenvalerate, Flucythrinate, Flumethrin, Fluvalinate (D-Isomer), Imiprothrin (S-41311), Lambda-Cyhalothrin, Permethrin, Phenothrin ((R)-Isomer), Prallethrin, Pyrethrine (natürliche Produkte), Resmethrin, Tefluthrin, Tetramethrin, Theta-Cypermethrin, Tralomethrin, Transfluthrin, Zeta-Cypermethrin (F-56701);

4. aus der Gruppe der Amidine

Amitraz, Chlordimeform;

5. aus der Gruppe der Zinnverbindungen
Cyhexatin, Fenbutatinoxide;

6. Sonstige
Abamectin, ABG-9008, Acetamiprid, Acequinocyl, Anagrapha falcitera, AKD-1022, AKD-3059, ANS-118, Azadirachtin, Bacillus thuringiensis, Beauveria bassianea, Bensultap, Bifenazate, Binapacryl, BJL-932, Bromopropylate, BTG-504, BTG-505, Buprofezin, Camphechlor, Cartap, Chlorobenzilate, Chlorfenapyr, Chlorfluazuron, 2-(4-Chlorphenyl)-4,5-diphenylthiophen (UBI-T 930), Chlorfentezine, Chlorproxyfen, Chromafenozide, Clothianidine, Cyclopropancarbonsäure-(2-naphthylmethyl)ester (Ro12-0470), Cyromazin, Diacloden (Thiamethoxam), Diafenthiuron, DBI-3204, N-(3,5-Dichlor-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluor-1-propyloxy) phenyl)carbamoyl)-2-chlorbenzcarboximidsäureethylester, DDT, Dicofol, Diflubenzuron, N-(2,3-Dihydro-3-methyl-1,3-thiazol-2-ylidene)-2,4-xylidine, Dihydroxymethyl-dihydroxypyrrolidin, Dinobuton, Dinocap, Diofenolan, Emamectin-Benzoate, Endosulfan, Ethiprole (Sulfethiprole), Ethofenprox, Etoxazole, Fenazaquin, Fenoxycarb, Fipronil, Fluazuron, Flumite (Flufenzine, SZI-121), 2-Fluoro-5-(4-(4-ethoxyphenyl)-4-methyl-1-pentyl)diphenylether (MTI 800), Granulose- und Kernpolyederviren, Fenpyroximate, Fenthiocarb, Fluacrypyrim, Flubenzimine, Flubrocythrinate, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Flufenprox, Flufenzine, Fluproxyfen, Gamma-HCH, Halofenozide, Halfenprox, Hexaflumuron (DE_473), Hexythiazox, HOI-9004, Hydramethylnon (AC 217300), IKI-220, Indoxacarb, Ivermectin, L-14165, Imidacloprid, Indoxacarb (DPX-MP062), Kanemite (AKD-2023), Lufenuron, M-020, M-020, Methoxyfenozide, Milbemectin, NC-196, Neemgard, Nidinotefuran, Nitenpyram, 2-Nitromethyl-4,5-dihydro-6H-thiazin (DS 52618), 2-Nitromethyl-3,4-dihydrothiazol (SD 35651), 2-Nitromethylene-1,2-thiazinan-3-ylcarbamaldehyde (WL 108477), Novaluron, Pirydaryl, Propargite, Protrifenbute, Pymethrozine, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxyfen, NC-196, NC-1111, NNI-9768, Novaluron (MCW-275), OK-9701, OK-9601, OK-9602, OK-9802, R-195, RH-0345, RH-2485, RYI-210, S-1283,

S-1833, SI-8601, Silafluofen, Silomadine (CG-177), Spinosad, Spirodiclofen, SU-9118, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Teflubenzuron, Tetradifon, Tetrasul, Thiacloprid, Thiocyclam, Thiamethoxam, Tolfenpyrad, Triazamate, Triethoxyspinosyn A, Triflumuron, Verbutin, Vertalec (Mykotal), YI-5301,

Die oben genannten Kombinationspartner stellen bekannte Wirkstoffe dar, die zum großen Teil in Ch.R Worthing, S.B. Walker, The Pesticide Manual, 12. Auflage, British Crop Protection Council Farnham, 2000 beschrieben sind.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann von 0,00000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,00001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von Endo- und Ektoparasiten auf dem veterinärmedizinischen Gebiet bzw. auf dem Gebiet der Tierhaltung. Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht hier in bekannter Weise wie durch orale Anwendung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Granulaten, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens (Dippen), Sprühens (Sprayen), Aufgießen (pour-on and spot-on) und des Einpuderns sowie durch parenterale Anwendung in Form beispielsweise der Injektion.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) können demgemäß auch besonders vorteilhaft in der Viehhaltung (z.B. Rinder, Schafe, Schweine und Geflügel wie Hühner, Gänse usw.) eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden den Tieren die Verbindungen, gegebenenfalls in geeigneten Formulierungen und gegebenenfalls mit dem Trinkwasser oder Futter oral verabreicht. Da eine Ausscheidung im Kot in wirksamer

Weise erfolgt, läßt sich auf diese Weise sehr einfach die Entwicklung von Insekten im Kot der Tiere verhindern. Die jeweils geeigneten Dosierungen und Formulierungen sind insbesondere von der Art und dem Entwicklungsstadium der Nutztiere und auch vom Befallsdruck abhängig und lassen sich nach den üblichen Methoden leicht ermitteln und festlegen. Die Verbindungen können bei Rindern z.B. in Dosierungen von 0,01 bis 1 mg/kg Körpergewicht eingesetzt werden.

Neben den bisher genannten Applikationsverfahren zeigen die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eine hervorragende systemische Wirkung. Die Wirkstoffe können daher auch über Pflanzenteile, unterirdische wie oberirdische (z.B. Wurzel, Stolonen, Stengel, Stamm, Blatt), in die Pflanzen eingebracht werden, wenn die Wirkstoffe in flüssiger oder fester Form auf, in und/oder in die direkte Umgebung der Pflanze appliziert werden (z.B. Granulate in der Erdapplikation, Applikation in gefluteten Reisfeldern, Stamminjektion bei Bäumen, Stengelbandagen bei perenierenden Pflanzen).

Daneben sind die erfindungsgemäßen Wirkstoffe, die gegebenfalls in Coformulierung mit Fungiziden in besonderer Weise zur Behandlung von vegetativem und generativem pflanzlichem Vermehrungsmaterial einsetzbar, wie z.B. von Saatgut von beispielsweise Getreide, Gemüse, Baumwolle, Reis, Zuckerrübe und anderen Kultur- und Zierpflanzen, von Zwiebeln, Stecklingen und Knollen weiterer vegetativ vermehrter Kultur- und Zierpflanzen. Die Behandlung hierfür kann vor der Saat bzw. dem Pflanzvorgang erfolgen (z.B. durch spezielle Techniken des 'Seed Coatings', durch Beizung in flüssiger oder fester Form oder als 'Seedbox Treatment'), während des Saatvorgangs bzw. des Pflanzens oder nach dem Saat- bzw. Pflanzvorgang durch spezielle Applikationstechniken (z.B. Saatreihenbehandlung). Die angewandte Wirkstoffmenge kann entsprechend der Anwendung in einem größerem Bereich schwanken. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 1 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche. Die Behandlungsverfahren für pflanzliches Vermehrungsmaterial und das so behandelte pflanzliche Vermehrungsmaterial sind weitere Gegenstände der Erfindung.

Die Verbindungen der Formel (I) können auch zur Bekämpfung von Schadpflanzen in Kulturen von bekannten oder noch zu entwickelnden gentechnisch veränderten Pflanzen eingesetzt werden. Die transgenen Pflanzen zeichnen sich in der Regel durch besondere vorteilhafte Eigenschaften aus, beispielsweise durch Resistenzen gegenüber bestimmten Pflanzenschutzmitteln, Resistenzen gegenüber Pflanzenkrankheiten oder Erregern von Pflanzenkrankheiten, wie bestimmten Insekten oder Mikroorganismen, wie Pilzen, Bakterien oder Viren. Andere besondere Eigenschaften betreffen z.B. das Erntegut hinsichtlich Menge, Qualität, Lagerfähigkeit, Zusammensetzung und spezieller Inhaltsstoffe. So sind transgene Pflanzen mit erhöhtem Stärkegehalt oder veränderter Qualität der Stärke oder solche mit anderer Fettsäurezusammensetzung des Ernteguts bekannt.

Bevorzugt ist die Anwendung in wirtschaftlich bedeutenden transgenen Kulturen von Nutz- und Zierpflanzen, z.B. von Getreide, wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Hirse, Reis, Maniok und Mais, oder auch Kulturen von Zuckerrübe, Baumwolle, Soja, Raps, Kartoffel, Tomate, Erbse und anderen Gemüsesorten.

Bei der Anwendung in transgenen Kulturen, insbesondere mit Insektenresistenzen treten neben den in anderen Kulturen zu beobachtenden Wirkungen gegenüber Schadorganismen oftmals Wirkungen auf, die für die Applikation in der jeweiligen transgenen Kultur spezifisch sind, beispielsweise ein verändertes oder speziell erweitertes Schädlingsspektrum, das bekämpft werden kann oder veränderte Aufwandmengen, die für die Applikation eingesetzt werden können.

Gegenstand der Erfindung ist deshalb auch die Verwendung von Verbindungen der Formel (I) zur Bekämpfung von Schadorganismen in transgenen Kulturpflanzen.

Neben lethaler Wirkung auf Schädlingen zeichnen sich die Verbindungen der Formel (I) auch durch einen ausgeprägten Repellenteffekt aus.

Repellent im Sinne der Verbindung ist ein Stoff oder Stoffgemisch, das abwehrend oder vertreibend auf andere Lebewesen, insbesondere Schädlinge und Lästlinge wirkt. Der Begriff umfaßt dabei auch Effekte wie den Antifeeding-Effekt, wobei die Nahrungsaufnahme gestört oder verhindert wird (fraßabweisender Effekt), Unterdrückung der Eiablage oder eine Beeinflussung der Populationsentwicklung.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung von Verbindungen der Formel (I) zur Erzielung der genannten Effekte, insbesondere bei den in den biologischen Beispielen benannten Schädlingen.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Abwehr oder Vertreibung von Schadorganismen, wobei man eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) an dem Ort ausbringt, von dem die Schadorganismen ferngehalten oder vertrieben werden sollen.

Ausbringen kann im Falle einer Pflanze beispielsweise eine Behandlung der Pflanze aber auch des Saatguts bedeuten.

Es ist, was die Beeinflussung von Populationen angeht von Interesse, daß die Effekte auch hintereinander bei der Entwicklung einer Population beobachtet werden, wobei sie sich aufaddieren können. Hierbei kann der Einzeleffekt selbst nur einen Wirkungsgrad deutlich unter 100 %ige haben und insgesamt am Ende doch eine 100 % Wirkung erreicht werden.

Außerdem zeichnen sich die Verbindungen der Formel (I) dadurch aus, daß man – will man die oben angeführten Effekte ausnutzen – zu einem früheren Zeitpunkt als bei einer direkten Bekämpfung üblich das Mittel appliziert. Der Effekt hält häufig lange Zeit an, so daß eine Wirkungsdauer von mehr als 2 Monaten erreicht wird.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen beinhaltet neben direkter Applikation auf die Schädlinge jede andere Applikation, bei der Verbindungen der

Formel (I) auf die Schädlinge wirken. Solche indirekten Applikationen können beispielsweise in der Anwendung von Verbindungen liegen, die, beispielsweise im Boden, der Pflanze oder dem Schädling, zu Verbindungen der Formel (I) zerfallen oder abgebaut werden.

Auf den Inhalt der deutschen Patentanmeldung 10014006.8 und 10057911.6, deren Priorität die vorliegende Anmeldung beansprucht, sowie der beiliegenden Zusammenfassung wird ausdrücklich Bezug genommen; er gilt durch Zitat als Bestandteil dieser Beschreibung.

Nachfolgende Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.

A. Chemische Beispiele

Herstellung von Ausgangsprodukten

Herstellung von N-Chlor-4-trifluormethylnicotinsäureamiden (Verbindungen (III))

1a. Eine Mischung von 0,01 mol 4-Trifluormethylnicotinamid oder 2,6-Dichlor-4-trifluormethylnicotinamid und 0,012 mol tert.-Butylhypochlorit in 20 ml CCl_4 wurde 2 Stunden auf 80°C erhitzt (Wasserbad). Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf 15-20°C wurden die ausgefallenen N-Chloramide abfiltriert, mit 10 ml CCl_4 gewaschen und bei 40-50°C im Vakuum (10-15mm Hg) getrocknet.
N-Chlor-4-trifluormethylnicotinamid : Ausbeute 85% Fp. 136-138°C.
N-Chlor-2,6-dichlor-4-trifluormethylnicotinamid : Ausbeute 80%, Fp. 160-161°C.

1b. 4-Trifluormethyl-N-chlornicotinamidhydrochlorid
In einem 0.5 L Vierhalskolben mit PKG-Rührer, Thermometer, Gaseinleitungsrohr und Kühler legte man 150 g 5 % HCl und 50 g von 4-Trifluormethylnicotinamid vor, rührte 15 min bei Raumtemperatur und dann leitete man 20 g Cl_2 aus der Gasflasche durch, so daß das Chlor fast vollständig aufgenommen wurde. Nach der Zugabe von ca. 10 g des Chlors löste sich das Edukt auf und das Produkt fiel als weißer Niederschlag aus. Man saugte kristallines Produkt ab, dabei wurde die Mutterlauge separat aufgehoben. Man wusch es einmal mit 30-40 ml eiskaltem Wasser und trocknete es. Man bekam 58 g Produkt 92 % Ausbeute (S.P. (Zersetzung) 150 °C, Aktives Chlor 13.7 %, HCl 13.5 %). Das Produkt reagierte mit $NaHCO_3$ mit der Bildung von N-Chlor-4-trifluormethylnicotinamid mit S.P. 140-141 °C.

1c. 4-Trifluormethyl-N-chlornicotinamidhydrotetrafluorborat.

Man löste 10 g von N-Chlor-4-trifluormethylnicotinamidhydrochlorid in 30 ml Ethanol und gab die Lösung von 10 $NaBF_4$ in 10 ml HBF_4 zu. Man rührte 20 min nach, saugte kristallines Produkt ab und wusch es einmal mit 30-40 ml eiskaltem Wasser und trocknete es. Man bekam 12 g des 4-Trifluormethyl-N-chlornicotinamidhydrotetrafluorborats.

2. Synthese von Sulfoxylsäureamiden ($R_2N—S—NR_2$).

Eine Lösung von 0,02 mol SCl_2 in 20ml trockenem Diethylether wurde unter Rühren bei 0-5°C zu einer Lösung von 0,08 mol des sekundären Amins in 50ml trockenem Diethylether zugetropft.

Die Reaktionsmischung wurde 1 Stunde bei 20-25°C gerührt, das ausgefallene Aminhydrochlorid abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingeengt (10-15mm Hg, 25-30°C). Die Dialkylamide der Sulfoxylsäure sind Öle, die durch Vakuumdestillation gereinigt wurden (bis auf das Bis-amylamid, das nicht weiter gereinigt wurde).

Me_2N-S-NMe_2, Ausbeute 78%, Kp. 35-40°C (30mm Hg).
Et_2N-S-NEt_2, Ausbeute 70%, Kp. 88-90°C (15mm Hg).
(i-Pr_2)N-S-N(i-Pr)$_2$, Ausbeute 68%, Kp. 105-108°C (15mm Hg).
(n-Bu_2)N-S-N(n-Bu)$_2$, Ausbeute 85%, Kp. 118-120°C (0,1mm Hg).
Ph(Et)N-S-NPh(Et), Ausbeute 70%, Kp. 185-188°C (0,04mm Hg).
(n-Am_2)N-S-N(n-Am)$_2$, Ausbeute 76%.

3. Synthese von N,N-Dichloramiden der 4-Trifluormethylnicotinsäure und N,N-Dichloramiden der 2,6-Dichlor-4-trifluormethylnicotinsäure (Verbindungen (**VII**))

Eine Mischung von 0,02 mol 4-Trifluormethylnicotinsäureamid oder 2,6-Dichlor-4-trifluormethylnicotinsäureamid, 0,044 mol t-Butylhypochlorit und 20 ml CCl_4 wurde 2 Stunden auf 70°C erhitzt. Das Lösungsmittel und t-Butanol wurden im

Vakuum abgezogen (10-15mm Hg, 60°C) getrocknet. Die resultierenden N,N-Dichloramide sind gelbe Öle, die ohne weitere Aufreinigung eingesetzt wurden.

4-Trifluormethyl-nicotinsäure-Derivat: Ausbeute 95%, ^{19}F-NMR (CCl_4): -63,25
2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-nicotinsäure-Derivat: Ausbeute 92%, ^{19}F-NMR (CCl_4): -63,82

4. Synthese von N-3-(4-Trifluormethyl)-pyridoyl-imido-schweflige säure-dichloriden (Verbindungen (**VIII**))

Alle Lösungsmittel für diese Reaktion müssen wasserfrei sein. Eine Lösung von 0,02 mol der vorstehend beschriebenen N,N-Dichloramide in 10 ml CCl_4 wurde bei 0-5°C unter Rühren zu einer Lösung von 0,02 mol Schwefeldichlorid in 20 ml CCl_4 gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 15 Minuten bei 0-5°C und dann 2 Stunden bei 20-25°C gerührt. Eine geringe Menge Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat bei 10-15mm Hg und 50-60°C im Vakuum eingeengt. Die Produkte sind leicht braune Öle und wurden ohne weitere Reinigung umgesetzt.

4-Trifluormethylnicotinsäure-Derivat: Ausbeute 93%, ^{19}F-NMR (CCl_4): -62,69
2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-nicotinsäure-Derivat: Ausbeute 94%, ^{19}F-NMR (CCl_4): -61,42

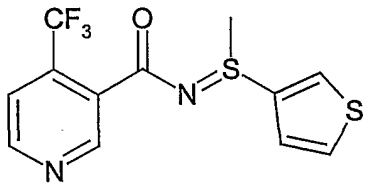
Herstellung der Endprodukte

Eine Lösung von 0,01 mol Dialkylsulfid, Alkyl-arylsulfid oder Sulfoxylsäurediamid und 0,01 mol Triethylamin in 10 ml Benzol wurden bei 20-25°C zu einer Lösung von 0,01 mol N-Chlornicotinamid in 15 ml Benzol oder Acetonitril zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 3 Stunden bei 20-25°C gerührt, das ausgefallene Triethylaminhydrochlorid

abfiltriert und das Filtrat bei 40-50°C im Vakuum (10-15mm Hg) eingeengt und wenn nötig, an Kieselgel chromatographiert.

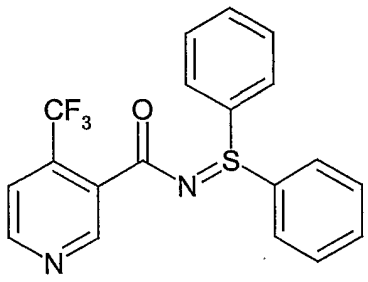
Auf diese Weise wurden z. B. die Beispiele 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 11, 12, 16, 19 oder 203 erhalten.

Bsp. Nr. 66



0,50 g (0,0015 mol) Methyl-(3-thienyl)-sulfimid - (2,4,6-Trimethylbenzolsulfonat) und 0,38 g (0,0018 mol) 4-Trifluormethyl-nicotinsäurechlorid wurden in 20 ml Dichlormethan gelöst und bei 0°C eine Lösung von 0,38 g (0.0038 mol) Triethylamin in 5 ml Dichlormethan zugetropft. Man rührte 1,5 Tage bei Raumtemperatur, schüttelte mit gesättigter Kochsalzlösung aus und trocknete die organische Phase. Nach dem Einengen verblieb ein farbloser Feststoff, der zur weiteren Reinigung an Kieselgel chromatographiert wurde. Man erhielt 390mg (81,6% d. Th.) Produkt als farblosen Feststoff. Fp. 94-95°C

Beispiel Nr. 464



0,87g (1,2mmol) S,S-Bis-[α,α-bis-(trifluormethyl)-benzyloxy]-diphenylsulfuran (Martins Sulfuran-Dehydratisierungsmittel, Aldrich) und 0,25 g (1,3mmol) 4-Trifluormethyl-nicotinsäureamid wurden 6 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Stehen über Nacht wurde eingeengt und der Rückstand mit Heptan verrührt. Man

filtrierte vom ungelösten Feststoff ab (nicht umgesetztes Amid) und chromatographierte den Rückstand an Kieselgel (Ethylacetat/Heptan 9:1). Man erhielt 0,12g (25,6% d. Th.) Produkt als farblosen Feststoff. Fp. 102-103°C

Umsetzung der Verbindungen (**VIII**) zu den Endprodukten

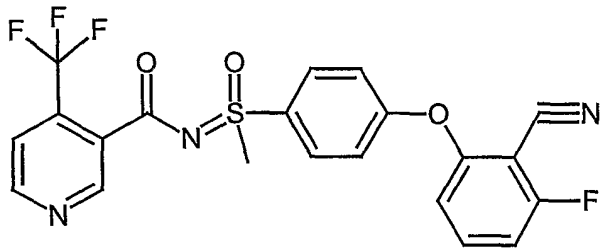
Eine Lösung von 0,061 mol Dialkylamin in 50 ml Benzol wurde bei 5-10°C zu einer Lösung von 0,015 mol der vorstehend beschriebenen Dichlorsulfimide (**VIII**) in 30 ml Benzol gegeben (im Fall von Dimethylamin wurde Dimethylamingas durch die Lösung geleitet). Die Reaktionsmischung wurde 20 Stunden bei 20-25°C gerührt und das ausgefallene Aminhydrochlorid abfiltriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeengt (10-15mm Hg bei 50-60°C) und das Endprodukt durch Umkristallisation oder Waschen mit Hexan gereinigt.
Beispiele 5, 6, 10, 29, 30 und 31 wurden auf diese Weise erhalten.

Synthese von N-(2-Amino-6-chlor-4-trifluormethyl-nicotinoyl)-sulfimiden

Eine Mischung von 0,01 mol eines (2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-nicotinoyl)-sulfimids und 0,02 mol des korrespondierenden Amins in 15 ml Benzol wurde 3 Stunden auf 80°C erhitzt. Im Falle des Dimethylamins wurde die Reaktion durch Blubbern des gasförmigen Amins durch die Lösung bei 20-25°C durchgeführt. Das Hydrochlorid des Amins wurde abfiltriert und das Filtrat im Vakuum (10-15mm Hg bei 50-60°C) eingeengt. Das Endprodukt wurde mit Hexan gewaschen und durch Umkristallisation gereinigt.

Beispiele 33, 35 und 36 wurden auf diese Weise erhalten.

Synthese von Sulfoximiden



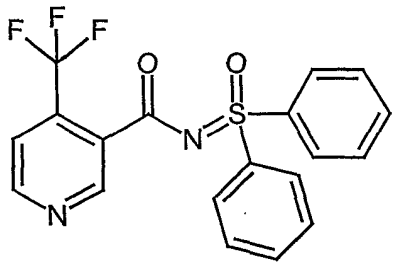
Beispiel 718

500mg (1,7mmol) [4-(2-Cyano-3-fluor-phenoxy)-phenyl]-methyl-sulfoximin und 210mg (2,0mmol) Triethylamin wurden in 20ml Dichlormethan vorgelegt und bei 0°C eine Lösung von 430mg (2,0mmol) 4-Trifluormethylnicotinsäurechlorid zugetropft. Es wurde 6 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Man engte ein, nahm mit Wasser/Dichlormethan auf, trocknete die organische Phase und entfernte das Lösemittel. Zur weiteren Reinigung wurde an Kieselgel chromatographiert (Ethylacetat/Heptan 9:1). Man erhielt ein Harz, das beim Verreiben mit Heptan kristallisierte.

Ausbeute: 420mg farblose Kristalle (53,3% d.Th.)

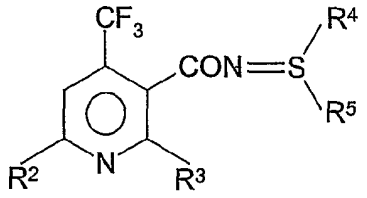
Fp.: 100-102°C

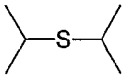
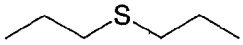
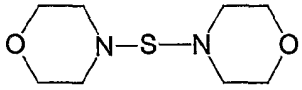
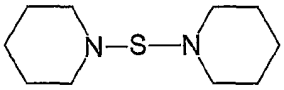
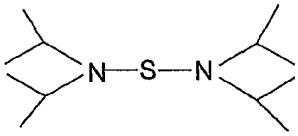
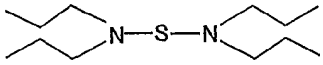
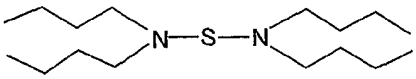
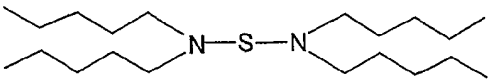
Beispiel 700

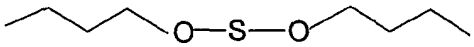
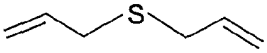
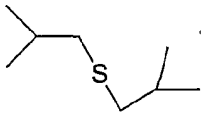
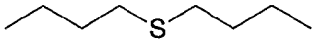
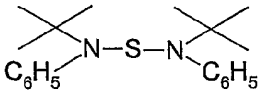
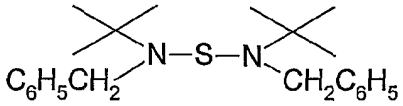
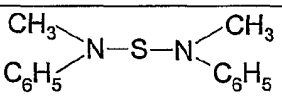
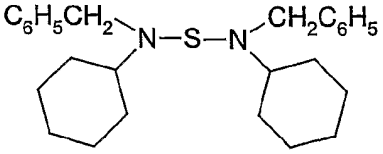
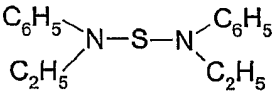
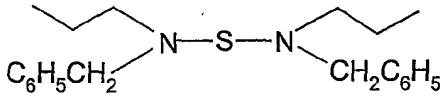
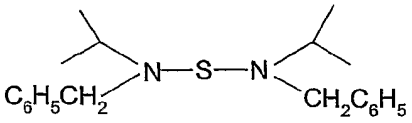


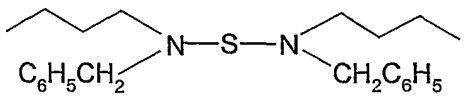
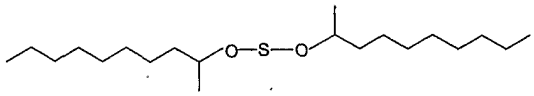
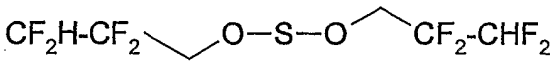
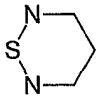
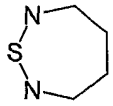
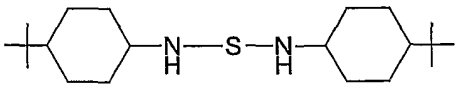
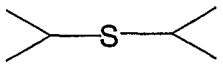
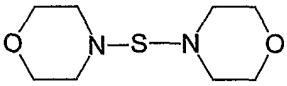
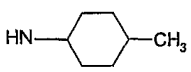
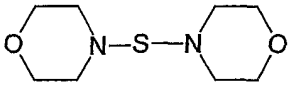
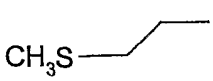
Zu einer Lösung von 270mg (0,75mmol) (4-Trifluormethyl-nicotinoyl)-diphenyl-sulfimid in 10ml Dichlormethan tropfte man bei 0°C eine Lösung von 170mg (0,98mmol) 3-Chlor-perbenzoesäure und rührte bei Raumtemperatur nach. Nach Stehen über Nacht wurde zweimal mit Natriumbicarbonat-Lösung ausgerührt und die organische Phase getrocknet und eingeengt. Zur weiteren Reinigung wurde an Kieselgel chromatographiert (Ethylacetat). Man erhält 120mg (41% d. Th) Produkt als farbloses Öl.

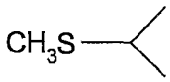
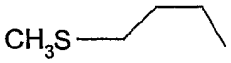
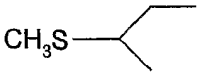
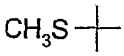
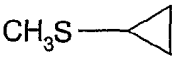
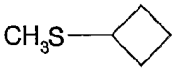
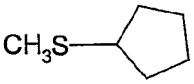
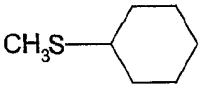
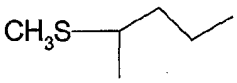
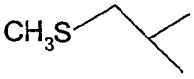
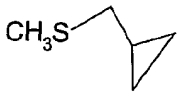
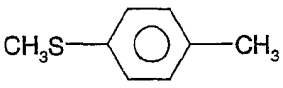
Tabelle 1

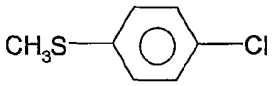
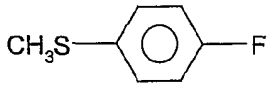
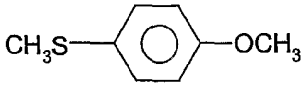
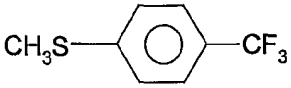
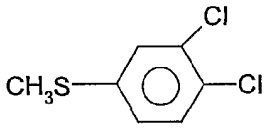
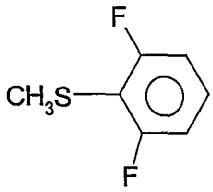
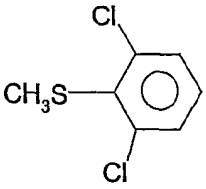
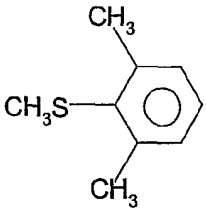


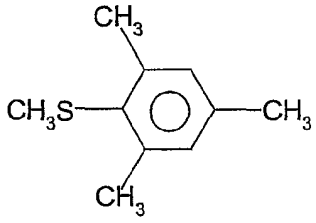
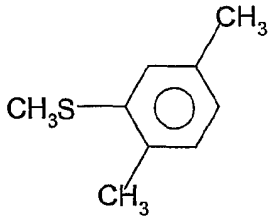
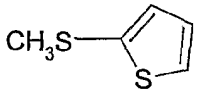
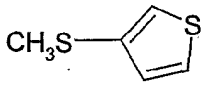
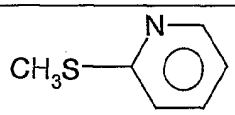
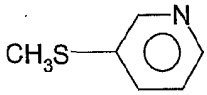
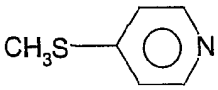
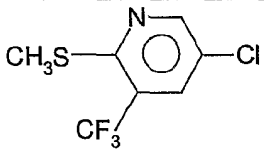
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
1	H	H	$S(CH_3)_2$	86 - 90
2	H	H		87 - 89
3	H	H	$S(C_2H_5)_2$	52 - 53
4	H	H		Öl
5	H	H	$S[N(CH_3)_2]_2$	87 - 89
6	H	H	$S[N(C_2H_5)_2]_2$	40 - 45
7	H	H		86 - 89
8	H	H		99 - 101
9	H	H		101 – 102
10	H	H		61 - 62
11	H	H		Öl
12	H	H		Öl

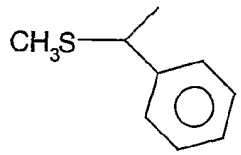
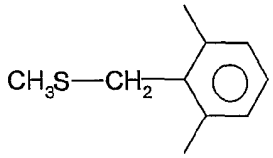
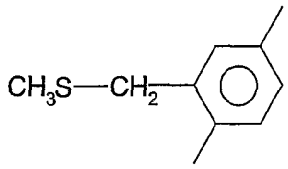
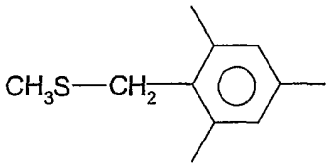
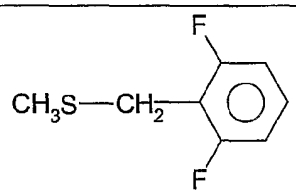
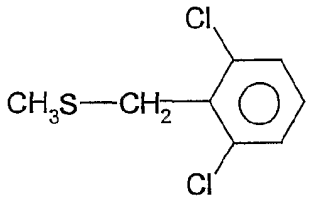
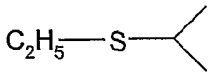
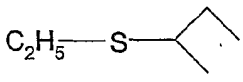
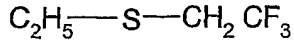
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
13	H	H		Öl
14	H	H		Öl
15	H	H		64 - 65
16	H	H		Öl
17	H	H	$(C_6H_5CH_2)_2S$	104 - 105
18	H	H	$C_2H_5O-S-OC_2H_5$	Öl
19	H	H		Öl
20	H	H		156 - 157
21	H	H		80 - 81
22	H	H		101
23	H	H		Öl
24	H	H		Öl
25	H	H		Öl

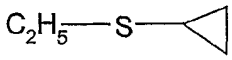
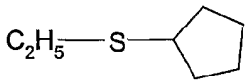
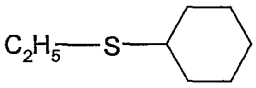
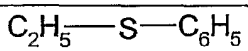
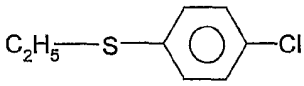
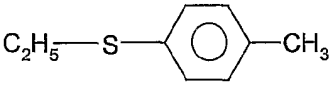
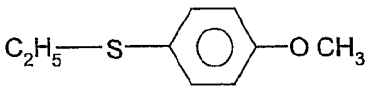
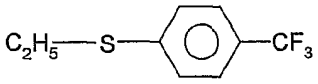
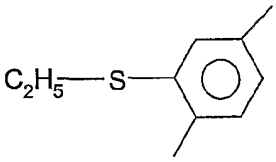
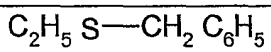
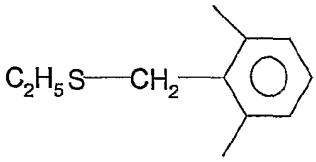
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
26	H	H		61 - 62
27	H	H		Öl
28	H	H		Öl
29	Cl	Cl		130 - 132
30	Cl	Cl		78 - 80
31	Cl	Cl		Harz
32	Cl	Cl		129 - 130
33	Cl	$N(C_2H_5)_2$		152 - 154
34	Cl	Cl	$(CH_3)_2N—S—N(CH_3)_2$	90 - 91
35	Cl	$N(CH_3)_2$	$(CH_3)_2N—S—N(CH_3)_2$	81 - 83
36	Cl			125 - 127
37	H	H	$S[N(i\text{-}C_3H_7)_2]_2$	101 – 102
38	H	H	$CH_3SC_2H_5$	
39	H	H		

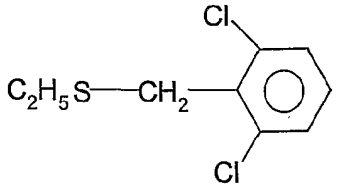
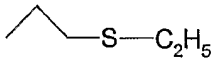
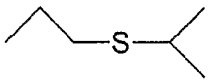
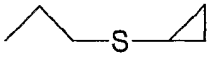
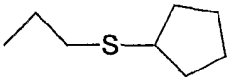
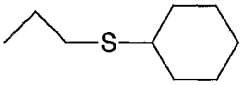
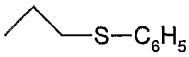
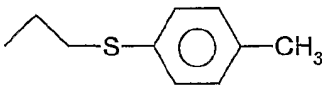
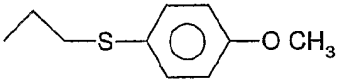
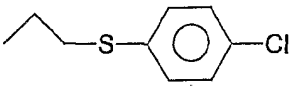
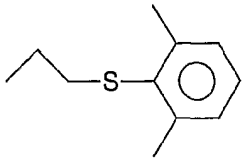
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
40	H	H		72
41	H	H		
42	H	H		Öl
43	H	H		
44	H	H		
45	H	H		
46	H	H		
47	H	H		
48	H	H		
50	H	H		
51	H	H		
52	H	H	$CH_3S\,CH_2CF_3$	
53	H	H	$CH_3S\,C_6H_5$	Öl
54	H	H		105

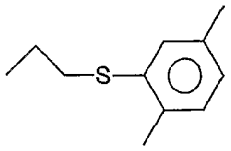
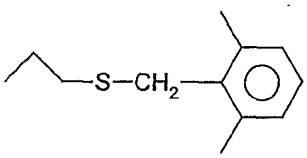
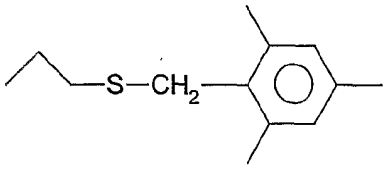
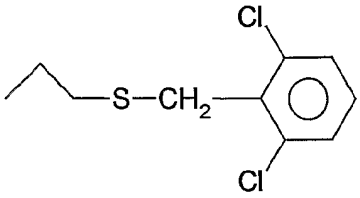
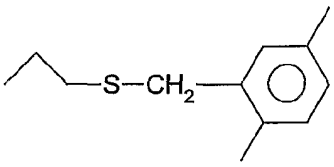
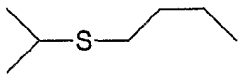
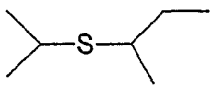
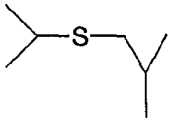
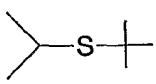
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
55	H	H		Öl
56	H	H		
57	H	H		Öl
58	H	H		
59	H	H		
60	H	H		
61	H	H		
62	H	H		

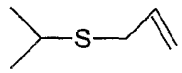
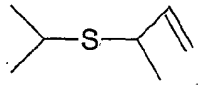
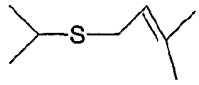
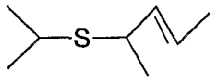
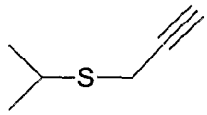
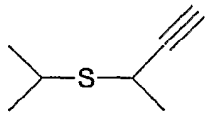
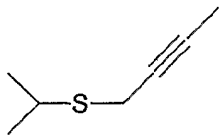
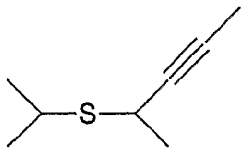
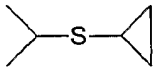
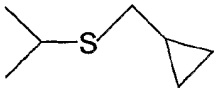
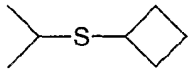
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
63	H	H		
64	H	H		
65	H	H		
66	H	H		94 - 95
67	H	H		
68	H	H		
69	H	H		
70	H	H		Öl
71	H	H	$CH_3SCH_2C_6H_5$	

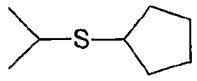
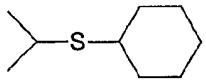
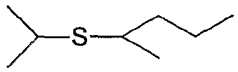
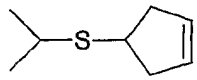
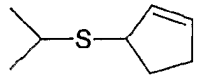
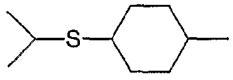
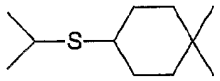
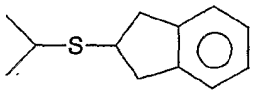
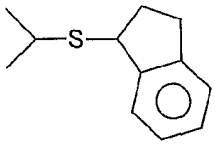
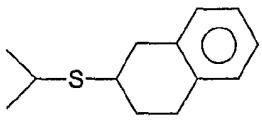
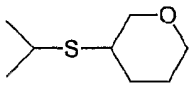
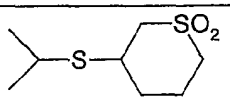
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
72	H	H		
73	H	H		
74	H	H		138 - 140
75	H	H		
76	H	H		
77	H	H		
78	H	H		
79	H	H		
80	H	H		

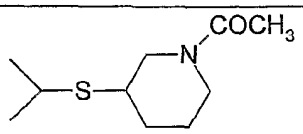
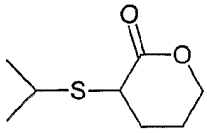
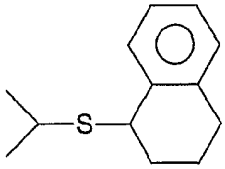
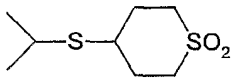
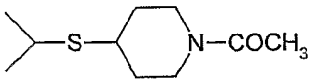
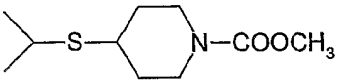
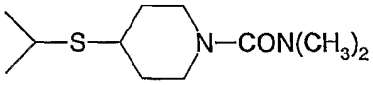
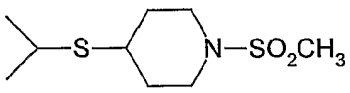
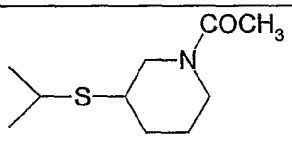
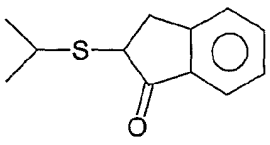
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
81	H	H		
82	H	H		
83	H	H		Öl
84	H	H		Öl
85	H	H		
86	H	H		
87	H	H		Öl
88	H	H		
89	H	H		94 - 102
90	H	H		Öl
91	H	H		

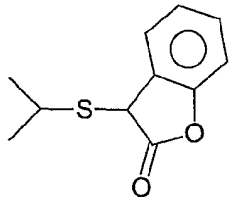
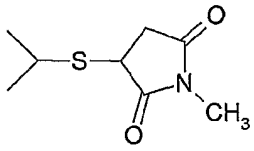
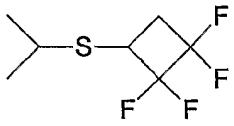
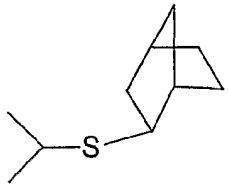
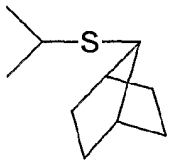
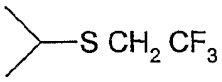
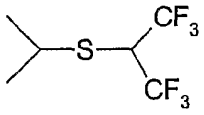
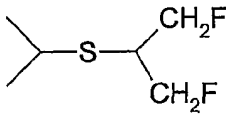
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
92	H	H		
93	H	H		
94	H	H		60
95	H	H		
96	H	H		
97	H	H		Harz
98	H	H		
99	H	H		
100	H	H		Harz
101	H	H		
102	H	H		

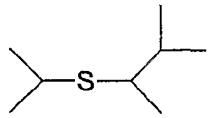
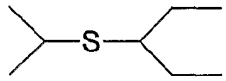
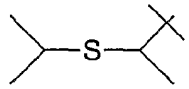
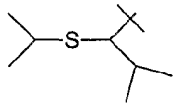
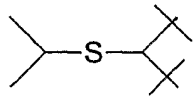
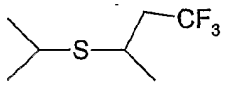
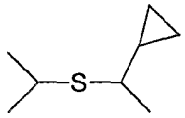
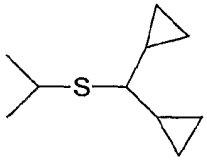
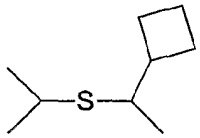
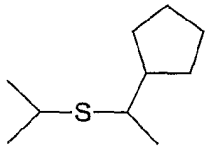
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
103	H	H		
104	H	H		
105	H	H		
106	H	H		
107	H	H		
108	H	H		Öl
109	H	H		Öl
110	H	H		Öl
111	H	H		

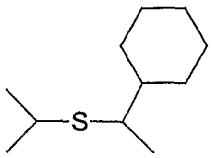
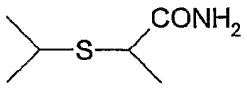
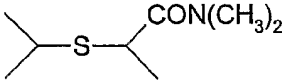
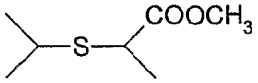
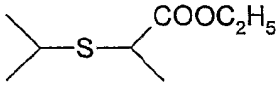
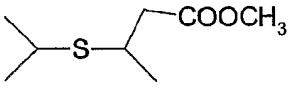
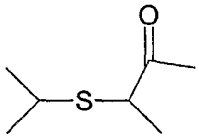
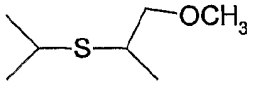
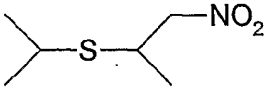
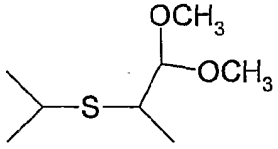
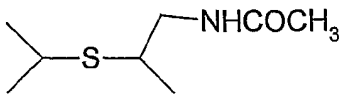
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
112	H	H		
113	H	H		
114	H	H		Öl
115	H	H		
116	H	H		
117	H	H		
118	H	H		
119	H	H		
120	H	H		Öl
121	H	H		84
122	H	H		Harz

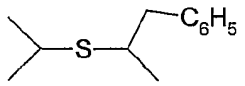
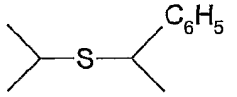
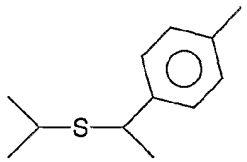
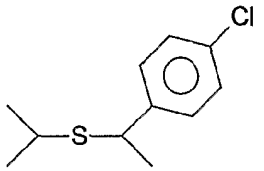
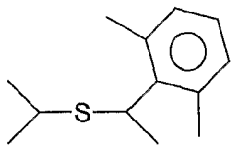
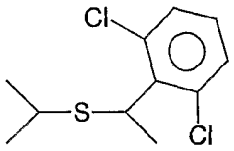
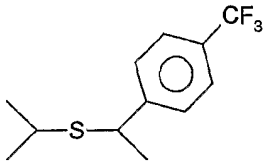
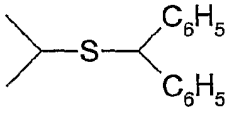
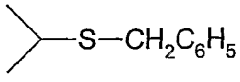
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
123	H	H		Harz
124	H	H		Öl
125	H	H		
126	H	H		
127	H	H		
128	H	H		
129	H	H		
130	H	H		
131	H	H		
132	H	H		
133	H	H		
134	H	H		

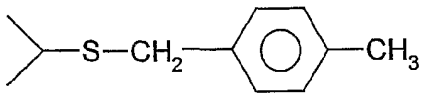
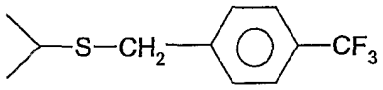
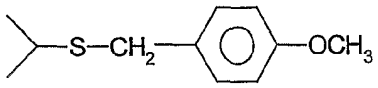
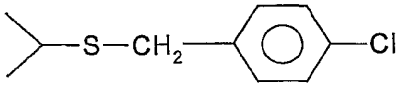
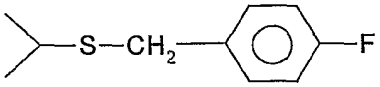
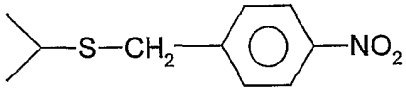
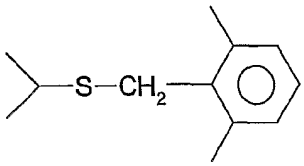
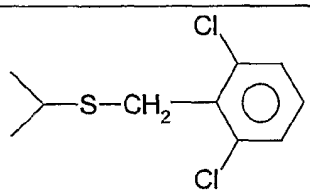
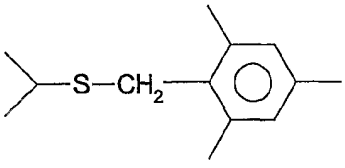
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
135	H	H		
136	H	H		
137	H	H		
138	H	H		
139	H	H		
140	H	H		
141	H	H		
142	H	H		
143	H	H		
144	H	H		

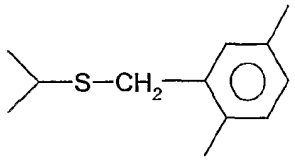
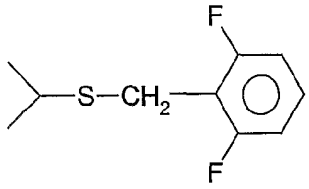
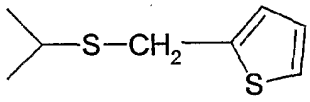
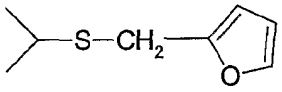
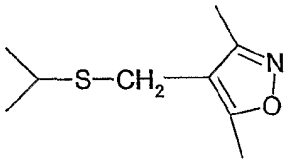
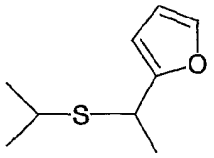
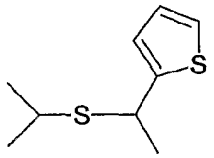
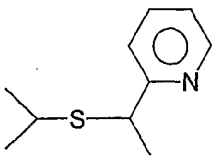
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
145	H	H		
146	H	H		
147	H	H		
148	H	H		
149	H	H		
150	H	H		
151	H	H		
152	H	H		

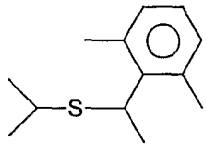
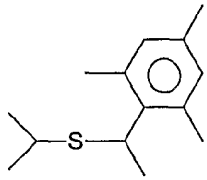
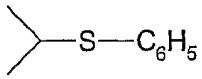
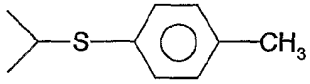
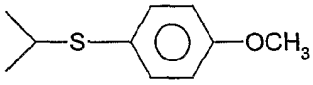
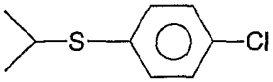
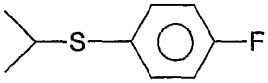
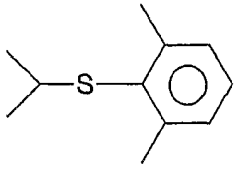
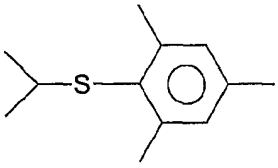
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
153	H	H		
154	H	H		
155	H	H		
156	H	H		
157	H	H		
158	H	H		
159	H	H		
160	H	H		
161	H	H		
162	H	H		

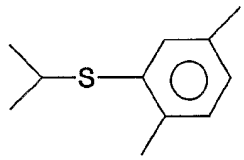
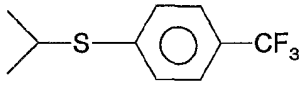
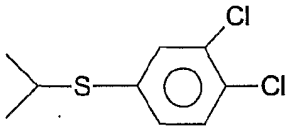
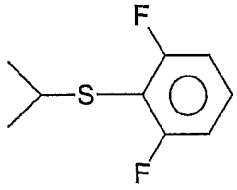
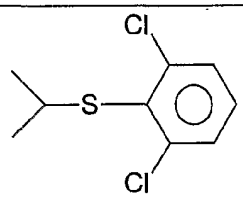
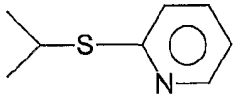
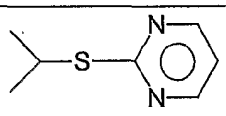
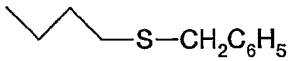
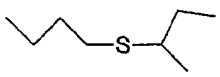
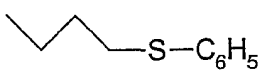
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
163	H	H		
164	H	H		
165	H	H		
166	H	H		
167	H	H		
168	H	H		
169	H	H		
170	H	H		
171	H	H		
172	H	H		
173	H	H		

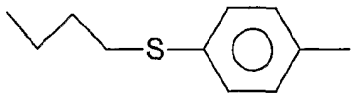
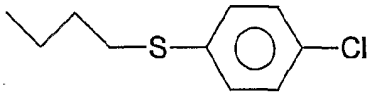
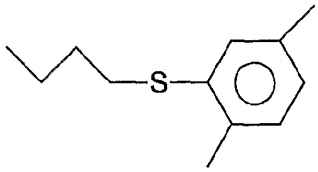
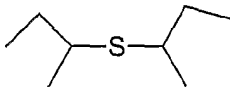
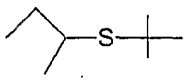
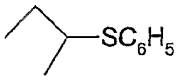
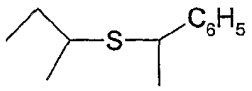
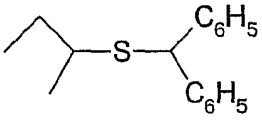
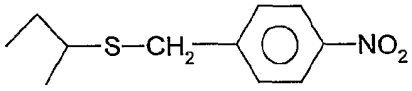
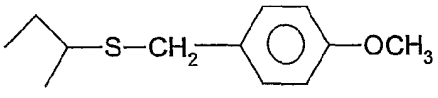
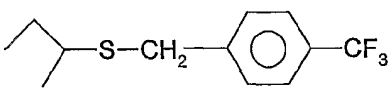
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
174	H	H		
175	H	H		96
176	H	H		
177	H	H		
178	H	H		
179	H	H		
180	H	H		
181	H	H		Öl
182	H	H		Harz

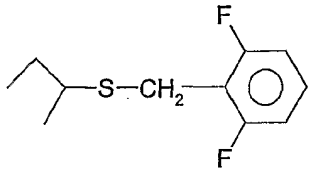
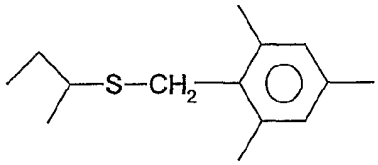
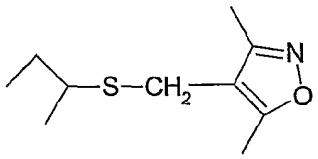
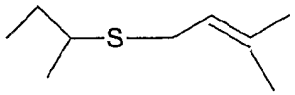
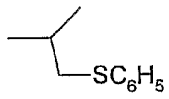
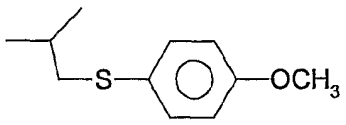
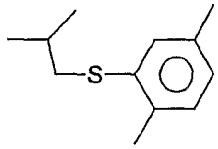
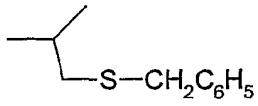
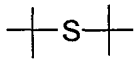
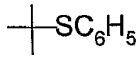
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
183	H	H		
184	H	H		170
185	H	H		108
186	H	H		
187	H	H		
188	H	H		168
189	H	H		
190	H	H		
191	H	H		163

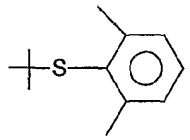
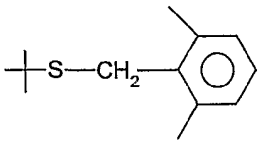
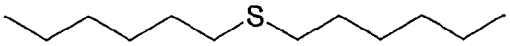
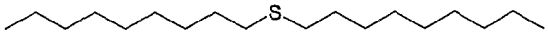
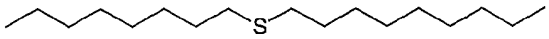
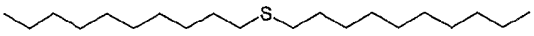
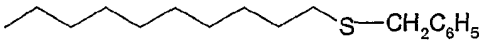
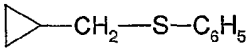
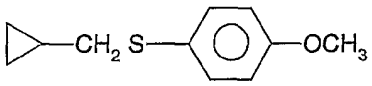
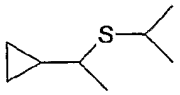
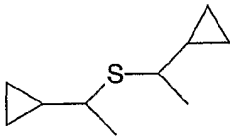
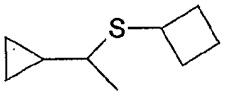
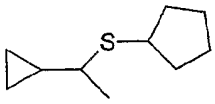
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
192	H	H		
193	H	H		71
194	H	H		
195	H	H		77
196	H	H		Öl
197	H	H		
198	H	H		
199	H	H		

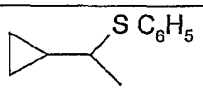
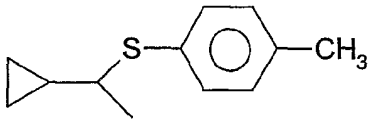
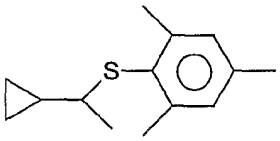
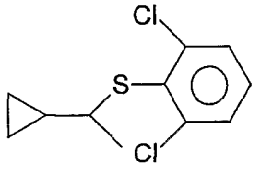
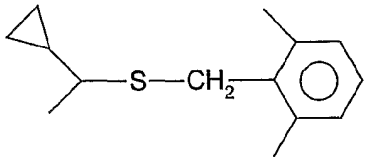
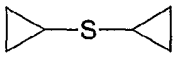
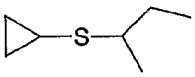
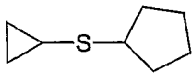
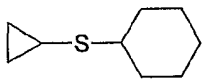
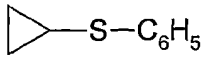
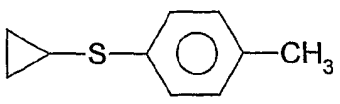
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
200	H	H		
201	H	H		
202	H	H		Öl
203	H	H		Öl
204	H	H		120 - 121
205	H	H		
206	H	H		Öl
207	H	H		
208	H	H		

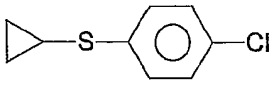
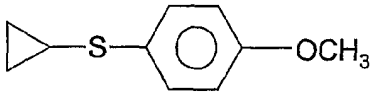
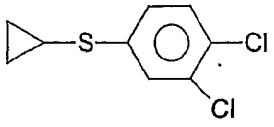
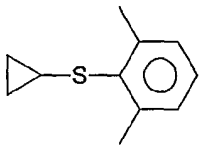
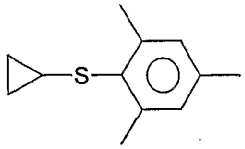
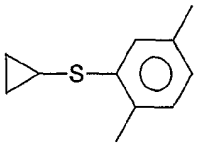
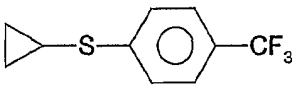
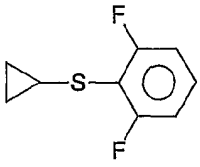
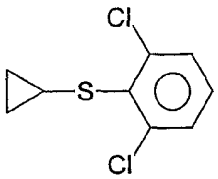
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
209	H	H		109 - 110
210	H	H		
211	H	H		
212	H	H		
213	H	H		
214	H	H		72 - 73
215	H	H		
216	H	H		Öl
217	H	H		Öl
218	H	H		Öl

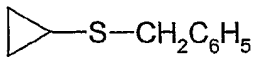
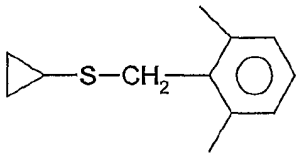
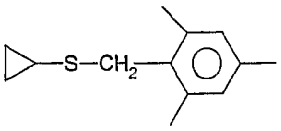
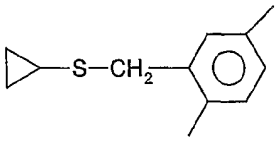
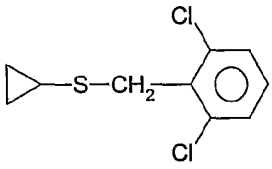
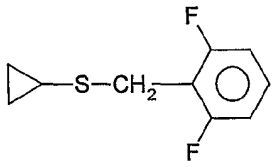
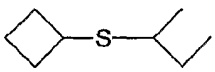
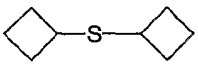
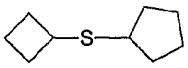
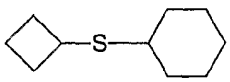
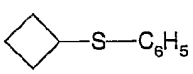
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
219	H	H		Öl
220	H	H		88 - 91
221	H	H		Öl
222	H	H		Öl
223	H	H		Öl
224	H	H		
225	H	H		Öl
226	H	H		Öl
227	H	H		128
228	H	H		65
229	H	H		140

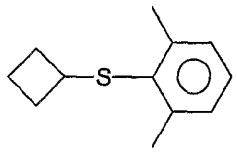
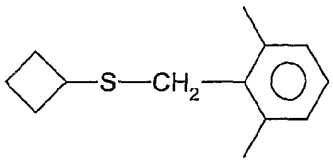
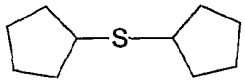
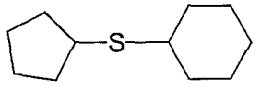
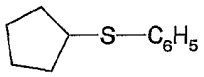
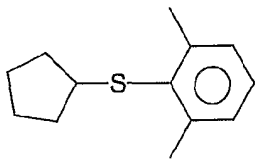
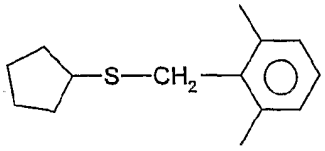
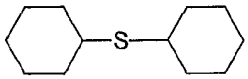
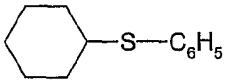
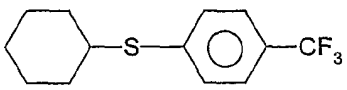
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
230	H	H		Öl
231	H	H		132
232	H	H		125
233	H	H		Öl
234	H	H		Öl
235	H	H		122 - 123
236	H	H		98 - 101
237	H	H		Öl
239	H	H		
240	H	H		

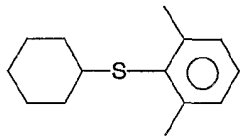
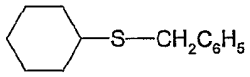
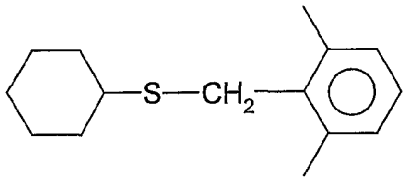
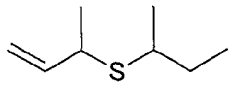
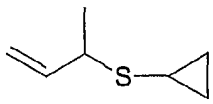
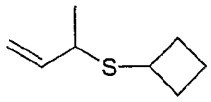
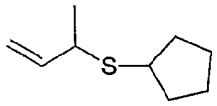
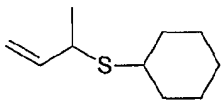
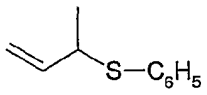
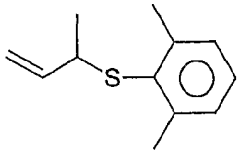
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
241	H	H		
242	H	H		
243	H	H		Öl
244	H	H		Öl
245	H	H		Öl
246	H	H		Öl
247	H	H		Öl
248	H	H		94 - 97
249	H	H		Öl
250	H	H		
251	H	H		
252	H	H		
253	H	H		

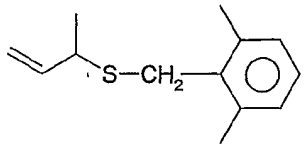
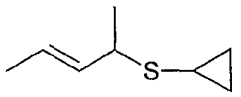
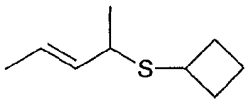
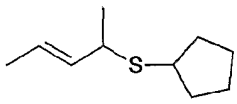
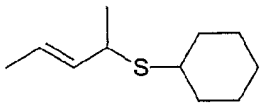
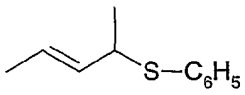
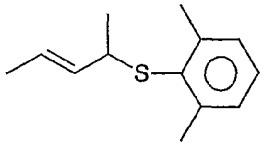
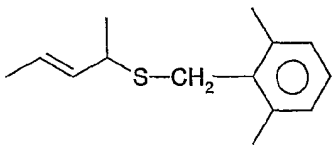
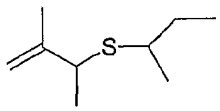
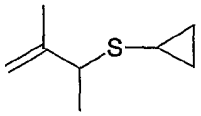
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
254	H	H		
256	H	H		
257	H	H		
258	H	H		
259	H	H		
260	H	H		
261	H	H		
262	H	H		
263	H	H		
264	H	H		Öl
265	H	H		

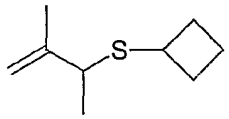
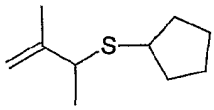
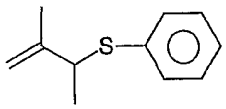
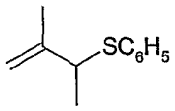
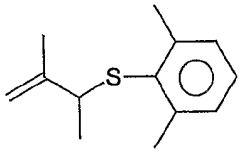
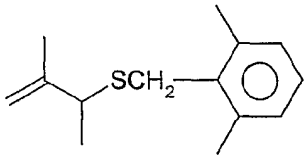
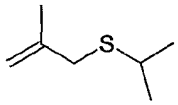
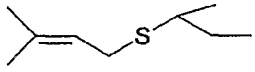
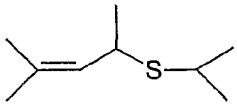
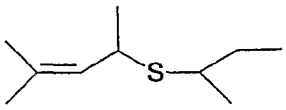
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
266	H	H		
267	H	H		
268	H	H		
269	H	H		
270	H	H		
271	H	H		
272	H	H		
273	H	H		
274	H	H		

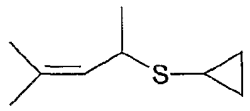
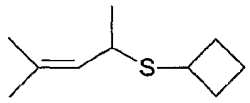
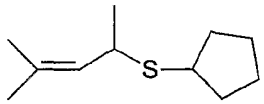
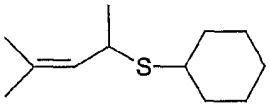
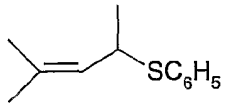
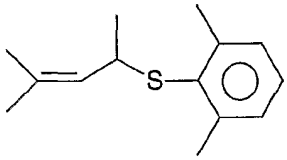
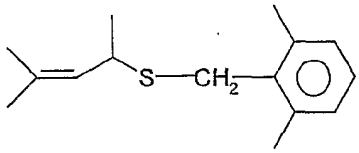
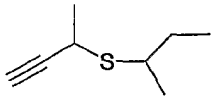
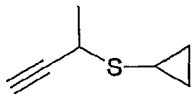
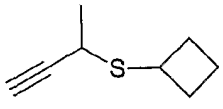
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
275	H	H		
276	H	H		
277	H	H		
278	H	H		
279	H	H		
280	H	H		
281	H	H		
282	H	H		
283	H	H		Öl
284	H	H		
285	H	H		

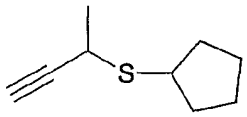
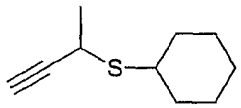
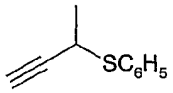
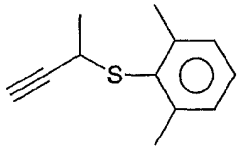
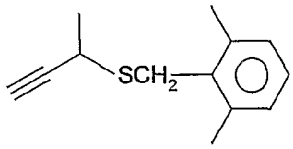
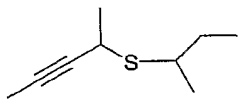
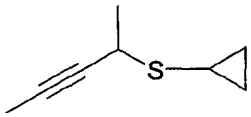
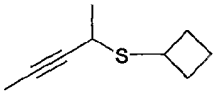
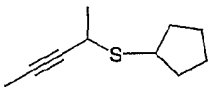
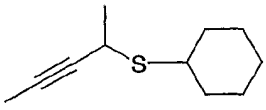
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
286	H	H		
287	H	H		
288	H	H		Öl
289	H	H		Öl
290	H	H		
291	H	H		
292	H	H		
293	H	H		
294	H	H		
294	H	H		Harz

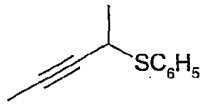
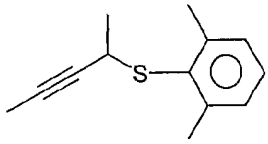
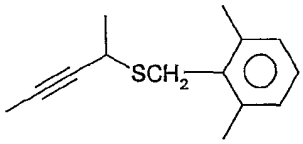
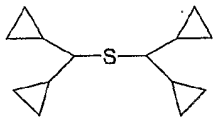
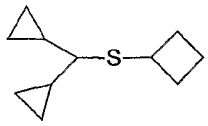
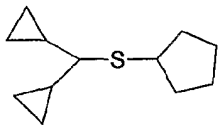
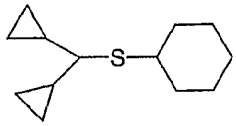
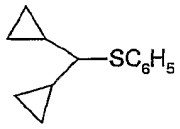
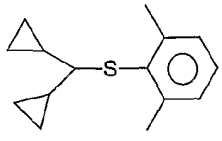
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
295	H	H		
296	H	H		Harz
297	H	H		
298	H	H		
299	H	H		
300	H	H		
301	H	H		
302	H	H		
303	H	H		
304	H	H		

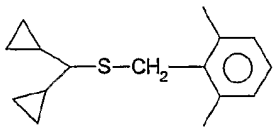
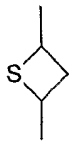
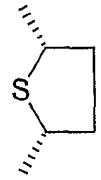
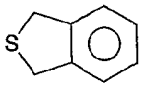
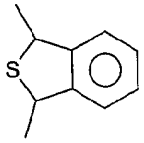
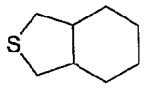
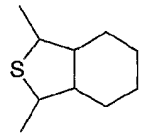
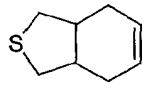
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
305	H	H		
306	H	H		
307	H	H		
308	H	H		
309	H	H		
310	H	H		
311	H	H	 	
312	H	H		
313	H	H		

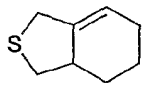
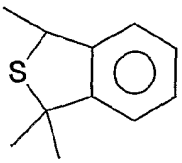
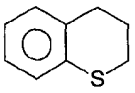
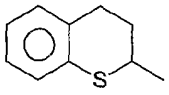
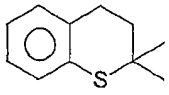
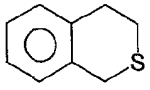
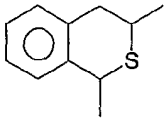
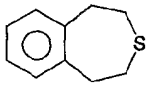
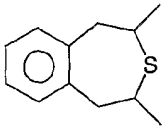
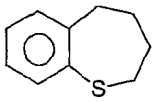
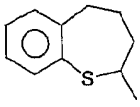
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
314	H	H		
315	H	H		
316	H	H		
317	H	H		
318	H	H		
319	H	H		
320	H	H		
321	H	H		Öl
322	H	H		
323	H	H		

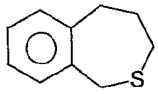
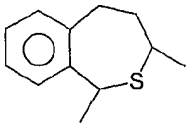
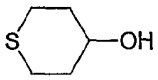
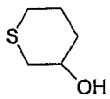
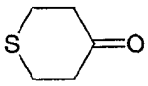
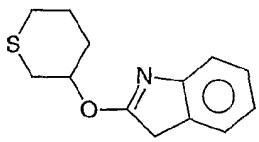
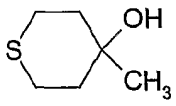
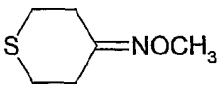
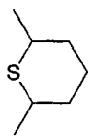
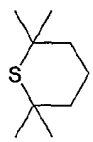
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
324	H	H		
325	H	H		
326	H	H		
327	H	H		
328	H	H		
329	H	H		
330	H	H		
331	H	H		
332	H	H		
333	H	H		

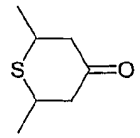
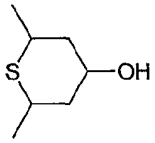
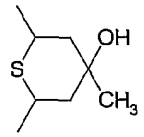
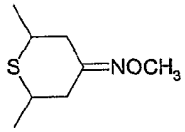
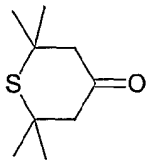
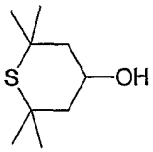
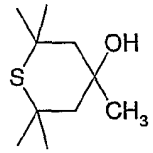
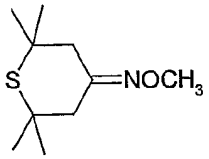
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
334	H	H		
335	H	H		
336	H	H		
337	H	H		
338	H	H		
339	H	H		
340	H	H		
341	H	H		
342	H	H		
343	H	H		

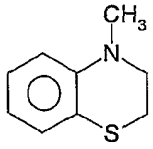
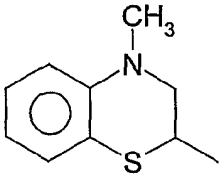
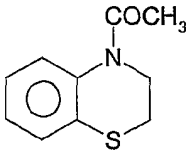
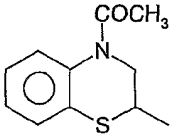
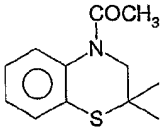
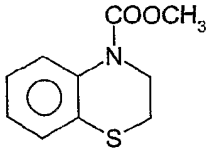
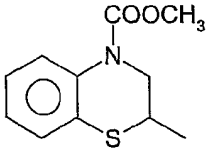
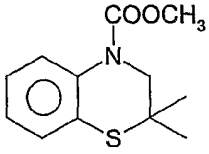
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
344	H	H		
345	H	H		
346	H	H		
347	H	H		
348	H	H		
349	H	H		
350	H	H		
351	H	H		
352	H	H		

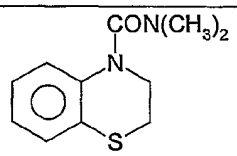
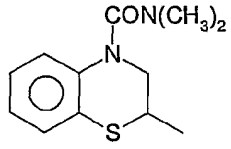
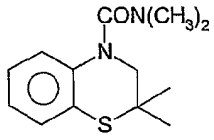
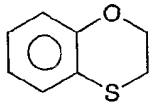
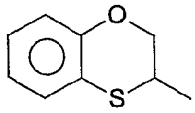
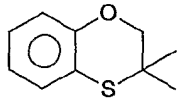
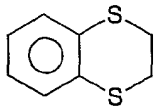
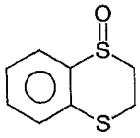
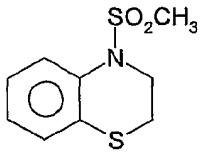
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
353	H	H		
354	H	H		
355	H	H		
356	H	H		Harz
357	H	H		Harz
358	H	H		
359	H	H		Harz
360	H	H		
361	H	H		
362	H	H		

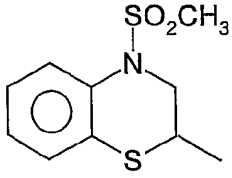
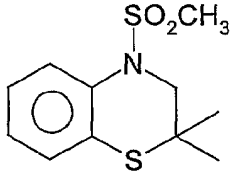
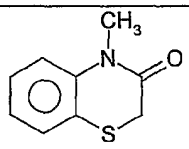
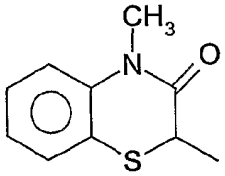
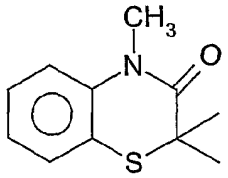
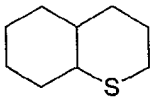
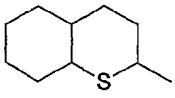
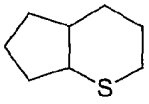
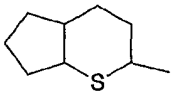
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
363	H	H		
364	H	H		
365	H	H		
366	H	H		
367	H	H		
368	H	H		
369	H	H		
370	H	H		
371	H	H		
372	H	H		
373	H	H		

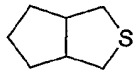
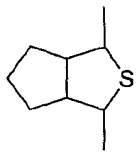
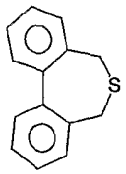
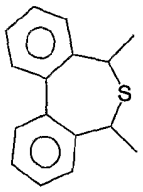
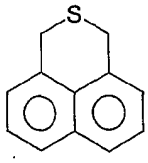
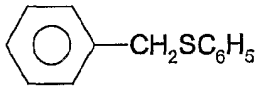
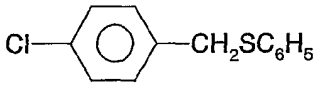
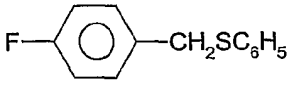
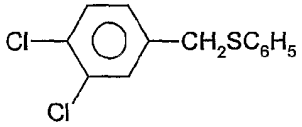
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
374	H	H		
375	H	H		
376	H	H		121
377	H	H		
378	H	H		Harz
379	H	H		Harz
380	H	H		Harz
381	H	H		
382	H	H		
383	H	H		
384	H	H		

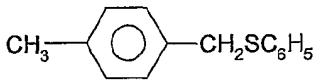
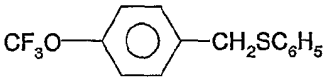
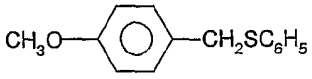
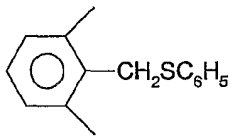
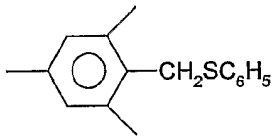
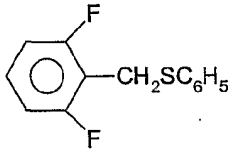
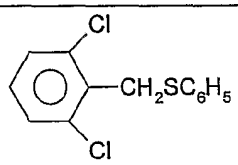
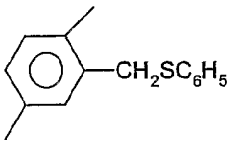
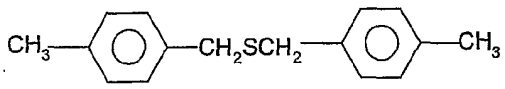
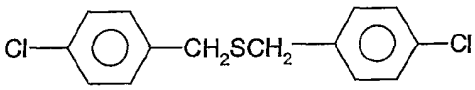
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
385	H	H		
386	H	H		
387	H	H		
388	H	H		
389	H	H		
390	H	H		
391	H	H		
392	H	H		

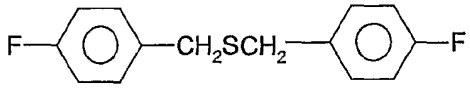
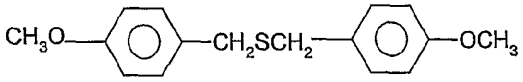
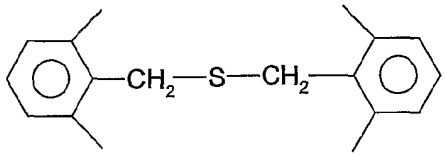
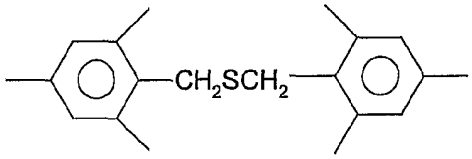
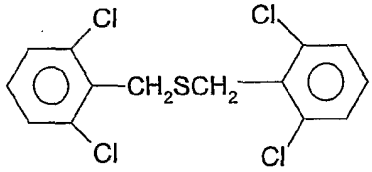
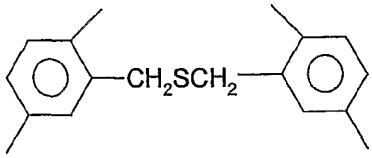
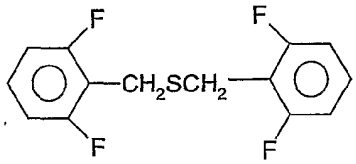
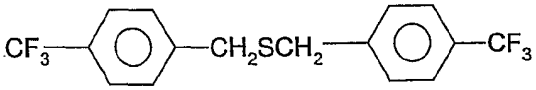
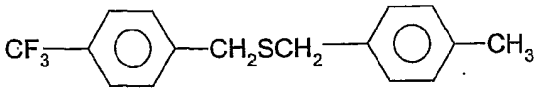
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
393	H	H		
394	H	H		
395	H	H		
396	H	H		
397	H	H		
398	H	H		
399	H	H		
400	H	H		

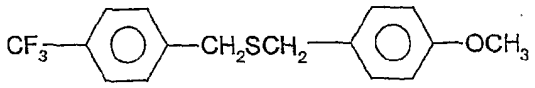
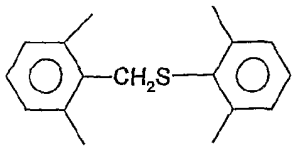
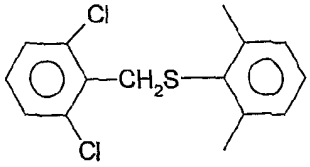
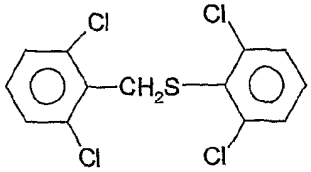
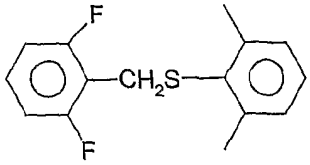
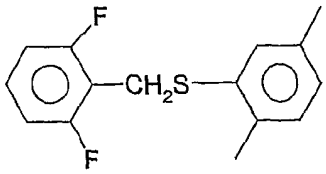
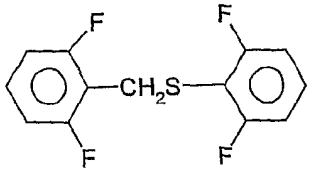
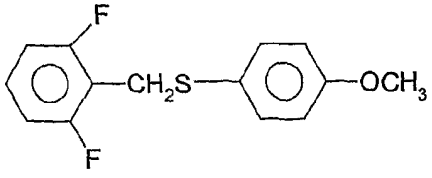
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
401	H	H		
402	H	H		
403	H	H		
404	H	H		
405	H	H		
406	H	H		
407	H	H		
408	H	H		
409	H	H		

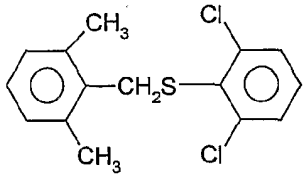
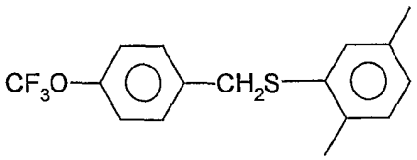
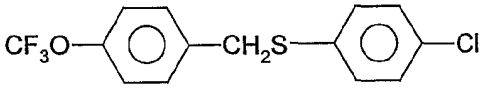
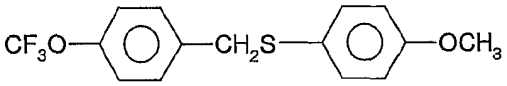
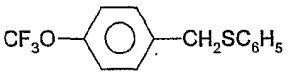
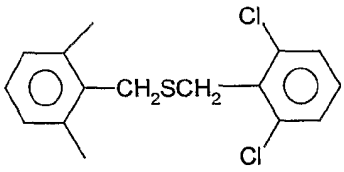
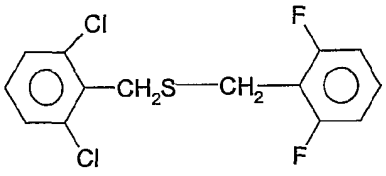
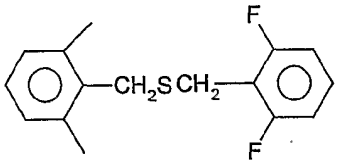
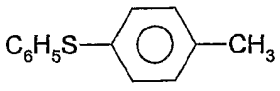
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
410	H	H		
411	H	H		
412	H	H		
413	H	H		
414	H	H		
415	H	H		
416	H	H		
417	H	H		
418	H	H		

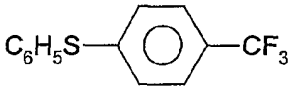
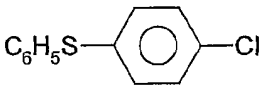
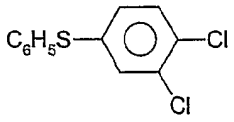
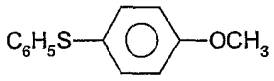
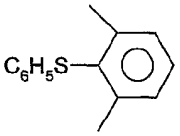
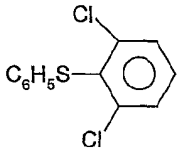
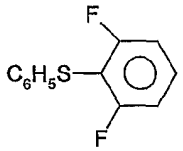
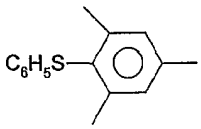
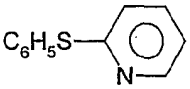
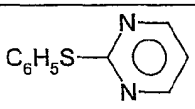
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
419	H	H		
420	H	H		
421	H	H		Harz
422	H	H		
423	H	H		
424	H	H		
425	H	H		
426	H	H		
427	H	H		

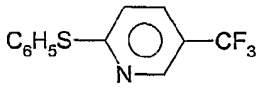
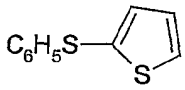
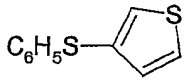
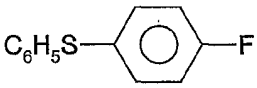
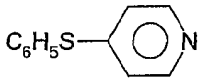
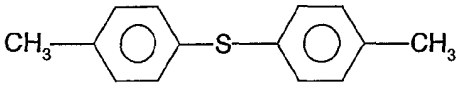
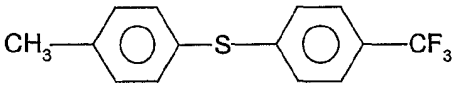
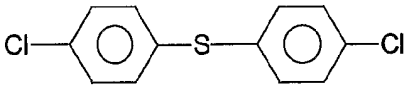
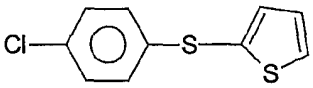
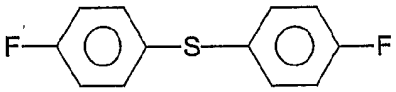
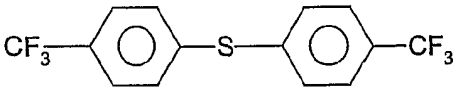
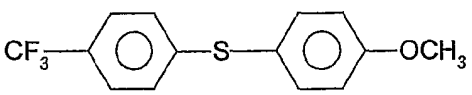
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
428	H	H		
429	H	H		104
430	H	H		
431	H	H		
432	H	H		
433	H	H		130
434	H	H		
435	H	H		
436	H	H	$C_6H_5CH_2SCH_2C_6H_5$	
437	H	H		
438	H	H		

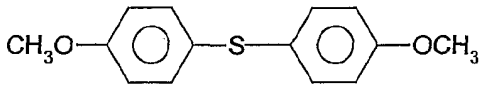
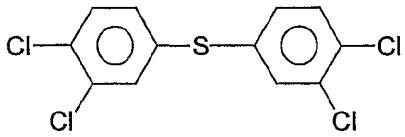
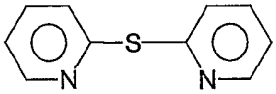
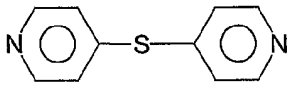
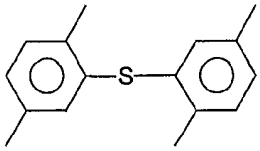
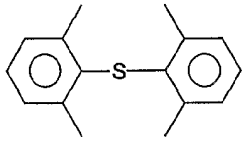
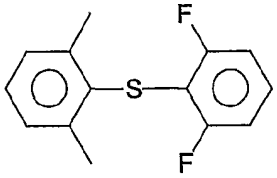
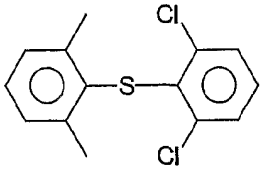
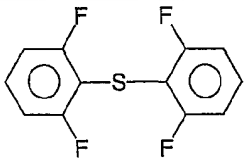
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
439	H	H		
440	H	H		
441	H	H		
442	H	H		
443	H	H		
444	H	H		
445	H	H		
446	H	H		
447	H	H		

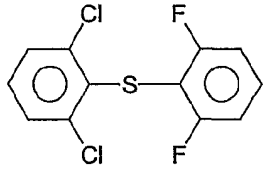
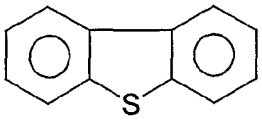
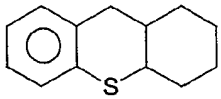
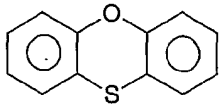
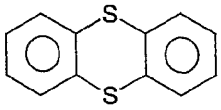
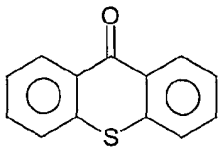
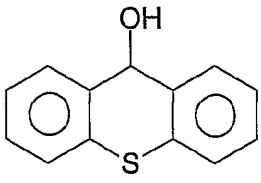
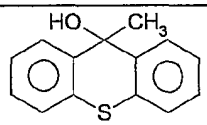
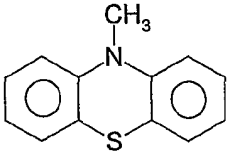
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
448	H	H		
449	H	H		
450	H	H		
451	H	H		
452	H	H		
453	H	H		154
454	H	H		
455	H	H		146

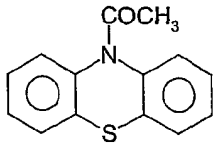
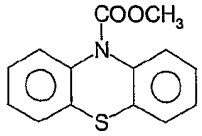
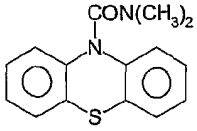
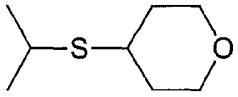
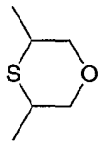
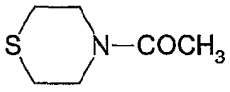
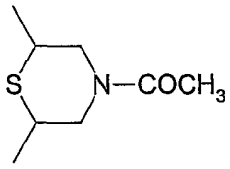
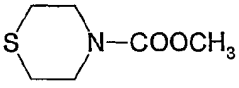
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
456	H	H		
457	H	H		140
458	H	H		123
459	H	H		Harz
460	H	H		104
461	H	H		
462	H	H		
463	H	H		
464	H	H	$C_6H_5SC_6H_5$	101 - 102
465	H	H		

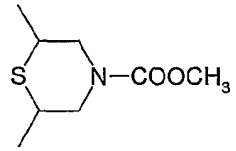
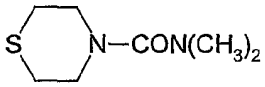
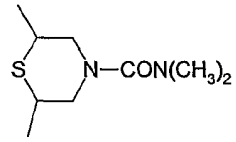
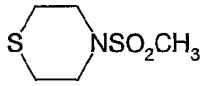
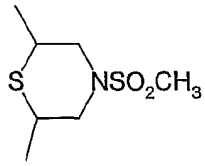
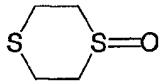
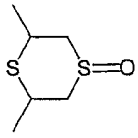
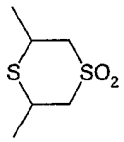
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
466	H	H		
467	H	H		
468	H	H		
469	H	H		
470	H	H		
471	H	H		
472	H	H		
473	H	H		
474	H	H		
475	H	H		

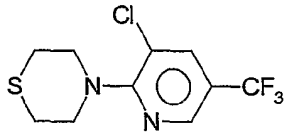
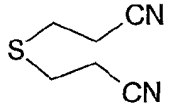
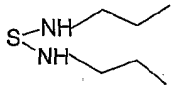
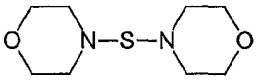
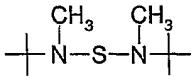
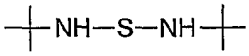
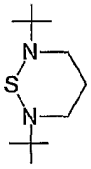
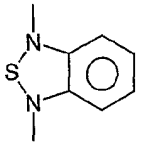
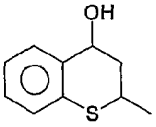
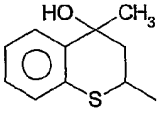
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
476	H	H		
477	H	H		78 - 80
478	H	H		83 - 84
479	H	H		
480	H	H		
481	H	H		
482	H	H		
483	H	H		
484	H	H		Harz
485	H	H		
486	H	H		
487	H	H		

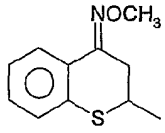
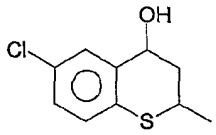
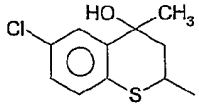
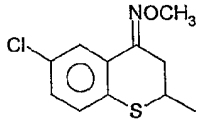
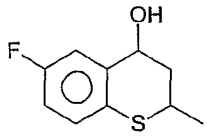
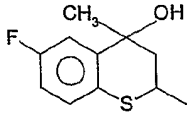
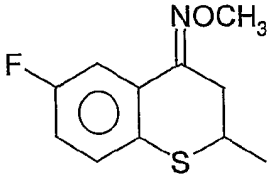
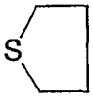
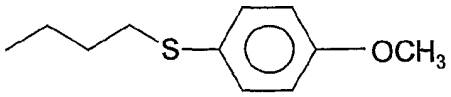
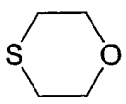
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
488	H	H		
489	H	H		
490	H	H		
491	H	H		
492	H	H		
493	H	H		
494	H	H		
495	H	H		
496	H	H		

Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
497	H	H		
498	H	H		178 - 179
499	H	H		
500	H	H		206 - 207
501	H	H		163 - 164
502	H	H		
503	H	H		
504	H	H		
505	H	H		172 - 173

Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
506	H	H		
507	H	H		
508	H	H		
509	H	H		
510	H	H		
511	H	H		
512	H	H		
513	H	H		
514	H	H		

Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
515	H	H		
516	H	H		
517	H	H		
518	H	H		
519	H	H		
520	H	H		
521	H	H		
522	H	H		
523	H	H		

Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
524	H	H		
525	H	H		Harz
526	H	H		61 - 62
527	Cl	Cl		163 - 164
528	H	H		
529	H	H		
530	H	H		
531	H	H		
532	H	H		
533	H	H		

Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
534	H	H		
535	H	H		
536	H	H		
537	H	H		
538	H	H		
539	H	H		
540	H	H		
541	H	H		Harz
542	H	H		Harz
543	H	H		Harz

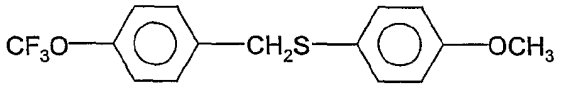
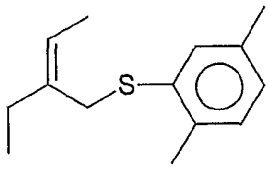
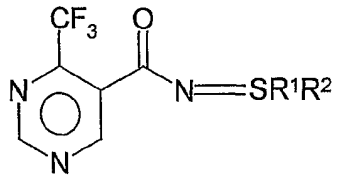
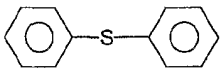
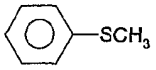
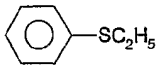
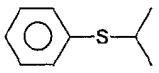
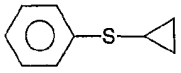
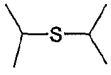
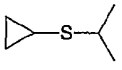
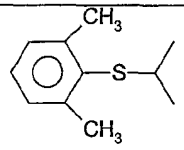
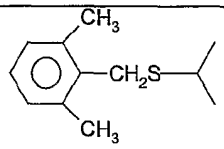
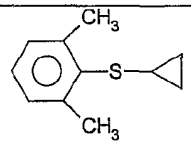
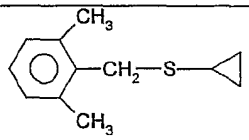
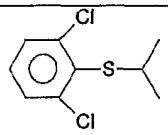
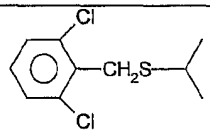
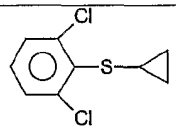
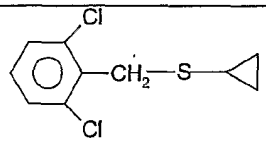
Beispiel	R^2	R^3	S R^4 R^5	Fp [°C]
544	H	H		Harz
545	H	H		123-126

Tabelle 2

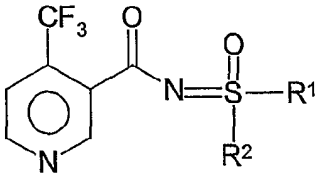


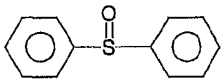
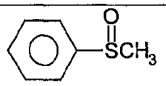
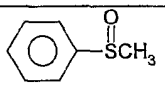
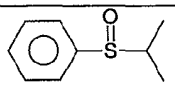
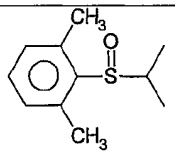
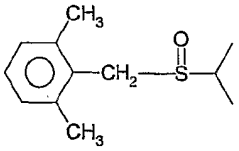
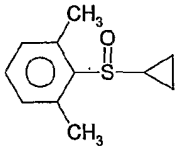
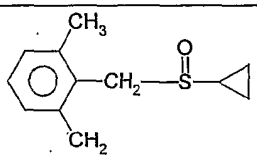
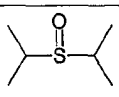
Beispiel	S R^4 R^5	Fp [°C]
600		
601		
602		
603		
604		
605		
606		

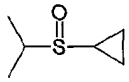
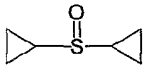
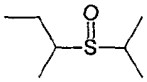
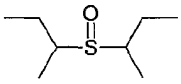
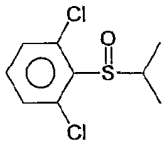
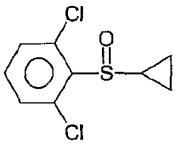
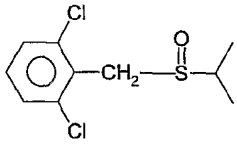
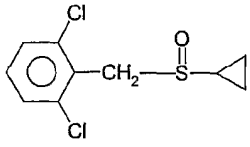
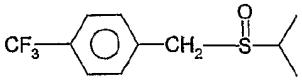
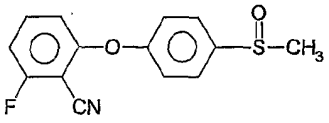
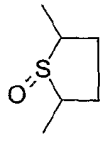
Beispiel	S R^4 R^5	Fp [°C]
607		
608		
609		
610		
612		
613		
614		
615		

Alle in den Tabellen 1 und 2 aufgeführen Sulfimid-Derivate (m=0) können auch als die entsprechenden Sulfoximide (m=1) vorliegen. In Tabelle 5 sind exemplarisch einige Vertreter dieser Substanzklasse aufgeführt.

Tabelle 3



Beispiel	SR^1R^2	Fp [°C]
700		Harz
701	 R-Form	Harz
702	 L-Form	Harz
703		
704		
705		
706		
707		
708		90

Beispiel		Fp [°C]
709		
710		
711		
712		Öl
713		
714		
715		
716		
717		181
718		100 – 102
719		Harz

B. Formulierungsbeispiele

a) Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile Wirkstoff und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.

b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gew.-Teile Wirkstoff, 65 Gew.-Teile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gew.-Teile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.

c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat stellt man her, indem man 40 Gew.-teile Wirkstoff mit 7 Gew.-Teilen eines Sulfobernsteinsäurehalbesters, 2 Gew.-Teilen eines Ligninsulfonsäure-Natriumsalzes und 51 Gew.-Teilen Wasser mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.

d) Ein emulgierbares Konzentrat läßt sich herstellen aus 15 Gew.-Teilen Wirkstoff, 75 Gew.-Teilen Cyclohexan als Lösungsmittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertem Nonylphenol (10 EO) als Emulgator.

e) Ein Granulat läßt sich herstellen aus 2 bis 15 Gew.-Teilen Wirkstoff und einem inerten Granulatträgermaterial wie Attapulgit, Bimsgranulat und/oder Quarzsand. Zweckmäßigerweise verwendet man eine Suspension des Spritzpulvers aus Beispiel b) mit einem Feststoffanteil von 30 % und spritzt diese auf die Oberfläche eines Attapulgitgranulats, trocknet und vermischt innig. Dabei beträgt der Gewichtsanteil des Spritzpulvers ca. 5 % und der des inerten Trägermaterials ca. 95 % des fertigen Granulats.

C. Biologische Beispiele

Beispiel 1

Angekeimte Ackerbohnen-Samen (Vicia faba) mit Keimwurzeln wurden in mit Leitungswasser gefüllte Braunglasfläschen übertragen und anschließend mit ca. 100 schwarzen Bohnenblattläusen (Aphis fabae) belegt. Pflanzen und Blattläuse wurden dann für 5 Sekunden in eine wäßrige Lösung des zu prüfenden und formulierten Präparates getaucht. Nach dem Abtropfen wurden Pflanze und Tiere in einer Klimakammer gelagert (16 Stunden Licht/Tag, 25°C, 40-60% RF). Nach 3 und 6 Tagen Lagerung wurde die Wirkung des Präparates auf die Blattläuse festgestellt. Bei einer Konzentration von 300 ppm (bezogen auf den Gehalt an Wirkstoff) bewirkten die Präparate gemäß Beispiel Nr. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 27, 28, 37, 40, 42, 53, 54, 55, 57, 64, 66, 84, 87, 89, 90, 94, 97, 108, 110, 114, 120, 121, 122, 123, 175, 181, 182, 183, 184, 185, 191, 193, 195, 196, 202, 204, 209, 217, 218, 220, 221, 222, 223, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 237, 243, 244, 245, 246, 249, 264, 356, 357, 359, 376, 378, 379, 380, 429, 453, 455, 458, 464, 478, 484, 500, 539, 540, 541, 542, 543, 708, 709, 712, 717, 718 und 719 eine 90-100%ige Mortalität der Blattläuse.

Beispiel 2

Angekeimte Ackerbohnen-Samen (Vicia faba) mit Keimwurzeln wurden in mit Leitungswasser gefüllte Braunglasfläschen übertragen. Vier Milliliter einer wäßrigen Lösung des zu prüfenden und formulierten Präparates wurden in das Braunglasfläschen hineininterpretiert. Anschließend wurde die Ackerbohne mit ca. 100 schwarzen Bohnenblattläusen (Aphis fabae) stark belegt. Pflanze und Blattläuse wurden dann in einer Klimakammer gelagert (16 Stunden Licht/Tag, 25°C, 40-60% RF). Nach 3 und 6 Tagen Lagerung wurde die wurzelsystemische Wirkung des Präparates auf die Blattläuse festgestellt. Bei einer Konzentration von

30 ppm (bezogen auf den Gehalt an Wirkstoff) bewirkten die Präparate gemäß Beispiel Nr. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 27, 28, 37, 40, 42, 53, 54, 55, 57, 64, 66, 84, 87, 89, 90, 94, 97, 108, 110, 114, 120, 121, 122, 123, 175, 181, 182, 183, 184, 185, 191, 193, 195, 196, 202, 204, 209, 217, 218, 220, 221, 222, 223, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 237, 243, 244, 245, 249, 264, 356, 357, 359, 376, 378, 379, 380, 429, 453, 455, 458, 464, 478, 484, 500, 539, 540, 541, 542, 543, 708, 709, 712, 718 und 719 eine 90-100%ige Mortalität der Blattläuse durch wurzelsystemische Wirksamkeit.

Beispiel 3

Buschbohnen wurden in mit Leitungswasser gefüllte Braunglasfläschen übertragen. Nach 5 Tagen wurden für 48 Stunden Adulte der weißen Fliege (Trialeurodes vaporariorum) zur Eiablage aufgesetzt. Danach wurden die Adulten entfernt und wäßrige Lösung des zu prüfenden und formulierten Präparates in das Braunglasfläschen hineinpipeltiert. Die besetzten Pflanzen wurden dann in einer Klimakammer gelagert (16 Stunden Licht/Tag, 25°C, 40-60% RF). Nach 12 Tagen Lagerung wurde die wurzelsystemische Wirkung des Präparates auf die Eier festgestellt. Bei einer Konzentration von 30 ppm (bezogen auf den Gehalt an Wirkstoff) bewirkten die Präparate gemäß Beispiel Nr. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ,8,16,122, 196, 197, 359 und 464 eine 90-100%ige Mortalität der Blattläuse auf die Eier oder die Larven durch wurzelsystemische Wirksamkeit.

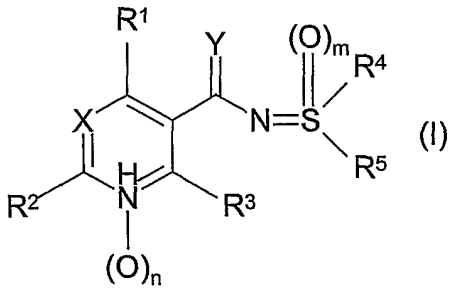
Beispiel 4

Reissämlinge wurden in mit Leitungswasser gefüllte Braunglasfläschen übertragen. Wenn die Wurzeln 5 - 6cm lang waren, wurde wäßrige Lösung des zu prüfenden und formulierten Präparates in das Braunglasfläschen hineinpipeltiert. Anschließend wurde der Reis mit L3-Larven der Reiszikadenart Nephotettix cincticeps besetzt. Die besetzten Pflanzen wurden dann in einer Klimakammer gelagert (16 Stunden

Licht/Tag, 25°C, 40-60% RF). Nach 4 Tagen Lagerung wurde die wurzelsystemische Wirkung des Präparates auf die Zikaden festgestellt. Bei einer Konzentration von 30 ppm (bezogen auf den Gehalt an Wirkstoff) bewirkten die Präparate gemäß Beispiel Nr. 2, 5 und 7 eine 90-100%ige Mortalität der Blattläuse auf die Zikaden durch wurzelsystemische Wirksamkeit.

Patentansprüche

1. Acylsulfimide der Formel (I) und deren Salze,



(I)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

X ist CH oder N;

Y ist O oder S;

m ist 0 oder 1;

n 0 oder 1;

R^1 ist C_1-C_6 Haloalkyl;

R^2, R^3 sind gleich oder verschieden H, Halogen oder eine verzweigte oder unverzweigte (C_1-C_6) Alkylgruppe, wobei eine oder zwei CH_2-Gruppen durch -O- oder -S- oder -N(C_1-C_6)-Alkyl ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Heteroatome nicht benachbart sein dürfen;

R^4, R^5 sind gleich oder verschieden R^6, -C(W)R^7, -C(=NOR^7)R^7, -C(=NNR^7_2)R^7, -C(=W)OR^7, -C(=W)NR^7_2, -OC(=W)R^7, -OC(=W)OR^7, -NR^7C(=W)R^7, --N[C(=W)R^7]$_2$, -NR^7C(=W)OR^7, -C(=W)NR^7-NR^7_2, -C(=W)NR^7-NR^7[C(=W)R^7], -NR^7-C(=W)NR^7_2, -NR^7-NR^7C(=W)R^7, -NR^7-N[C(=W)R^7]$_2$, -N[(C=W)R^7]-NR^7_2, -NR^7-NR^7[(C=W)WR^7], -NR^7[(C=W)NR^7_2], -NR^7[C=NR^7)R^7, -NR^7(C=NR^7)NR^7_2, -O-NR^7_2, -O-NR^7(C=W)R^7, -SO_2NR^7_2, -N$R^7$$SO_2$$R^7$, -$SO_2OR^7$, -O$SO_2$$R^7$,

$-OR^7$, $-NR^7_2$, $-SR^7$, $-SiR^7_3$, $-PR^7_2$, $-P(=W)R^7$, $-SOR^7$, $-SO_2R^7$, $-PW_2R^7_2$, $-PW_3R^7_2$;

oder

R^4 und R^5 bilden zusammen mit dem Schwefel, an den sie gebunden sind, ein drei- bis achtgliedriges, gesättigtes oder ungesättigtes, gegebenenfalls ein- oder mehrfach, substituiertes Ringsystem, das gegebenenfalls 1 bis 4 weitere Heteroatome enthält, wobei zwei oder mehrere der Substituenten gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Ringsysteme bilden;

W ist O oder S;

R^6 ist gleich oder verschieden $(C_1$-$C_{20})$-Alkyl, $(C_2$-$C_{20})$-Alkenyl, $(C_2$-$C_{20})$-Alkinyl, $(C_3$-$C_8)$-Cycloalkyl, $(C_4$-$C_8)$-Cycloalkenyl, $(C_8$-$C_{10})$-Cycloalkinyl, Aryl oder Heterocyclyl, wobei die genannten Reste gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sein können;

R^7 ist gleich oder verschieden H oder R^6.

2. Acylsulfimide gemäß Anspruch 1, wobei

X CH bedeutet.

3. Acylsulfimide gemäß Anspruch 1, oder 2 wobei

Y O bedeutet.

4. Acylsulfimide gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei

n 0 ist.

5. Acylsulfimide gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei

R^1 ein- oder mehrfach durch F und/oder Cl substituiertes $(C_1$-$C_6)$-Alkyl bedeutet.

6. Acylsulfimide der Formel (I) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Reste R^4, R^5 einen oder mehrere Substituenten R^8 tragen und wobei R^8 folgende Bedeutungen hat:

R^8 ist gleich oder verschieden R^9 oder zwei Reste R^8 bilden zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, ein drei- bis achtgliedriges, gesättigtes oder ungesättigtes, gegebenenfalls mit einem oder mehreren Resten R^9 substituiertes Ringsystem, das gegebenenfalls auch weitere Heteroatome enthält;

R^9 ist gleich oder verschieden R^{10}, R^{11}, $-C(W)R^{10}$, $-C(=NOR^{10})R^{10}$, $-C(=NNR^{10}{}_2)R^{10}$, $-C(=W)OR^{10}$, $-C(=W)NR^{10}{}_2$, $-OC(=W)R^{10}$, $-OC(=W)OR^{10}$, $-NR^{10}C(=W)R^{10}$, $-N[C(=W)R^{10}]_2$, $-NR^{10}C(=W)OR^{10}$, $-C(=W)NR^{10}-NR^{10}{}_2$, $-C(=W)NR^{10}-NR^{10}[C(=W)R^{10}]$, $-NR^{10}-C(=W)NR^{10}{}_2$, $-NR^{10}-NR^{10}C(=W)R^{10}$, $-NR^{10}-N[C(=W)R^{10}]_2$, $-N[(C=W)R^{10}]-NR^{10}{}_2$, $-NR^{10}-N[(C=W)WR^{10}]$, $-NR^{10}[(C=W)NR^{10}{}_2]$, $-NR^{10}(C=NR^{10})R^{10}$, $-NR^{10}(C=NR^{10})NR^{10}{}_2$, $-O-NR^{10}{}_2$, $-O-NR^{10}(C=W)R^{10}$, $-SO_2NR^{10}{}_2$, $-NR^{10}SO_2R^{10}$, $-SO_2OR^{10}$, $-OSO_2R^{10}$, $-OR^{10}$, $-NR^{10}{}_2$, $-SR^{10}$, $-SiR^{10}{}_3$, $-PR^{10}{}_2$, $-P(=W)R^{10}{}_2$, $-SOR^{10}$, $-SO_2R^{10}$, $-PW_2R^{10}{}_2$, $-PW_3R^{10}{}_2$ oder zwei Reste R^9 sind zusammen = W, = N-R^{10}, = $CR_2{}^{10}$, = CHR^{10}, oder = CH_2;

R^{10} ist gleich oder verschieden $(C_1$-$C_6)$-Alkyl, $(C_2$-$C_6)$-Alkenyl, $(C_2$-$C_6)$-Alkinyl, $(C_3$-$C_8)$-Cycloalkyl, $(C_4$-$C_8)$-Cycloalkenyl, $(C_3$-$C_8)$-Cycloalkyl-$(C_1$-$C_4)$-Alkyl, $(C_4$-$C_8)$-Cycloalkenyl-$(C_1$-$C_4)$-Alkyl, $(C_3$-$C_8)$-Cycloalkyl-$(C_2$-$C_4)$-Alkenyl, $(C_4$-$C_8)$-Cycloalkenyl-$(C_2$-$C_4)$-Alkenyl, $(C_1$-$C_6)$-Alkyl-$(C_3$-$C_8)$-Cycloalkyl, $(C_2$-$C_6)$-Alkenyl-$(C_3$-$C_8)$-Cycloalkyl, $(C_2$-$C_6)$-Alkinyl-$(C_3$-$C_8)$-Cycloalkyl, $(C_1$-$C_6)$-Alkyl-$(C_4$-$C_8)$-Cycloalkenyl, $(C_2$-$C_6)$-Alkenyl-$(C_4$-$C_8)$-Cycloalkenyl, Aryl, Heterocyclyl;
wobei die genannten Reste gegebenenfalls mit einem oder mehreren Resten R^{11} substituiert sind und gegebenenfalls zwei Reste R^{10} zusammen ein Ringsystem bilden;

R^{11} ist gleich oder verschieden Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Thio, Amino, Formyl, $(C_1$-$C_6)$-Alkanoyl, $(C_1$-$C_6)$-Alkoxy, $(C_3$-$C_6)$-Alkenyloxy,

$(C_3$-$C_6)$-Alkinyloxy, $(C_1$-$C_6)$-Haloalkyloxy, $(C_3$-$C_6)$-Haloalkenyloxy, $(C_3$-$C_6)$-Haloalkinyloxy, $(C_3$-$C_8)$-Cycloalkoxy, $(C_4$-$C_8)$-Cycloalkenyloxy, $(C_3$-$C_8)$-Halocycloalkoxy, $(C_4$-$C_8)$-Halocycloalkenyloxy, $(C_3$-$C_8)$-Cycloalkyl-$(C_1$-$C_4)$-Alkoxy,

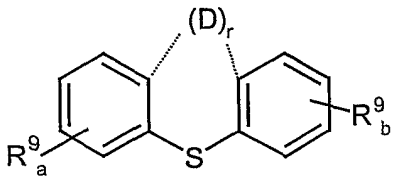
$(C_4$-$C_8)$-Cycloalkenyl-$(C_1$-$C_4)$-Alkoxy, $(C_3$-$C_8)$-Cycloalkyl-$(C_2$-$C_4)$-Alkenyloxy, $(C_4$-$C_8)$-Cycloalkenyl-$(C_1$-$C_4)$-Alkenyloxy, $(C_1$-$C_6)$-Alkyl-$(C_3$-$C_8)$-Cycloalkoxy, $(C_2$-$C_6)$-Alkenyl-$(C_3$-$C_8)$-Cycloalkoxy, $(C_2$-$C_6)$-Alkinyl-$(C_3$-$C_8)$-Cycloalkoxy, $(C_1$-$C_6)$-Alkyl-$(C_4$-$C_8)$-Cycloalkenyloxy, $(C_2$-$C_6)$-Alkenyl-$(C_4$-$C_8)$-Cycloalkenyloxy, $(C_1$-$C_4)$-Alkoxy-$(C_1$-$C_6)$-Alkoxy, $(C_1$-$C_4)$-Alkoxy-$(C_3$-$C_6)$-Alkenyloxy, Carbamoyl, $(C_1$-$C_6)$-Mono- oder Dialkylcarbamoyl, $(C_1$-$C_6)$-Mono- oder Dihaloalkylcarbamoyl, $(C_3$-$C_8)$-Mono- oder Dicycloalkylcarbamoyl, $(C_1$-$C_6)$-Alkoxycarbonyl, $(C_3$-$C_8)$-Cycloalkoxycarbonyl, $(C_1$-$C_6)$-Alkanoyloxy, $(C_3$-$C_8)$-Cycloalkanoyloxy, $(C_1$-$C_6)$-Haloalkoxycarbonyl, $(C_1$-$C_6)$-Haloalkanoyloxy, $(C_1$-$C_6)$-Alkanamido, $(C_1$-$C_6)$-Haloalkanamido, $(C_2$-$C_6)$-Alkenamido, $(C_3$-$C_8)$-Cycloalkanamido, $(C_3$-$C_8)$-Cycloalkyl-$(C_1$-$C_4)$-Alkanamido, $(C_1$-$C_6)$-Alkylthio, $(C_3$-$C_6)$-Alkenylthio, $(C_3$-$C_6)$-Alkinylthio, $(C_1$-$C_6)$-Haloalkylthio, $(C_3$-$C_6)$-Haloalkenylthio, $(C_3$-$C_6)$-Haloalkinylthio, $(C_3$-$C_8)$-Cycloalkylthio, $(C_4$-$C_8)$-Cycloalkenylthio, $(C_3$-$C_8)$-Halocycloalkthio, $(C_4$-$C_8)$-Halocycloalkenylthio, $(C_3$-$C_8)$-Cycloalkyl-$(C_1$-$C_4)$-Alkylthio, $(C_4$-$C_8)$-Cycloalkenyl-$(C_1$-$C_4)$-Alkylthio, $(C_3$-$C_8)$-Cycloalkyl-$(C_3$-$C_4)$-Alkenylthio, $(C_4$-$C_8)$-Cycloalkenyl-$(C_3$-$C_4)$-Alkenylthio, $(C_1$-$C_6)$-Alkyl-$(C_3$-$C_8)$-Cycloalkylthio, $(C_2$-$C_6)$-Alkenyl-$(C_3$-$C_8)$-Cycloalkylthio, $(C_2$-$C_6)$-Alkinyl-$(C_3$-$C_8)$-Cycloalkylthio, $(C_1$-$C_6)$-Alkyl-$(C_4$-$C_8)$-Cycloalkenylthio, $(C_2$-$C_6)$-Alkenyl-$(C_4$-$C_8)$-Cycloalkenylthio, $(C_1$-$C_6)$-Alkylsulfinyl, $(C_3$-$C_6)$-Alkenylsulfinyl, $(C_3$-$C_6)$-Alkinylsulfinyl, $(C_1$-$C_6)$-Haloalkylsulfinyl, $(C_3$-$C_6)$-Haloalkenylsulfinyl, $(C_3$-$C_6)$-Haloalkinylsulfinyl, $(C_3$-$C_8)$-Cycloalkylsulfinyl, $(C_4$-$C_8)$-Cycloalkenylsulfinyl, $(C_3$-$C_8)$-Halocycloalksulfinyl, $(C_4$-$C_8)$-Halocycloalkenylsulfinyl, $(C_3$-$C_8)$-Cycloalkyl-$(C_1$-$C_4)$-Alkylsulfinyl, $(C_4$-$C_8)$-Cycloalkenyl-$(C_1$-$C_4)$-Alkylsulfinyl, $(C_3$-$C_8)$-Cycloalkyl-$(C_3$-$C_4)$-

Alkenylsulfinyl, (C_4-C_8)-Cycloalkenyl-(C_3-C_4)-Alkenylsulfinyl, (C_1-C_6)-Alkyl-(C_3-C_8)-Cycloalkylsulfinyl, (C_2-C_6)-Alkenyl-(C_3-C_8)-Cycloalkylsulfinyl, (C_2-C_6)-Alkinyl-(C_3-C_8)-Cycloalkylsulfinyl, (C_1-C_6)-Alkyl-(C_4-C_8)-Cycloalkenylsulfinyl, (C_2-C_6)-Alkenyl-(C_4-C_8)-Cycloalkenylsulfinyl, (C_1-C_6)-Alkylsulfonyl, (C_3-C_6)-Alkenylsulfonyl, (C_3-C_6)-Alkinylsulfonyl, (C_1-C_6)-Haloalkylsulfonyl, (C_3-C_6)-Haloalkenylsulfonyl, (C_3-C_6)-Haloalkinylsulfonyl, (C_3-C_8)-Cycloalkylsulfonyl, (C_4-C_8)-Cycloalkenylsulfonyl, (C_3-C_8)-Halocycloalkylsulfonyl, (C_4-C_8)-Halocycloalkenylsulfonyl, (C_3-C_8)-Cycloalkyl-(C_1-C_4)-Alkylsulfonyl, (C_4-C_8)-Cycloalkenyl-(C_1-C_4)-Alkylsulfonyl, (C_3-C_8)-Cycloalkyl-(C_3-C_4)-Alkenylsulfonyl, (C_4-C_8)-Cycloalkenyl-(C_3-C_4)-Alkenylsulfonyl, (C_1-C_6)-Alkyl-(C_3-C_8)-Cycloalkylsulfonyl, (C_2-C_6)-Alkenyl-(C_3-C_8)-Cycloalkylsulfonyl, (C_2-C_6)-Alkinyl-(C_3-C_8)-Cycloalkylsulfonyl, (C_1-C_6)-Alkyl-(C_4-C_8)-Cycloalkenylsulfonyl, (C_2-C_6)-Alkenyl-(C_4-C_8)-Cycloalkenylsulfonyl, (C_1-C_6)-Dialkylamino, (C_1-C_6)-Alkylamino, (C_3-C_6)-Alkenylamino, (C_3-C_6)-Alkinylamino, (C_1-C_6)-Haloalkylamino, (C_3-C_6)-Haloalkenylamino, (C_3-C_6)-Haloalkinylamino, (C_3-C_8)-Cycloalkylamino, (C_4-C_8)-Cycloalkenylamino, (C_3-C_8)-Halocycloalkamino, (C_4-C_8)-Halocycloalkenylamino, (C_3-C_8)-Cycloalkyl-(C_1-C_4)-Alkylamino, (C_4-C_8)-Cycloalkenyl-(C_1-C_4)-Alkylamino, (C_3-C_8)-Cycloalkyl-(C_3-C_4)-Alkenylamino, (C_4-C_8)-Cycloalkenyl-(C_3-C_4)-Alkenylamino, (C_1-C_6)-Alkyl-(C_3-C_8)-Cycloalkylamino, (C_2-C_6)-Alkenyl-(C_3-C_8)-Cycloalkylamino, (C_2-C_6)-Alkinyl-(C_3-C_8)-Cycloalkylamino, (C_1-C_6)-Alkyl-(C_4-C_8)-Cycloalkenylamino, (C_2-C_6)-Alkenyl-(C_4-C_8)-Cycloalkenylamino, (C_1-C_6)-Trialkylsilyl, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylamino, Aryl-(C_1-C_4)-Alkoxy, Aryl-(C_3-C_4)-Alkenyloxy, Aryl-(C_1-C_4)-Alkylthio, Aryl-(C_2-C_4)-Alkenylthio, Aryl-(C_1-C_4)-Alkylamino, Aryl-(C_3-C_4)-Alkenylamino, Aryl-(C_1-C_6)-Dialkylsilyl, Diaryl-(C_1-C_6)-Alkylsilyl, Triarylsilyl und 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl,wobei der cyclische Teil der vierzehn letztgenannten Reste gegebenenfalls durch einen oder mehrere Reste aus der

Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Thio, $(C_1$-$C_4)$-Alkyl, $(C_1$-$C_4)$-Haloalkyl, $(C_3$-$C_8)$-Cycloalkyl, $(C_1$-$C_4)$-Alkoxy, $(C_1$-$C_4)$-Haloalkoxy, $(C_1$-$C_4)$-Alkylthio, $(C_1$-$C_4)$-Haloalkylthio, $(C_1$-$C_4)$-Alkylamino, $(C_1$-$C_4)$-Haloalkylamino, Formyl und $(C_1$-$C_4)$-Alkanoyl substituiert ist.

7. Acylsulfimide nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 wobei die Einheit SR^4R^5 durch folgende allgemeine Strukturen aus der Gruppe A bis E dargestellt wird:

A.



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

r ist 0,1;

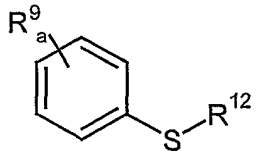
D ist eine direkte Bindung, $(C_1$-$C_4)$-Alkylen, verzweigt oder unverzweigt, O, $S(O)_{0,1,2}$, NR^{11},

R^9 hat die in Anspruch 6 angegebenen Bedeutungen;

R^{11} ist H, $(C_1$-$C_4)$-Alkyl, $(C_1$-$C_4)$-Alkanoyl, $(C_1$-$C_4)$-Alkoxycarbonyl, $(C_1$-$C_4)$-Alkyl- oder Dialkylaminocarbonyl oder $(C_1$-$C_4)$-Alkylsulfonyl bedeutet;

a, b sind gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4;

B.

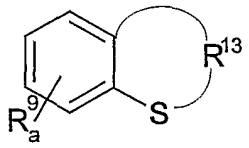


wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

R^{12} ist $(C_1$-$C_8)$-Alkyl gegebenenfalls mit einem gegebenenfalls substituierten Phenylrest oder $(C_3$-$C_6)$-Cycloalkylrest substituiert, $(C_3$-$C_6)$-Cycloalkyl, gegebenfalls mit einem gegebenenfalls substituierten Phenylrest substituiert oder kondensiert;

R^9 hat die in Anspruch 6 angegebenen Bedeutungen;

a ist 0, 1, 2, 3, 4 oder 5;

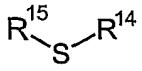
C. 

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

R^9 hat die in Anspruch 6 angegebenen Bedeutungen;

a ist 0, 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise 0, 1 oder 2;

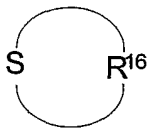
R^{13} ist eine geradkettige oder verzweigte (C_2-C_8)-Alkandiylgruppe, die gegebenenfalls mit einer oder zwei, gegebenenfalls substituierten Phenylgruppen substituiert oder kondensiert ist;

D. 

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

R^{14}, R^{15} sind gleich oder verschieden (C_1-C_8)-Alkyl gegebenenfalls mit einem gegebenenfalls substituierten Phenylrest oder (C_3-C_8)-Cycloalkylrest substituiert, (C_3-C_6)-Cycloalkyl, gegebenenfalls mit einem gegebenenfalls substituierten Phenylrest substituiert oder kondensiert;

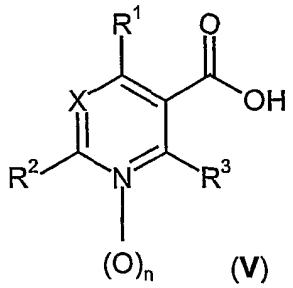
und

E. 

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

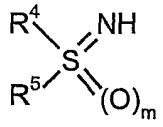
R^{16} ist eine geradkettige oder verzweigte (C_2-C_8)-Alkandiylgruppe, die gegebenenfalls mit einer oder zwei, gegebenenfalls substituierten Phenylgruppen substituiert, im Falle einer Phenylgruppe auch kondensiert ist.

8. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, bei der Y Sauerstoff bedeutet, wobei man eine Carbonsäure der Formel (**V**)



(**V**)

in der R^1, R^2, R^3, X und n die zur Formel (**I**) angegebenen Bedeutungen haben, in Form eines aktivierten Derivats dieser Säure, in Gegenwart einer Base, mit einer Verbindung der Formel (**VI**), worin R^4, R^5 und m die zur Formel (**I**) angegebenen Bedeutungen haben



(**VI**)

umsetzt.

9. Mittel mit insektizider, akarizider und/oder nematizider Wirkung, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7.

10. Mittel mit insektizider, akarizider und/oder nematizider Wirkung nach Anspruch 9 in Mischung mit Träger- und/oder oberflächenaktiven Stoffen.

11. Mittel nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß es einen weiteren Wirkstoff aus der Gruppe Akarizide, Fungizide, Herbizide, Insektizide, Nematizide oder wachstumsregulierende Stoffe enthält.

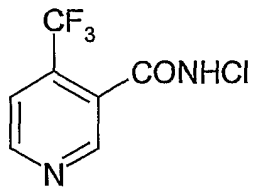
12. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 oder eines Mittels nach Anspruch 9 oder 10 zur Herstellung eines Tierarzneimittels.

13. Verfahren zur Bekämpfung von Schadinsekten, Acarina und Nematoden, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wirksame Menge einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 oder eines Mittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 11 auf den Ort der gewünschten Wirkung appliziert.

14. Verfahren zum Schutz von Nutzpflanzen vor der unerwünschten Einwirkung durch Schadinsekten, Acarina und Nematoden, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 oder ein Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 11 zur Behandlung des Nutzpflanzen-Saatgutes verwendet wird.

15. Verwendung von Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 oder eines Mittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 11 zur Bekämpfung von Schadinsekten, Acarina und Nematoden.

16. Verfahren zur Herstellung von N-Chlor-4-trifluormethylnicotinamid und dessen Salzen der Formel (IIIa),



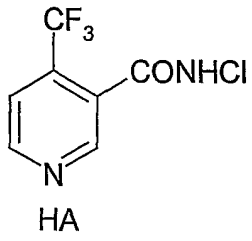
(IIIa)

worin A ein nicht oxidierbares, organisches oder anorganisches Anion bedeutet,

durch Chlorierung von 4-Trifluormethylnicotinsäureamid mit Cl_2 in wässeriger Säure und gegebenenfalls darauffolgenden Anionenaustausch und/oder

gegebenenfalls Umsetzung mit einer Base zu N-Chlor-4-trifluormethylnicotinamid.

17. Salze des N-Chlor-4-trifluormethylnicotinamids der Formel (IIIa),



HA

(IIIa)

wobei A ein nicht oxidierbares, organisches oder anorganisches Anion bedeutet.

18. Salze nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß A F, HF_2, Cl, BF_4, PF_6, HSO_4, 1/2 SO_4, CH_3COO, CF_3COO, CF_3SO_3, CH_3SO_3, p-CH_3-$C_6H_5SO_3$ oder H_2PO_4 bedeutet.

19. Verwendung von N-Chlor-4-trifluormethylnicotinamidhydrochlorid als Zwischenprodukt bei der Synthese von Sulfimiden der Formel (I) gemäß Anspruch 1.