



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 653 840 G A3

⑤① Int. Cl.⁴: D 06 M 13/40
C 07 D 239/62

Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

// A 01 N 43/54 (A 01 N 43/54, 53:00,
37:10, 41:06)

⑫ **AUSLEGESCHRIFT** A3

②① Gesuchsnummer: 7151/79

⑦① Patentbewerber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

②② Anmeldungsdatum: 03.08.1979

⑦② Erfinder:
De Sousa, Bernardo, Dr., Basel
Muntwyler, René, Dr., Hofstetten
Schmid, Werner, Riehen

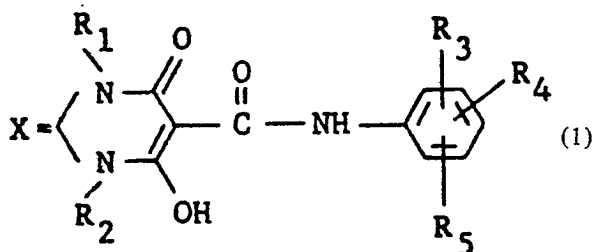
④② Gesuch
bekanntgemacht: 31.01.1986

④④ Auslegeschrift
veröffentlicht: 31.01.1986

⑤⑥ Recherchenbericht siehe Rückseite

⑤④ **Verfahren zum Schützen von keratinhaltigen Materialien vor dem Befall durch keratinfressende Insekten und 5-Phenylcarbamoyl-barbitursäureverbindungen.**

⑤⑦ Die Materialien werden mit Verbindungen der Formel



worin X Sauerstoff oder Schwefel, R_1 und R_2 jeweils Alkyl mit 1-4 C-Atomen, Alkenyl mit 3 oder 4 C-Atomen, Benzyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl, R_3 Halogen, Nitro oder $C(\text{Halogen})_3$, R_4 Wasserstoff, Halogen oder $C(\text{Halogen})_3$ und R_5 Wasserstoff, Halogen, Methyl oder Methoxy bedeuten, behandelt. Die Verbindungen der Formel (1), worin mindestens einer der beiden Substituenten R_1 und R_2 Phenyl oder substituiertes Phenyl und X Sauerstoff bedeuten sind neu.



RAPPORT DE RECHERCHE RECHERCHENBERICHT

CH 7151/79

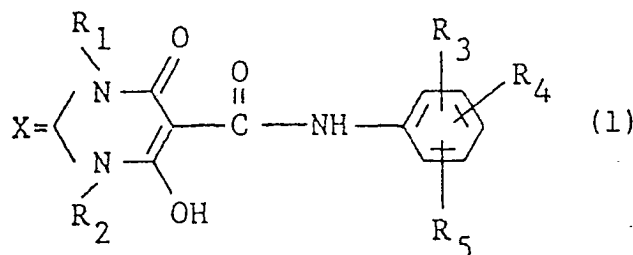
OLB. Nr.:

25

Documents considérés comme pertinents Einschlägige Dokumente		
Catégorie Kategorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes. Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile	Revendications con- cernées Betrifft Anspruch Nr.
D	<u>DE - A - 2 405 732 (BAYER)</u> * Patentansprüche; Seite 10, Zeile 1 bis Seite 13, Zeile 29, insb. Seite 10, Zeile 6 * --	1
D	<u>DE - A - 2 405 733 (BAYER)</u> * Patentansprüche; Seite 9, Zeile 1 bis Seite 13, Zeile 12, insbes. Seite 10, Zeile 5 * --	1
D/X	<u>DE - A - 2 719 777 (CIBA-GEIGY)</u> * Patentansprüche; Seite 12, Zeile 20 bis Seite 13, unten, insb. Seite 13, Zeilen 1-13 * -----	1
Domaines techniques recherchés Recherchierte Sachgebiete (INT. CL.) D 06 M 16/00 A 01 N 9/22 A 01 N 9/12 A 01 N 43/54 Catégorie des documents cités Kategorie der genannten Dokumente X: particulièrement pertinent von besonderer Bedeutung A: arrière-plan technologique technologischer Hintergrund O: divulgation non-écrite nichtschriftliche Offenbarung P: document intercalaire Zwischenliteratur T: théorie ou principe à la base de l'invention der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: demande faisant interférence kollidierende Anmeldung L: document cité pour d'autres raisons aus andern Gründen angeführtes Dokument D: document cité dans la demande in der Anmeldung angeführtes Dokument &: membre de la même famille, document correspondant. Mitglied der gleichen Patentfamilie; übereinstimmendes Dokument		
Etendue de la recherche/Umfang der Recherche		
Revendications ayant fait l'objet de recherches Recherchierte Patentansprüche: alle Revendications n'ayant pas fait l'objet de recherches Nicht recherchierte Patentansprüche: Raison: Grund:		
Date d'achèvement de la recherche / Abschlussdatum der Recherche 01.06.1981		Examineur / Prüfer

PATENTANSPRÜCHE

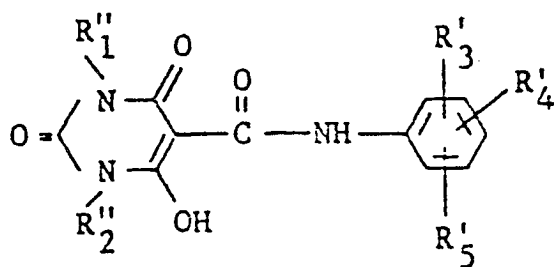
1. Verfahren zum Schützen von keratinhaltigen Materialien vor dem Befall durch keratinfressende Insekten und vor Insektenfrass, dadurch gekennzeichnet, dass man das zu schützende Material mit Verbindungen der Formel



oder deren tautomeren Formen bzw. deren Salzen behandelt, worin

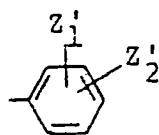
X Sauerstoff oder Schwefel,
 R_1 und R_2 unabhängig voneinander jeweils Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkenyl mit 3 oder 4 C-Atomen, Benzyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl,
 R_3 Halogen, Nitro oder $-C(\text{Halogen})_3$,
 R_4 Wasserstoff, Halogen oder $-C(\text{Halogen})_3$ und
 R_5 Wasserstoff, Halogen, Methyl oder Methoxy bedeuten.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das zu schützende Material mit Verbindungen der Formel



oder deren tautomeren Formen bzw. deren Salzen behandelt, worin

R_1'' und R_2'' unabhängig voneinander Methyl, Äthyl, Allyl oder eine Gruppe der Formel



worin

Z_1' für Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Äthoxy, $-CF_3$ oder Nitro und

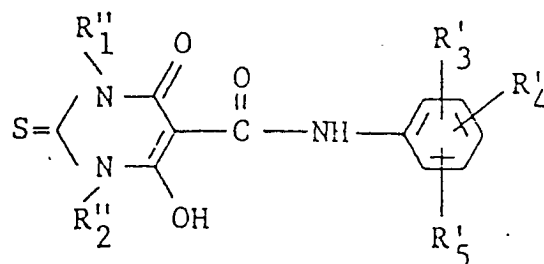
Z_2' für Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl oder $-CF_3$ stehen,

R_3' Chlor, Brom oder $-CF_3$,

R_4' Wasserstoff, Chlor oder Brom und

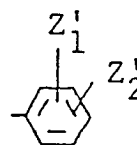
R_5' Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl oder Methoxy bedeuten.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das zu schützende Material mit Verbindungen der Formel



oder deren tautomeren Formen bzw. deren Salzen behandelt, worin

R_1'' und R_2'' unabhängig voneinander jeweils Methyl, Äthyl, Allyl oder eine Gruppe der Formel



worin

Z_1' für Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy,

Äthoxy, $-CF_3$ oder Nitro und

Z_2' für Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl oder $-CF_3$ stehen,

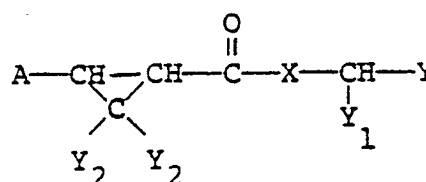
R_3' Chlor, Brom oder $-CF_3$,

R_4' Wasserstoff, Chlor oder Brom und

R_5' Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl oder Methoxy bedeuten.

4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das zu schützende Material mit einer Mischung aus einer oder mehreren Verbindungen der Formel (1) und einem synthetischen Pyrethroid, einem Ester oder Thioester einer α -alkylsubstituierten Phenyllessigsäure oder einem substituierten Sulfanilid behandelt.

5. Verfahren gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man das zu schützende Material mit einer Mischung aus einer oder mehreren Verbindungen der Formel (1) und einem synthetischen Pyrethroid der Formel

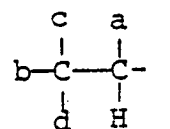


worin

A $Br_2C=CH-$, $(H, Cl)-C_6H_4-$, $CH=CH-$,

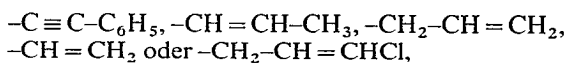
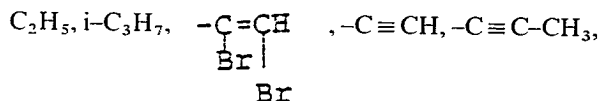
$Cl-C\equiv C-$, $Cl-C_6H_4-$, $(CH_3)_3C-O-$, Y_3 $C=CH-$

worin Y_3 für Cl, Br, F, CF_3 oder Methyl steht, $CH_2=CH-CH_2-O-$ oder

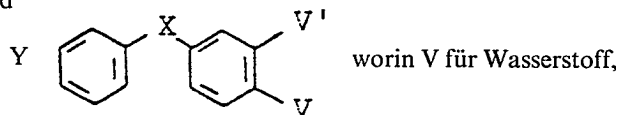


worin a, b, c und d unabhängig voneinander für Cl, Br oder F stehen, wobei c und d auch für Methyl stehen können,

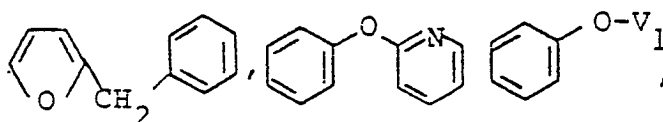
X Sauerstoff oder Schwefel, Y_1 Wasserstoff, CN, CH_3 ,



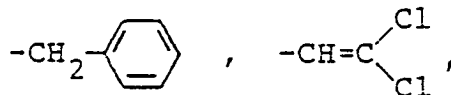
Y_2 Methyl oder beide Y_2 zusammen die Ergänzung zu einem Cyclopropan-, Cyclobutan- oder Cyclopentanring und



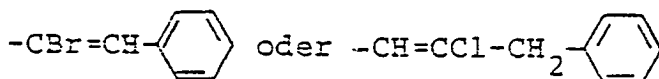
Cl, Br, F, CH_3 oder NO_2 und V' für H oder, wenn V Wasserstoff bedeutet, auch für CF_3 steht, und X wie oben definiert ist,



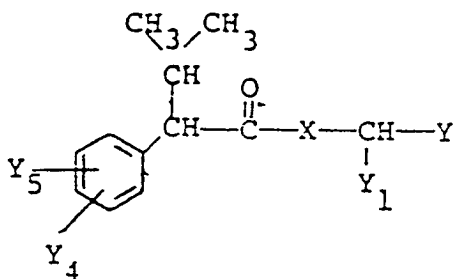
worin V_1 für $-CH_2-CH=CH_2$, $-CH_2-C \equiv CH$, $-CH_2-CH=CH-CH_3$,



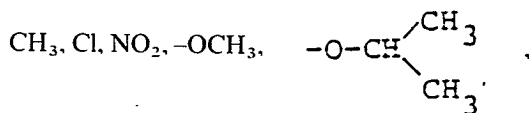
$-CF=CFCl$ oder $-CF=CF_2$ steht,



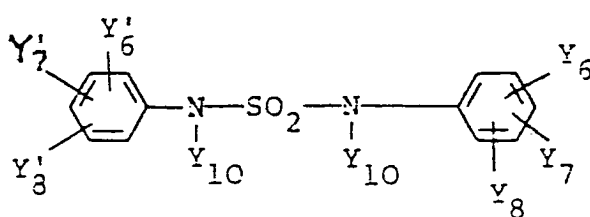
bedeuten, einen Ester einer α -alkylsubstituierten Phenyllessigsäure der Formel



worin X, Y und Y_1 wie oben definiert sind, Y_4 Wasserstoff,



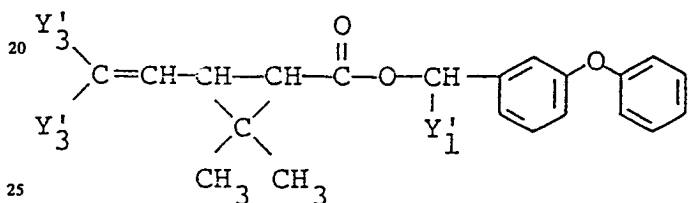
$-O-CH_2-C \equiv CH$ oder $-O-CH_2-CH=CH_2$ und Y_5 Wasserstoff, CH_3 , Cl, Br oder F bedeuten, oder einem substituierten Sulfanilid der Formel



worin $Y_6, Y_7, Y_8, Y_6', Y_7'$ und Y_8' unabhängig voneinander Wasserstoff, Cl, Br, F oder CF_3 bedeuten, wobei jeder Phenylkern mindestens einen von Wasserstoff verschiedenen Substituenten trägt und Y_{10} für Alkyl oder Aralkyl steht, 5 behandelt.

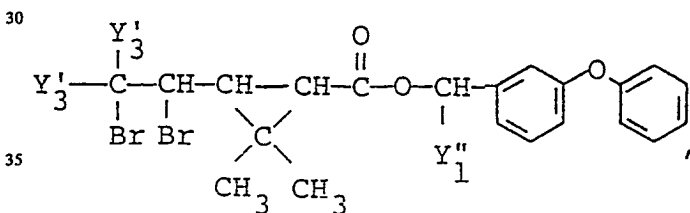
6. Verfahren gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man das zu schützende Material mit einer Mischung aus einer Verbindung der Formel (1) und einer Verbindung aus der Klasse der 3-(2',2'-Dihalogenvinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-3''-phenoxybenzylester, 10 der 3-(1',2',2',2'-Tetrahalogenäthyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-3''-phenoxybenzylester oder der α -Phenyl- α -isopropylelessigsäure-3'-phenoxybenzylester behandelt.

7. Verfahren gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man das zu schützende Material mit einer Mischung aus einer Verbindung der Formel (1) und einer Verbindung der Formel



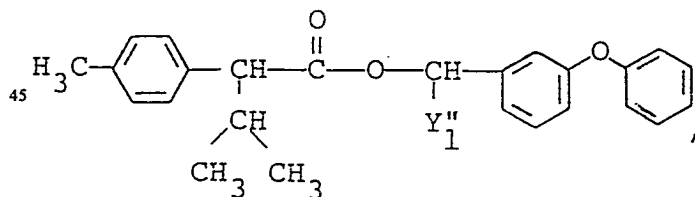
worin

Y_3' Br, Cl oder CH_3 und Y_1' Wasserstoff oder CN bedeuten, der Formel



worin

Y_3' Br, Cl oder CH_3 und Y_1'' Wasserstoff, CN oder 40 $-C \equiv CH$ bedeuten, oder der Formel



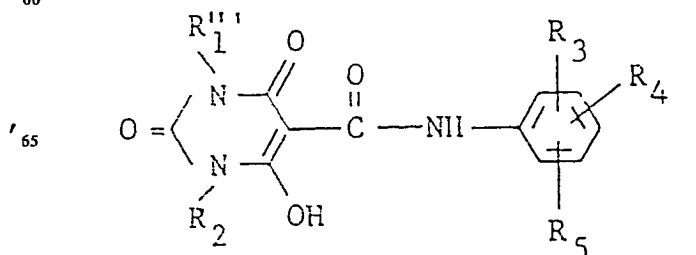
50 worin

Y_1'' Wasserstoff, CN oder $-C \equiv CH$ bedeuten, behandelt.

8. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass man auf die zu schützenden Materialien 55 die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffgemische in einer Menge von 10 bis 2000 ppm, vorzugsweise 100 bis 1000 ppm, bezogen auf das zu schützende Material, aufbringt.

9. 5-Phenylcarbamoylbarbitursäureverbindungen der Formel

60

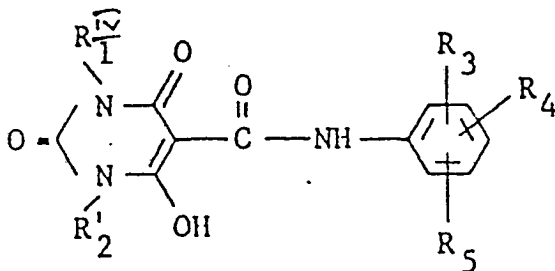


worin

R_1''' unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl,
 R_2 Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkenyl mit 3 oder 4 C-
 Atomen, Benzyl oder unsubstituiertes oder substituiertes
 Phenyl,

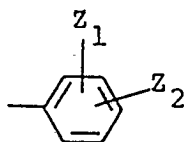
R_3 Halogen, Nitro oder $-C(\text{Halogen})_3$,
 R_4 Wasserstoff, Halogen oder $-C(\text{Halogen})_3$ und
 R_5 Wasserstoff, Halogen, Methyl oder Methoxy
 bedeuten, sowie deren tautomere Formen und Salze.

10. 5-Phenylcarbamoylbarbitursäureverbindungen ge-
 mäss Anspruch 9 der Formel



worin

R_1^{IV} eine Gruppe der Formel

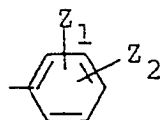


worin

Z_1 für Wasserstoff, Chlor, Brom, Fluor, Alkyl oder Alk-
 oxy mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen, $-C(\text{Halogen})_3$ oder Nitro
 und

Z_2 für Wasserstoff, Chlor, Brom, Fluor, Alkyl oder Alk-
 oxy mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen oder $-C(\text{Halogen})_3$ stehen,

R_2' Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkenyl mit 3 oder 4
 C-Atomen, Benzyl oder eine Gruppe der Formel

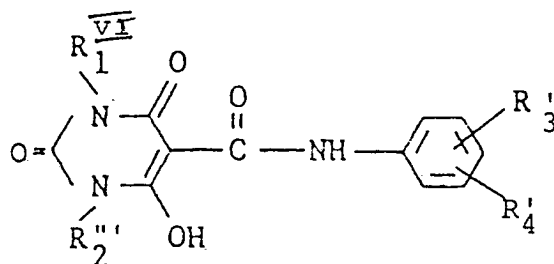


worin

Z_1 für Wasserstoff, Chlor, Brom, Fluor, Alkyl oder Alk-
 oxy mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen, $-C(\text{Halogen})_3$ oder Nitro
 und

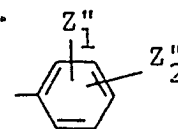
Z_2 für Wasserstoff, Chlor, Brom, Fluor, Alkyl oder Alk-
 oxy mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen oder $-C(\text{Halogen})_3$ stehen,
 bedeuten und R_3 , R_4 und R_5 wie in Anspruch 9 definiert
 sind, sowie deren tautomere Formen und Salze.

11. 5-Phenylcarbamoylbarbitursäureverbindungen ge-
 mäss Anspruch 10 der Formel



worin

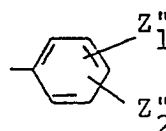
R_1^{VI} eine Gruppe der Formel



worin

Z_1'' für Wasserstoff, Chlor oder CF_3 und Z_2'' für Was-
 serstoff oder Chlor stehen,

R_2''' Methyl, Äthyl oder eine Gruppe der Formel



20 worin

Z_1'' und Z_2'' wie oben definiert sind,

R_3' Chlor, Brom oder $-\text{CF}_3$ und

R_4' Wasserstoff, Chlor oder Brom bedeuten, sowie de-
 ren tautomere Formen und Salze.

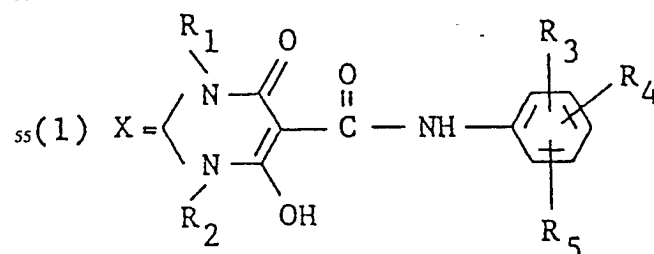
25

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum
 Schützen von keratinhaltigen Materialien, insbesondere
 Wolle, wollhaltigen Materialien, Fellen, Pelzen und Federn,
 vor dem Befall durch keratinfressende Insekten und vor In-
 sektenfrass, insbesondere vor dem Befall durch Motten, Kä-
 ter und andere keratinfressende Schädlinge, durch Behand-
 lung der keratinhaltigen Substrate mit bestimmten 5-Phe-
 nylcarbamoylbarbitursäure- und -thiobarbitursäureverbin-
 dungen sowie neue 5-Phenylcarbamoylbarbitursäureverbin-
 dungen.

Aus der DE-A-2 719 777 sind 5-Phenylcarbamoylbarbi-
 tursäureverbindungen sowie deren Verwendung zur Be-
 kämpfung von Pflanzen und Tiere schädigenden Insekten,
 insbesondere deren Verwendung als Feldinsektizide be-
 kannt. In der DE-A-2 405 733 sind 5-phenylcarbamoylthio-
 barbitursäureverbindungen sowie deren Verwendung als
 Schädlingsbekämpfungsmittel im Pflanzenschutz beschrie-
 ben, während die DE-A-2 405 732 die Verwendung derarti-
 ger 5-Phenylcarbamoylthiobarbitursäureverbindungen als
 Ekto- und Endoparasitenmittel lehrt.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass eine
 ausgewählte Gruppe von 5-Phenylcarbamoylbarbitursäure-
 und -thiobarbitursäureverbindungen der Formel

50



60

worin

X Sauerstoff oder Schwefel,

R_1 und R_2 unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 4 C-
 Atomen, Alkenyl mit 3 oder 4 C-Atomen, Benzyl oder gege-
 benfalls substituiertes Phenyl,

R_3 Halogen, Nitro oder $-C(\text{Halogen})_3$,

R_4 Wasserstoff, Halogen oder $-C(\text{Halogen})_3$ und

R_5 Wasserstoff, Halogen, Methyl oder Methoxy

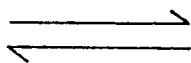
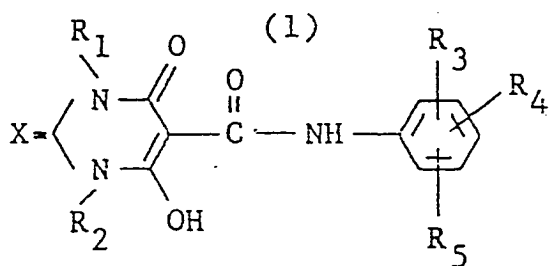
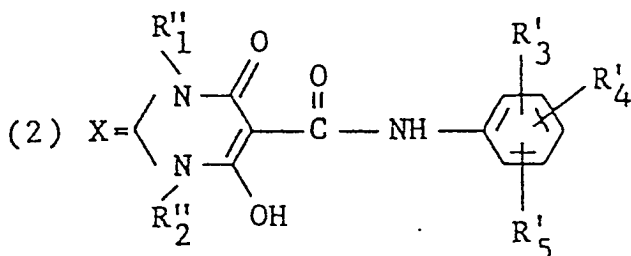
bedeuten, sowie deren tautomere Formen und deren Salze, sich ausgezeichnet als Schutzmittel gegen keratinfressende Insekten, wie z. B. Motten und Käfer, eignet.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zum Schützen von keratinhaltigen Materialien vor dem Befall durch keratinfressende Insekten und vor Insektenfrass, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man das zu schützende Material mit Verbindungen der Formel (1) behandelt.

Ist in Formel (1) ein Phenylrest R_1 bzw. R_2 substituiert, so trägt er vorzugsweise ein bis drei Substituenten aus der Gruppe Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen, Chlor, Brom, Fluor, Nitro oder $-C(\text{Halogen})_3$, jedoch höchstens eine Nitrogruppe und höchstens zwei $-C(\text{Halogen})_3$ - und Alkoxygruppen. Unter «Halogen» sind alle Halogene, vorzugsweise aber Chlor, Brom oder Fluor zu verstehen.

Es können im erfindungsgemässen Verfahren sowohl Verbindungen mit $X = O$ als auch mit $X = S$ mit gutem Erfolg eingesetzt werden, jedoch sind jene mit $X = O$ bevorzugt.

Besonders vorteilhaft kann das erfindungsgemässe Verfahren unter Verwendung von Verbindungen der Formel

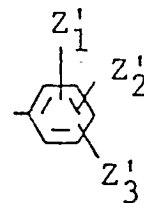


sowie deren tautomeren Formen und Salzen durchgeführt werden, wobei

X Sauerstoff oder Schwefel,

R_1'' und R_2'' unabhängig voneinander jeweils Methyl,

Äthyl, Allyl oder eine Gruppe der Formel



worin

Z_1' für Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Äthoxy, $-CF_3$ oder Nitro,

Z_2' für Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl oder $-CF_3$ und

Z_3' für Wasserstoff, Chlor oder Methyl stehen,

R_3' Chlor, Brom oder $-CF_3$,

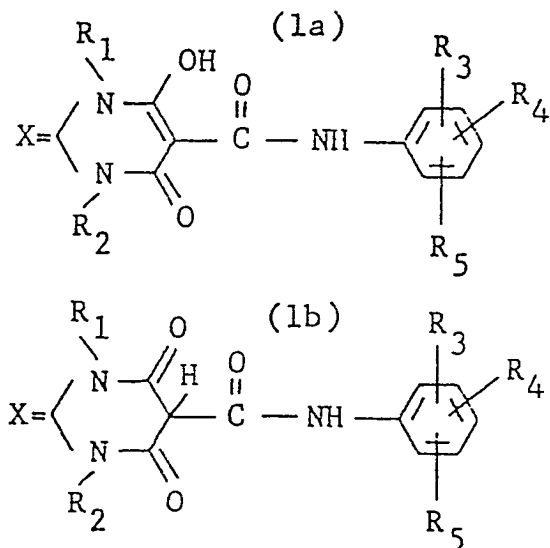
R_4' Wasserstoff, Chlor oder Brom und

R_5' Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl oder Methoxy bedeuten.

Bevorzugt im Rahmen der Formel (2) sind jene Verbindungen, in denen R_1'' und R_2'' gleich sind, insbesondere solche, in denen R_1'' und R_2'' Methyl, R_3' CF_3 , Cl oder Br, R_4' Cl oder H und R_5' H bedeuten.

Im Rahmen der Formel (2) sind sowohl Verbindungen mit $X = S$, als auch mit $X = O$ wirksam. Bevorzugt sind auch hier jene mit $X = O$.

Die Verbindungen der Formel (1) liegen in verschiedenen tautomeren Formen (Keto/Enol-Tautomerie) etwa nach dem folgenden Schema vor:



Alle tautomeren Formen bzw. deren Mischungen können im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt werden. Die einzelnen Formeln umfassen daher auch die jeweils möglichen tautomeren Formen.

Die Wirkstoffe der Formel (1) können im erfindungsgemässen Verfahren auch in Form ihrer Salze eingesetzt werden. Unter den Salzen sind die Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalze besonders zu erwähnen, wobei Natrium-, Kalium-, Ammonium- oder Alkylamin-, insbesondere Triäthylaminsalze, bevorzugt sind.

Die im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten Verbindungen der Formel (1) inclusive ihrer Tautomeren und

Salze weisen eine gute Wirkung gegen keratinfressende Insekten auf, wie z. B. gegen keratinfressende Larven von Lepidoptera, z. B. *Tineola spec.* und *Tinea spec.* sowie vor allem gegen keratinfressende Larven von Coleoptera, z. B. *Anthrenus spec.* und *Attagenus spec.*, auf. Die Wirkstoffe der Formel (1) eignen sich vorzüglich zum Schützen von keratinhaltigem Material gegen Insektenfrass, insbesondere zur wasch- und lichteichten Ausrüstung gegen Insekten, insbesondere zur Motten- und Käferreichtausrüstung von derartigen Materialien. Es kann keratinhaltiges Material sowohl in rohem als auch in verarbeitetem Zustand ausgerüstet werden, zum Beispiel rohe oder verarbeitete Schafwolle, Produkte aus anderen Tierhaaren, Felle, Pelze und Federn.

Praktisch besonders wichtig ist die Wirksamkeit der im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten Verbindungen der Formel (1) gegen die Larven der Kleidermotte (*Tineola bisselliella*) und Pelzmotte (*Tinea pellionella*) sowie hauptsächlich gegen die Larven der Pelz- und Teppichkäfer (*Attagenus spec.* bzw. *Anthrenus spec.*).

Es ist in diesem Zusammenhang hervorzuheben, dass die Wirkung gegen keratinfressende Käfer (bzw. deren Larven), z. B. gegen *Attagenus spec.* und insbesondere *Anthrenus spec.* ganz besonders ausgeprägt ist und noch ein Vielfaches der Wirkung z. B. gegen Motten beträgt. Diese Eigenschaft, die ausserordentlich überraschend ist, kann in der praktischen Anwendung entsprechend berücksichtigt werden.

Bevorzugt wird das erfindungsgemässe Verfahren einerseits zum Schützen von Textilien aus Wolle, z. B. von Wolldecken, Wollteppichen, Wollwäsche, Wollkleidern und Wirkwaren bzw. wollhaltigen Textilien, wie Mischgeweben, deren eine Komponente Wolle ist, z. B. Mischgeweben aus Wolle und anderen Naturfasern, vorzugsweise Bauwolle oder aus Wolle und Kunstfasern, andererseits auch zum Schützen von Pelzen und Fellen vor dem Befall durch die erwähnten Schädlinge eingesetzt.

Die Verbindungen der Formel (1) werden auf die oben erwähnten Substrate, insbesondere auf wollene und wollhaltige Textilien, vorzugsweise mit Hilfe der aus der Färbereipraxis bekannten Methoden wie Ausziehfarbverfahren und Foulardapplikation aufgebracht. Zu diesem Zweck wird eine wässrige Lösung oder Dispersion (bzw. Emulsion oder Suspension) des jeweiligen Wirkstoffes angefertigt. Der Wirkstoff kann vorher in organischen Lösungsmitteln wie aliphatischen und alicyclischen Alkoholen, Ketonen, Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Xylolen, Toluol, Benzinen, ferner chlorierten und fluorierten Kohlenwasserstoffen, insbesondere in Propylenglykol, Methoxyäthanol, Äthoxyäthanol oder Dimethylformamid gelöst und anschliessend dem Applikationsbad zugegeben werden, das zusätzliche in der Färbereipraxis übliche Hilfsstoffe, z. B. Dispergatoren enthalten kann, wobei derartige Hilfsstoffe bereits in der organischen Stammformulierung enthalten sein können.

Die wässrigen Dispersionen enthalten zum Beispiel Tenside, beispielsweise anionaktive Verbindungen, wie Seifen und andere Carboxylate (z. B. Alkalisalze höherer Fettsäuren), Abkömmlinge von Schwefel-Sauerstoffsäuren (z. B. Natriumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, wasserlösliche Salze von Schwefelsäuremonoestern, höhermolekularer Alkohole oder ihrer Polyglykoläther, wie etwa lösliche Salze von Dodecylalkohol-sulfat oder von Dodecylalkoholpolyglykoläther-sulfat), Abkömmlinge von Phosphor-Sauerstoffsäuren (z. B. Phosphate), Abkömmlinge mit saurem (elektrophilem) Stickstoff in der hydrophilen Gruppe (z. B. Disulfinsalze), kationaktive Tenside, wie Amine und ihre Salze (z. B. Lauryl-diäthylentriamin), Oniumverbindungen, Aminoxyde oder nichtionogene Tenside, wie Polyhydroxyverbindungen, Tenside auf Mono- oder Polysaccharidbasis, höhermolekulare Acetylglykole, Polyglykoläther (z. B. Polyglykoläther höherer Fettalkohole, Polyglykoläther höhermolekular-alkylierter Phenole). Daneben kann die Flotte auch noch übliche Hilfsstoffe, wie wasserlösliche Perborate, Polyphosphate, Carbonate, Silikate, optische Aufheller, Weichmacher, sauer reagierende Salze, wie Ammonium- oder Zinksilikonfluorid, oder gewisse organische Säuren, wie Oxalsäure, Essigsäure oder besonders Ameisensäure, ferner Antimikrobika und Appreturmittel, z. B. solche auf Kunstharzbasis oder Stärke, enthalten.

Die Textilmaterialien können z. B. durch heisse oder kalte wässrige Färbe-, Bleich-, Chromierungs- oder Nachbehandlungsbäder mit den Wirkstoffen imprägniert werden,

wobei verschiedene Textilausrüstungsverfahren, wie z. B. das Foulard- oder Ausziehverfahren, in Frage kommen.

Die Behandlung erfolgt zweckmässig bei Temperaturen von 10 bis 100 °C, beispielsweise bei 10 bis 70 °C, vorzugsweise bei 20 bis 60 °C.

Die in organischen Lösungsmitteln genügend löslichen Wirkstoffverbindungen der Formel (1) können auch sehr gut aus nicht-wässrigen Medien auf die zu schützenden Substrate appliziert werden (Lösungsmittelapplikation). Als Lösungsmittel kommen hierfür unter anderen Trichloräthylen, Methylenchlorid, Kohlenwasserstoffe, Propylenglykol, Methoxyäthanol, Äthoxyäthanol, Dimethylformamid in Frage, denen noch Verteilungsmittel (z. B. Emulgatoren, wie sulfiertes Ricinusöl oder Fettalkoholsulfate) und/oder andere Hilfsstoffe zugesetzt werden können. Die zu schützenden Materialien werden üblicherweise mit diesen Lösungen einfach imprägniert.

Die Ausrüstung der zu schützenden Materialien kann aber auch mit einem Trockenreinigungsprozess kombiniert werden. Die Wirkstoffverbindungen werden zu diesem Zweck im Reinigungsmittel (etwa niedere halogenierte Alkane, z. B. Trichloräthylen usw.) gelöst und der Reinigungsprozess wird wie üblich durchgeführt.

Die Wirkstoffverbindungen können aber auch in leicht flüchtigen organischen Lösungsmitteln gelöst werden und diese Lösung kann dann auf das zu schützende Substrat aufgesprüht werden (Sprühapplikation). Für diese Applikationsart eignen sich vor allem wollhaltige Textilien, Pelze und Federn. Der Vorteil der Sprühapplikation besteht darin, dass wegen der Rückgewinnung der Lösungsmittel eine Belastung der Abwässer vermieden wird.

Im erfindungsgemässen Verfahren können die Verbindungen der Formel (1) auch in Kombination mit anderen gegen keratinfressende Insekten wirksamen Schutzmitteln angewendet werden, z. B. in Kombination mit Harnstoffderivaten, Benzimidazolen, aromatischen Sulfonamiden und Phosphor- und Phosphonsäureestern.

Die jeweils eingesetzte Menge an Wirksubstanz der Formel (1) hängt vom jeweiligen Substrat und der Applikationsmethode ab. Sie wird üblicherweise jedoch so bemessen, dass nach dem Aufziehen auf das jeweils zu schützende Material letzteres etwa 10 bis 2000 ppm, vorzugsweise 100 bis 1000 ppm, an Wirksubstanz enthält, wobei die obere Grenze weitgehend durch Überlegungen ökonomischer Natur gegeben ist, während die untere Grenze von Kriterien, wie angestrebte Breite und Dauerhaftigkeit der Schutzwirkung abhängt, vor allem aber, ob die Wirksubstanzen allein oder in Kombination mit anderen ebenfalls wirksamen Verbindungen aufgebracht werden. Dies ergibt z. B. für das Ausziehverfahren bei einem Flottenverhältnis von 1:20 Konzentrationen von 0,001 bis 1 g/l Behandlungsbad, je nach erreichbarem Ausziehgrad. Beim Foulardverfahren sind Konzentrationen bis 2 g/l möglich.

Die Wirkstoffverbindungen der Formel (1) können auch in Kombination mit anderen Wirkstoffverbindungen ähnlicher Wirkungsrichtung angewendet werden. Da die Verbindungen der Formel (1) besonders ausgezeichnete Wirksamkeit gegen Käferlarven, z. B. der Gattungen *Attagenus* und *Anthrenus* besitzen (siehe oben), können sie im erfindungsgemässen Verfahren gemeinsam mit solchen Motten- und Käferschutzmitteln eingesetzt werden, die eine schwächere Wirkung gegen Käfer (z. B. *Attagenus* und *Anthrenus*), dafür aber besonders gute Wirkung gegen andere keratinfressende Schädlinge, z. B. Motten, zeigen. Solche Verfahren sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Es wird auf diese Weise ein wirkungsvollerer und breiterer Schutz erreicht. Als Verbindungen, mit denen die Verbindungen der Formel (1) gemeinsam im erfindungsgemässen

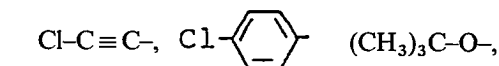
2) Verbindungen der obigen Formel 3, in der die Gruppier-

5 $\text{Y}_3\text{C}=\text{CH}-$ durch folgende Gruppen ersetzt sein



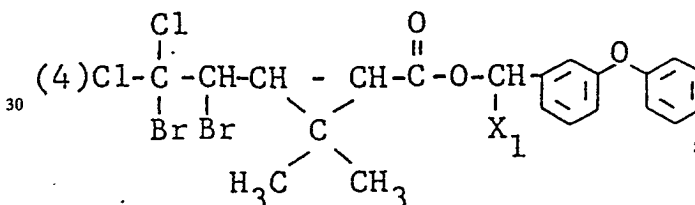
worin

a, b, c und d unabhängig voneinander für Chlor, Brom oder Fluor stehen, wobei c und d auch für Methyl stehen können,

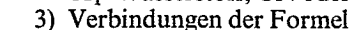


20 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$ sowie einige ausgewählte Gruppen, die aus den Beispielen betreffend Mischungspräparate hervorgehen. Bevorzugt sind davon Verbindungen aus der Klasse der 3-(1',2',2',2'-Tetrahalogenäthyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-3''-phenoxybenzylester gemäss GB-A-
25 0 024 625, insbesondere Verbindungen der Formel

25 2 024 625, insbesondere Verbindungen der Formel



³⁵ worin X_1 Wasserstoff, CN oder $-C \equiv CH$ bedeutet.



40 (5)

45

The structure shows a benzene ring with two substituents, Y₄ and Y₅. The ring is connected to a side chain: -CH(CH₂CH(CH₃)₂)C(=O)-X-CH(Y₁)-Y. The chiral center is indicated by a vertical bond to the hydrogen atom.

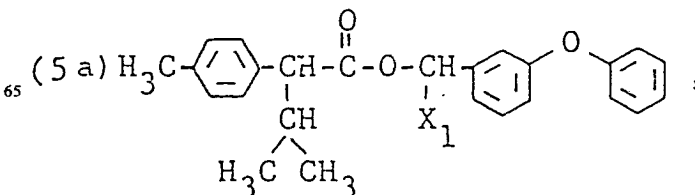
worin

X, Y und Y_1 wie oben definiert sind, Y_4 Wasserstoff,

$$^{50} \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{NO}_2, \text{CN}, \text{OCH}_3, -\text{O}-\text{CH} \begin{matrix} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{matrix},$$

$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ oder $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ und Y_5 Wasserstoff, CH_3 , Cl , Br oder F bedeuten sowie einige besondere Verbindungen dieses Typus, die aus den Beispielen betreffend Mischungspräparate hervorgehen.

Bevorzugt sind davon Verbindungen aus der Klasse der α -Phenyl- α -isopropylessigsäure-3'-phenoxybenzylester gemäss CH-A-642 214, insbesondere Verbindungen der Formel

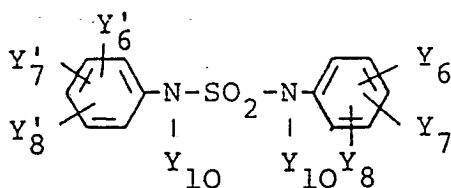


bekannt aus J. Text. Inst. 1976, No. 3, Vol. 67, 77, wobei in Formel (3a) die beiden Chloratome auch durch Bromatome ersetzt sein können.

worin

X_1 Wasserstoff, CN oder $-C \equiv CH$ bedeutet.

4) Verbindungen der Formel

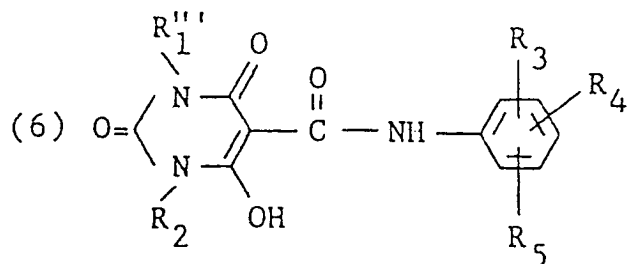


worin

$Y_6, Y_7, Y_8, Y_6', Y_7'$ und Y_8' unabhängig voneinander Wasserstoff, Cl, Br, F oder CF_3 bedeuten, wobei jeder Phenylkern mindestens einen von Wasserstoff verschiedenen Substituenten trägt und Y_{10} Alkyl oder Aralkyl, insbesondere $CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9, i-C_3H_7, t-C_4H_9$ und $CH_2-C_6H_5$ bedeuten.

Die Anwendung der Kombination von Wirkstoffverbindungen kann in derselben Weise wie vorstehend für die Verbindungen der Formel (1) allein beschrieben erfolgen.

Ein Teil der Wirkstoffverbindungen der Formel (1) ist bekannt. Neu sind hingegen die Verbindungen der Formel



worin

R_1''' unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl,

R_2 Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkenyl mit 3 oder 4 C-Atomen, Benzyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl,

R_3 Halogen, Nitro oder $-C(Halogen)_3$,

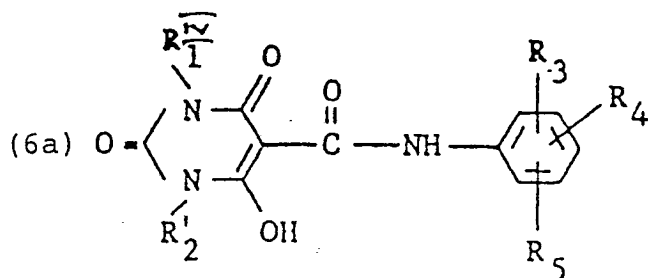
R_4 Wasserstoff, Halogen oder $-C(Halogen)_3$ und

R_5 Wasserstoff, Halogen, Methyl oder Methoxy bedeuten, sowie deren tautomeren Formen und Salze.

Diese neuen Verbindungen der Formel (6) sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung. Als Substituenten für Phenylreste R_1''' bzw. R_2 kommen vorzugsweise ein bis zwei Substituenten aus der Gruppe Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen, Chlor, Brom, Fluor, Nitro oder $-C(Halogen)_3$ in Frage, höchstens jedoch eine Nitrogruppe.

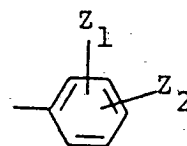
Unter «Halogen» sind alle Halogene, vorzugsweise aber Chlor, Brom oder Fluor zu verstehen.

Beispiele für solche Verbindungen sind jene der Formel



worin

R_1^{IV} eine Gruppe der Formel

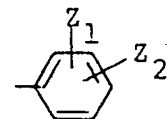


worin

Z_1 für Wasserstoff, Chlor, Brom, Fluor, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen, $-C(Halogen)_3$ oder Nitro und

Z_2 für Wasserstoff, Chlor, Brom, Fluor, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen oder $-C(Halogen)_3$ stehen,

R_2' Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkenyl mit 3 oder 4 C-Atomen, Benzyl oder eine Gruppe der Formel

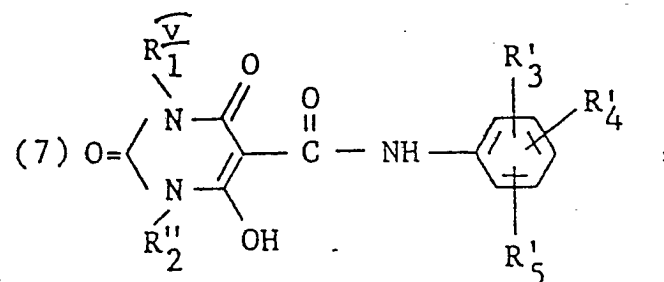


worin

Z_1 für Wasserstoff, Chlor, Brom, Fluor, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen, $-C(Halogen)_3$ oder Nitro und

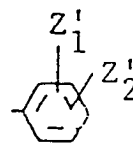
Z_2 für Wasserstoff, Chlor, Brom, Fluor, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen oder $-C(Halogen)_3$ stehen, bedeuten und R_3, R_4 und R_5 wie in Formel 6 definiert sind, sowie deren tautomere Formen und Salze.

Hervorzuheben sind dabei Verbindungen der Formel



worin

R_1^V eine Gruppe der Formel

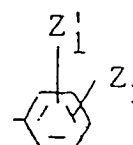


worin

Z_1' für Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Äthoxy, $-CF_3$ oder Nitro und

Z_2' für Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl oder $-CF_3$ stehen,

R_2'' Methyl, Äthyl, Allyl oder eine Gruppe der Formel



worin

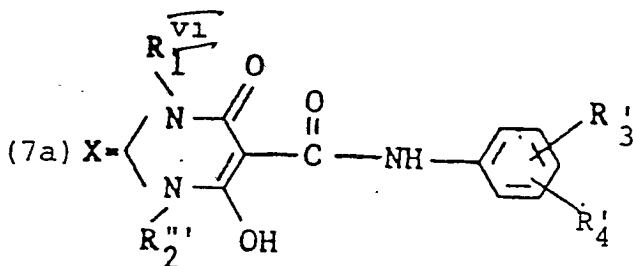
Z_1' für Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Äthoxy, $-CF_3$ oder Nitro und

Z_2' für Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl oder $-CF_3$ stehen.

R_3' Chlor, Brom oder $-CF_3$,
 R_4' Wasserstoff, Chlor oder Brom und
 R_5' Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl oder Methoxy
 bedeuten, sowie deren tautomere Formen und Salze.

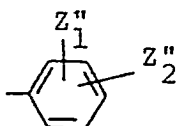
Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formeln (6) und (7), in denen R_1''' und R_2 bzw. R_1^V und R_2'' gleich sind.

Von besonderem Interesse sind die Verbindungen der Formel



worin

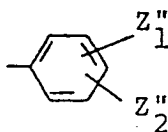
R_1^{VI} eine Gruppe der Formel



worin

Z_1'' für Wasserstoff, Chlor oder CF_3 und Z_2'' für Wasserstoff oder Chlor stehen,

R_2''' Methyl, Äthyl oder eine Gruppe der Formel

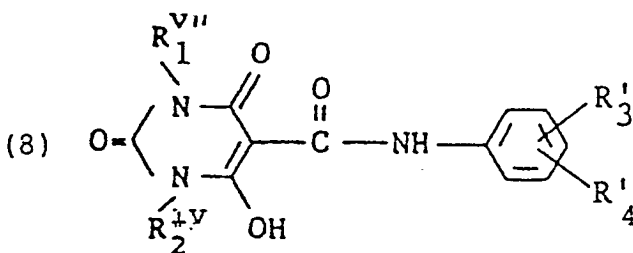


worin

Z_1'' und Z_2'' wie oben definiert sind,

R_3' Chlor, Brom oder $-CF_3$ und

R_4' Wasserstoff, Chlor oder Brom bedeuten, sowie deren tautomere Formen und Salze, vor allem solche der Formel



worin

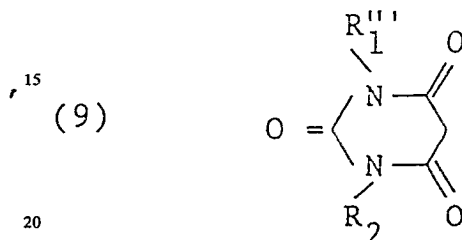
R_1^{VI} Phenyl, p-Chlorphenyl oder m-Chlorphenyl und R_2^{VI} Methyl, Äthyl, Phenyl, p-Chlorphenyl oder m-Chlorphenyl bedeuten und R_3' und R_4' wie in Formel (7a) definiert sind, sowie deren tautomere Formen und Salze.

Selbstverständlich umfassen die Formeln (6) bis (8) auch die weiter oben erwähnten tautomeren Formen sowie Salze dieser Verbindungen, die damit ebenfalls Erfindungsgegenstand sind.

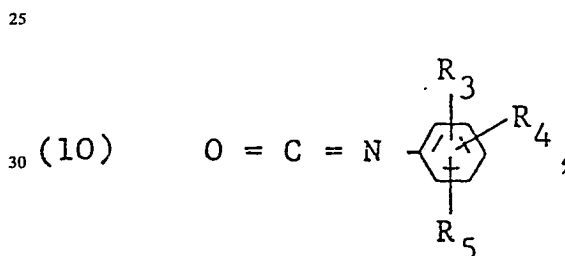
Die im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten Verbindungen der Formel (1), worin X Schwefel bedeutet, sind aus den DE-A-2 405 732 und 2 405 733 bekannt und können

nach den dort beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Ebenso sind jene Verbindungen der Formel (1), in denen X Sauerstoff bedeutet und beide Reste R_1 und R_2 von Phenyl verschieden sind, aus der DE-A-2 719 777 bekannt und können nach den dort angegebenen Verfahren hergestellt werden.

Die neuen Verbindungen der Formel (6) können in Analogie zu den in der DE-A-2 719 777 beschriebenen Verfahren hergestellt werden, zum Beispiel durch Umsetzung einer entsprechend substituierten Barbitursäure der Formel



mit einem Phenylisocyanat der Formel



wobei die allgemeinen Symbole wie in Formel (6) definiert sind, bei Temperaturen zwischen 0 und 200 °C, vorzugsweise in einem inerten Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel und unter den in der zitierten Offenlegungsschrift definierten Bedingungen.

Die Ausgangsverbindungen der Formel (10) sind aus der Literatur bekannt bzw. können analog zu den bekannten Verbindungen hergestellt werden. Von den Ausgangsprodukten der Formel (9) ist die Verbindung mit

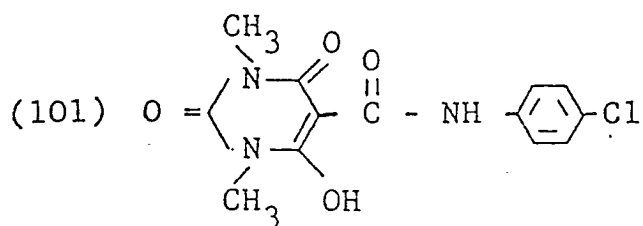
$R_2 = R_1''' = \text{Phenyl}$ aus Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, Band 24, Seite 472 bzw. aus Chemical Abstracts Vol. 51, 930 h bekannt; die entsprechend substituierten Barbitursäuren der Formel (9) können analog zu den dort angegebenen Herstellungsvorschriften erhalten werden.

In den nachfolgenden Beispielen sind, soweit nicht anders angegeben, Teile Gewichtsteile und Prozent Gewichtsprozent.

a) Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

Zu einer Lösung von 15,6 g 1,3-Dimethylbarbitursäure in 150 ml Dimethylsulfoxyd werden bei einer Temperatur von 20 bis 30 °C und unter ständigem Rühren 10,1 g Triäthylamin und anschliessend 15,6 g in wenig Dimethylsulfoxyd gelöstes 4-Chlorphenylisocyanat zugetropft. Man rührt das erhaltene Reaktionsgemisch während weiterer 24 Stunden bei Raumtemperatur und giesst die Reaktionsmischung anschliessend auf eine Lösung von 15 ml konz. Salzsäure in 350 ml Wasser. Das entstandene Kondensationsprodukt wird abgenutscht und aus Dioxan umkristallisiert. Man erhält die Verbindung der Formel



mit einem Fp. von 225 bis 227 °C.

Die folgenden, in Tabelle 1 angeführten Verbindungen der Formel (A) werden auf analoge Weise erhalten.

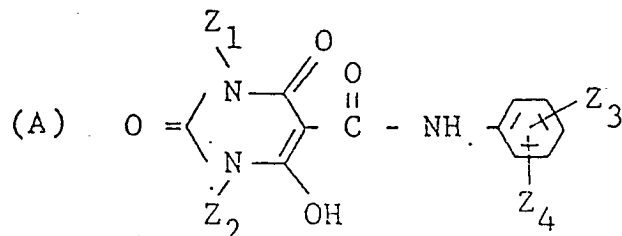
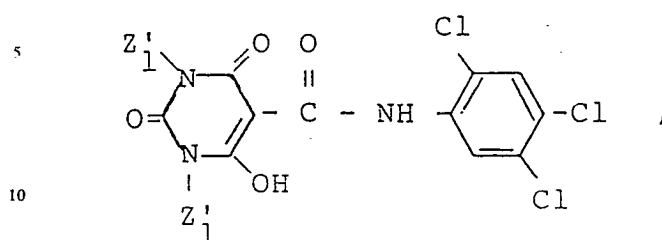


Tabelle 1

Verbin- dung Nr.	Z ₁	Z ₂	Z ₃	Z ₄	Schmelz- punkt (°C)
102	CH ₃	CH ₃	2-Cl	4-Cl	208-210
103	CH ₃	CH ₃	3-CF ₃	4-Cl	180-182
104	CH ₃	CH ₃	4-CF ₃	H	188-190
105	CH ₃	CH ₃	3-CF ₃	H	139-141
106	CH ₃	CH ₃	3-CF ₃	5-CF ₃	184-185
107	CH ₃	CH ₃	4-Br	H	243-245
108	CH ₃	CH ₃	4-J	H	254-255
109	CH ₃	CH ₃	4-F	H	188-190
110	CH ₃	CH ₃	3-Cl	4-Cl	205-206
111	CH ₃	CH ₃	4-Cl	2-CH ₃	179-180
112	CH ₃	CH ₃	2-Cl	5-CF ₃	212-213
113	CH ₃	CH ₃	3-Cl	4-CF ₃	160-161
114	CH ₃	C ₂ H ₅	3-CF ₃	4-Cl	124-126
115	CH ₃	C ₂ H ₅	4-Br	H	193-195
116	CH ₃	C ₂ H ₅	2-Cl	4-Cl	133-135
117	CH ₃	C ₂ H ₅	3-CF ₃	H	116-118
118	CH ₃	(i)-C ₃ H ₇	4-Cl	H	183-185
119	CH ₃	(i)-C ₃ H ₇	2-Cl	4-Cl	163-166
120	CH ₃	(i)-C ₃ H ₇	4-Br	H	183-185
121	CH ₃	(i)-C ₄ H ₉	4-Br	H	156-157
122	CH ₃	(i)-C ₄ H ₉	2-Cl	4-Cl	157-158
123	CH ₃	(i)-C ₄ H ₉	3-CF ₃	H	100-102
124	CH ₃	(i)-C ₄ H ₉	4-CF ₃	H	115-117
125	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂ -	4-Br	H	124-125
126	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂ -	2-Cl	4-Cl	143-145
127	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂ -	3-CF ₃	H	106-108
128	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂ -	4-CF ₃	H	109-111
129	CH ₃	CH ₃	3-Cl	5-Cl	
130	CH ₃	C ₂ H ₅	4-Cl	H	
131	C ₂ H ₅	(i)-C ₃ H ₇	4-Cl	H	
132	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂ -	4-Cl	H	
133	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3-Cl	4-Cl	
134	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3-CF ₃	4-Cl	
135	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-Cl	H	164-166
136	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2-Cl	4-Cl	143-144
137	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-Br	H	170-172
138	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CF ₃	H	
139	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3-CF ₃	5-CF ₃	
140	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3-Cl	4-CF ₃	
141	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3-CF ₃	H	
142	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3-Cl	5-Cl	

Auf analoge Weise werden die beiden Verbindungen der Formel

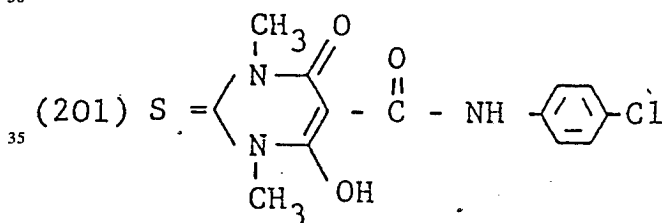


worin

Z₁' CH₃ oder C₂H₅ bedeutet, hergestellt.

Beispiel 2

8,6 g (0,05 Mol) 1,3-Dimethyl-2-thiobarbitursäure werden in 200 ml Benzol gelöst und dazu bei Raumtemperatur 5,0 g (0,05 Mol) Triäthylamin gegeben. Die Lösung wird auf 35 bis 40 °C erwärmt und langsam unter Rühren und Rückflussschüttung 7,7 g (0,05 Mol) 4-Chlorphenylisocyanat zuge-
tropft. Nach 15-stündigem Erhitzen am Rückfluss wird abgekühlt und mit 10 ml konzentrierter Salzsäure angesäuert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 200 ml Wasser aufgenommen, wobei Triäthylammoniumchlorid in Lösung geht. Das Ungelöste wird abfiltriert, zweimal mit je 50 ml Methanol nachgewaschen und getrocknet. Man erhält 13,5 g (83% der Theorie) der Verbindung der Formel



vom Fp. 243 bis 245 °C.

Die folgenden in Tabelle 2 angeführten Verbindungen der Formel (B) werden auf analoge Weise erhalten.

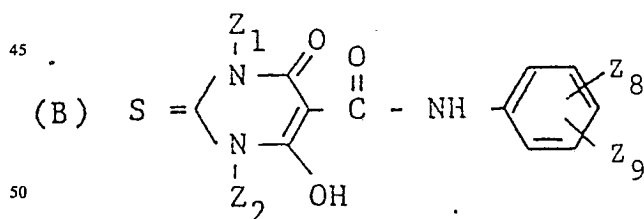


Tabelle 2

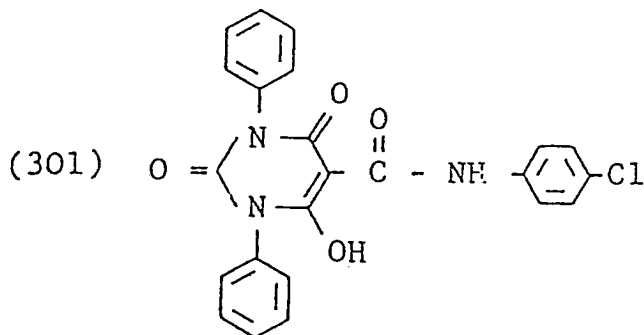
Verbin- dung Nr.	Z ₁	Z ₂	Z ₈	Z ₉	Schmelz- punkt (°C)
202	CH ₃	CH ₃	4-Cl	H	
203	CH ₃	CH ₃	4-Br	H	
204	CH ₃	CH ₃	4-CF ₃	H	
205	CH ₃	CH ₃	4-Cl	3-Cl	
206	CH ₃	CH ₃	4-Cl	2-Cl	
207	CH ₃	CH ₃	4-Cl	3-CF ₃	
208	CH ₃	CH ₃	4-CF ₃	3-Cl	185
209	CH ₃	CH ₃	3-CF ₃	H	
210	CH ₃	CH ₃	3-CF ₃	5-CF ₃	
211	CH ₃	CH ₃	3-Cl	5-Cl	

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Verbin- dung Nr.	Z ₁	Z ₂	Z ₈	Z ₉	Schmelz- punkt (°C)
212	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-Cl	H	162-165 (Triäthyl- ammo- niumsalz)
213	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-Br	H	
214	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CF ₃	H	
215	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-Cl	3-Cl	
216	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-Cl	2-Cl	
217	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-Cl	3-CF ₃	
218	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CF ₃	3-Cl	
219	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3-CF ₃	H	
220	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3-CF ₃	5-CF ₃	
221	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3-Cl	5-Cl	
222	CH ₃	C ₂ H ₅	4-Cl	H	
223	CH ₃	C ₂ H ₅	4-Br	H	
224	CH ₃	C ₂ H ₅	4-CF ₃	H	
225	CH ₃	C ₂ H ₅	4-Cl	3-CF ₃	
226	CH ₃	i-C ₃ H ₇	4-Cl	H	
227	CH ₃	i-C ₃ H ₇	4-Br	H	
228	CH ₃	i-C ₃ H ₇	4-CF ₃	H	
229	CH ₃	i-C ₃ H ₇	4-Cl	3-CF ₃	
230	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	4-Cl	H	
231	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	4-Br	H	
232	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	4-CF ₃	H	
233	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	4-Cl	3-CF ₃	
234	CH ₃	CH ₃	4-NO ₂	3-Cl	224-225
235	CH ₃	CH ₃	4-Cl	2-CH ₃	206-207
236	CH ₃	C ₂ H ₅	4-Cl	3-Cl	150-154

Beispiel 3

Zu einer Lösung von 5,6 g 1,3-Diphenylbarbitursäure in 50 ml Dimethylsulfoxid werden bei einer Temperatur von 20 bis 25 °C und unter ständigem Rühren 2,1 g Triäthylamin und anschliessend 3,2 g in 50 ml Dimethylsulfoxid gelöstes 4-Chlorphenylisocyanat zugetropft. Die Temperatur wird nun auf 40 °C erhöht, das Reaktionsgemisch bei dieser Temperatur während weiterer 24 Stunden gerührt und anschliessend auf eine Lösung von 10 ml konz. Salzsäure in 200 ml Wasser gegossen. Die so erhaltene Ausfällung wird abgenutzt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält auf diese Weise 5,8 g (66,8% der Theorie) rotstichige Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 188 bis 190 °C. Durch Umkristallisieren des Rohproduktes aus Xylol (Isomerengemisch) und dann aus Äthanol erhält man die Verbindung der Formel



als farblose Nadelchen vom Fp. 218 bis 219 °C.

In analoger Weise werden die in Tabelle 3 angeführten Verbindungen der Formel (C) erhalten.

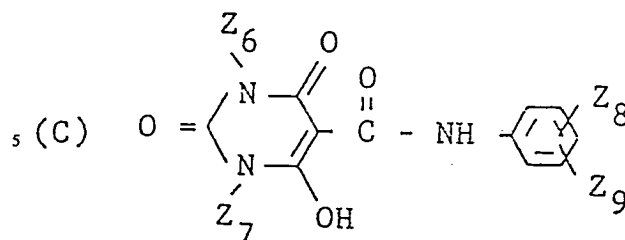


Tabelle 3

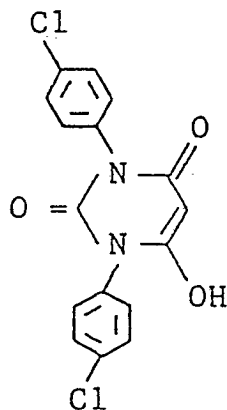
Ver- bin- dung Nr.	Z ₆	Z ₇	Z ₈	Z ₉	Schmelz- punkt (°C)
302			3-CF ₃	H	174-175
303			H	4-Cl	229-230
304			3-Cl	4-Cl	250-252
305			3-CF ₃	H	178-179
306			3-Cl	4-Cl	238-239
307		CH ₃	4-Cl	H	193-194
308		CH ₃	3-Cl	4-Cl	190-191
309		CH ₃	3-CF ₃	H	171-172
310		CH ₃	4-Cl	H	220-221

Die als Ausgangsprodukt für die Herstellung der Verbindungen (301) und (302) benötigte 1,3-Diphenylbarbitursäure ist bekannt (z. B. Beilstein, Band 24, Seite 472 oder Chemical Abstracts, Band 51, 930 h) und hat einen Schmelzpunkt von 244 bis 245 °C.

Die für die Herstellung der Verbindungen (307) bis (309) als Ausgangsprodukt benötigte 1-(3-Chlorphenyl)-3-methylbarbitursäure ist aus der deutschen Offenlegungsschrift 2 509 560 bekannt. 1-(4-Chlorphenyl)-3-methylbarbitursäure [Ausgangsprodukt für Verbindung (310)] kann auf analoge Weise hergestellt werden.

Die für die Herstellung der Verbindungen (303) bis (305) als Ausgangsprodukt benötigte 1,3-Di-(4-chlorphenyl)-barbitursäure wird folgendermassen hergestellt:

In eine Suspension von 42,2 g N,N'-Bis-(4-chlorphenyl)-harnstoff in 200 ml Äthylenchlorid wird unter ständigem Rühren bei 20 bis 25 °C eine Lösung von 33,9 g Malonsäuredichlorid (Gehalt ~ 95%) in 30 ml Äthylenchlorid zuge-
 5 tropft und die Temperatur innerhalb von 30 Minuten auf 75 bis 85 °C erhöht, wobei Chlorwasserstoff abgespalten wird. Das Reaktionsgemisch wird bei dieser Temperatur für weitere 8 Stunden gerührt, heiss filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende Öl, das allmählich fest wird, wird mit Petroläther (Kp 35 bis 70 °C) behandelt, abgenutscht und getrocknet. Zwei-
 10 maliges Umkristallisieren aus Xylol (Isomergemisch)/Äthanol (10:1) ergibt 20,3 g (38,8% der Theorie, bezogen auf Harnstoffderivat) der Verbindung der Formel



mit einem Schmelzpunkt von 178 bis 180 °C (Zersetzung).

Analog wird 1,3-Di-(3-trifluormethyl-4-chlorphenyl)-barbitursäure [Ausgangsprodukt für Herstellung der Verbindung (306)] aus N,N'-Bis-(3-trifluormethyl-4-chlorphenyl)-harnstoff und Malonsäuredichlorid hergestellt.

Die ebenfalls als Ausgangsmaterialien benötigten substituierten Isocyanate sind aus der Literatur bekannt bzw. können analog zu den bekannten Verbindungen hergestellt werden.

Auf analoge Weise werden die in der folgenden Tabelle 4 aufgeführten Verbindungen der oben angegebenen Formel (C) erhalten:

Tabelle 4

Verbindung Nr.	Z ₆	Z ₇	Z ₈	Z ₉
311	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	3-Cl	4-Cl
312	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4-Cl	2-Cl
313	m-ClC ₆ H ₄	CH ₃	4-Br	H
314	m-ClC ₆ H ₄	CH ₃	4-Cl	2-Cl
315	p-ClC ₆ H ₄	CH ₃	4-Br	H
316	p-ClC ₆ H ₄	CH ₃	4-CF ₃	H
317	p-ClC ₆ H ₄	CH ₃	4-Cl	3-Cl
318	p-ClC ₆ H ₄	CH ₃	4-Cl	2-Cl

b) Die folgenden Beispiele 4 bis 7 dienen der näheren Erläuterung des erfindungsgemässen Verfahrens.

Beispiel 4

Es wird jeweils eine 0,4%ige Stammlösung einer der Verbindungen der Formeln (101) bis (142), (201) bis (236) bzw. (301) bis (318) in Äthylenglykolmonomethyläther bereitet. Dann wird bei Zimmertemperatur eine wässrige Applikationsflotte hergestellt, die in 120 ml destilliertem Wasser 0,12 ml eines Netz- und Dispergiemittels, 0,6 ml Ameisensäure 1:10 und 0,75 ml der jeweiligen 0,4%igen Stammlö-

sung enthält. Dann werden 3 g Wollflanell-Gewebe mit heissem Wasser durchgenetzt und bei Zimmertemperatur eingegeben. Unter ständigem Umziehen des Wollmusters wird die Badtemperatur innerhalb 20 Minuten auf 60 °C erhöht und
 5 30 Minuten bei 60 °C behandelt. Dann wird abgekühlt, das Wollmuster zweimal 3 Minuten mit destilliertem Wasser gespült, von Hand abgequetscht und an der Luft getrocknet. Die Wirkstoffkonzentration beträgt 1000 ppm, berechnet auf das Wollgewicht.

Das so getrocknete Muster wird der Mottenechtheitsprüfung (Frassschutz gegen Kleidermotte *Tineola biselliella* Hum.) gemäss der Vorschrift des schweizerischen Normenverbandes SNV 195 901 sowie der Echtheitsprüfung gegen Larven des Pelzkäfers (*Attagenus piceus* Ol.) und Teppichkäfers (*Anthrenus vorax* Wat.) gemäss SNV 195 902 unterworfen.

Es werden jeweils Larven von *Anthrenus vorax* und 6 bis 7 Wochen alte Larven von *Attagenus piceus* zur Prüfung verwendet. Aus den behandelten Wollflanellmustern werden
 20 Stücke gleicher Grösse ausgeschnitten und 14 Tage lang bei konstanter Temperatur (28 °C) und konstanter relativer Luftfeuchtigkeit (65%) dem Angriff (Frass) von je 15 Larven des entsprechenden Schädling ausgesetzt. Die Beurteilung erfolgt einerseits nach dem relativen Gewichtsverlust des
 25 Prüflings und andererseits nach der Anzahl noch lebender Organismen.

Die geprüften Verbindungen zeigen eine gute Wirkung gegen die 3 verwendeten Schädlinge, insbesondere gegen die Käferlarven.

30

Beispiel 5

Es wird jeweils eine 0,4%ige Stammlösung einer der Verbindungen der Formeln (101) bis (142), (201) bis (236) bzw. (301) bis (318) in Äthylenglykolmonomethyläther bereitet.

12,5 ml der jeweiligen Stammlösung werden mit Äthylenglykolmonomethyläther, welcher 0,65 g/l eines Netz- und Dispergiemittels enthält, auf 50 ml verdünnt (= Lösung Nr. 2). 25 ml von Lösung Nr. 2 werden erneut mit Äthylenglykolmonomethyläther, welche 0,5 g/l eines Netz- und
 40 Dispergiemittels auf 50 ml verdünnt (= Lösung Nr. 3).

Von den Lösungen Nr. 1, 2 und 3 werden je 3 ml in Kristallisierschalen geleert und je eine geköderte Rondelle aus Wollflanell 3 Sekunden darin benetzt. Die feuchten Rondellen werden anschliessend zwischen Aluminiumfolien foulardi-
 45 diert, und zwar derart, dass die abgequetschten Rondellen je 50% Flotte aufgenommen haben. Die Konzentrationen an Wirkstoff auf den Rondellen beträgt dann der Reihe nach 500 ppm, 250 ppm und 125 ppm.

Die feuchten Rondellen werden an der Luft getrocknet und den gleichen biologischen Prüfungen unterworfen, wie in Beispiel 4 beschrieben.

Die geprüften Verbindungen zeigen eine gute Wirkung gegen alle 3 Schädlinge, insbesondere gegen die Käferlarven.

55

Beispiel 6

Es wird jeweils eine 10%ige Lösung von den Verbindungen der Formeln (103), (107), (113), (301) und (302) in Äthylenglykolmonomethyläther hergestellt. Ein Volumenteil dieser Lösung wird mit 200 Volumteilen eines zur Trockenreinigung geeigneten Lösungsmittels, z. B. einer passenden Benzinfraktion oder Perchloräthylen, verdünnt. Gewünschtenfalls können noch reinigungsfördernde Zusätze beigelegt werden. Wollartikel werden nun wie üblich in dieser Reinigungsflüssigkeit behandelt und anschliessend auf einen Lösungsmittelgehalt von ca. 100% des Wollgewichtes abgeschleudert. Sie zeigen nach dem Trocknen eine gute Schutz-
 60 wirkung gegen keratinfressende Schädlinge, insbesondere gegen Käfer.

Ersetzt man die Verbindungen der Formeln (103), (107), (113), (301) und (302) durch die übrigen in den Beispielen 1 bis 3 erwähnten Wirkstoffverbindungen und arbeitet sonst nach der obigen Vorschrift, so erhält man ebenfalls eine Schutzwirkung gegen Motten und hauptsächlich Käfer.

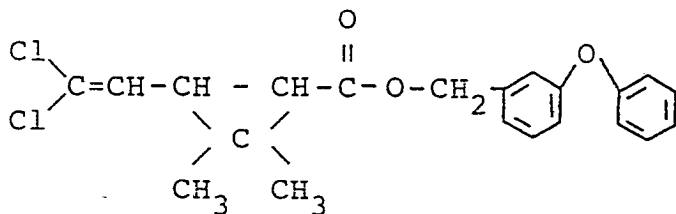
Auch zum Besprühen oder Bespritzen von Wolle in jedem Verarbeitungszustand können ähnliche Gemische hergestellt werden.

Beispiel 7

Es wird jeweils eine 0,5%ige Lösung von den Wirkstoffen der Formeln (101) bis (142) (201) bis (236) und (301) bis (318) in Methylchlorid, Trichloräthylen oder einer tiefsiedenden Benzinfraktion angesetzt. Ein Wollartikel wird mit Hilfe einer üblichen Sprüheinrichtung mit dieser Lösung besprüht, sodass $2 \times 15 \text{ g/m}^2$ an Wirkstofflösung appliziert werden. Bei einem Ausnutzungseffekt des Aerosols von 30% wird dann etwa 400 ppm an Wirkstoff auf dem Material. Das so ausgerüstete Wollgewebe zeigt gute Schutzwirkung gegen Motten und hauptsächlich gegen Käfer.

Beispiel 8

Von einer Mischung (1:1) aus den Verbindungen der Formel (102) und dem Pyrethroid der Formel



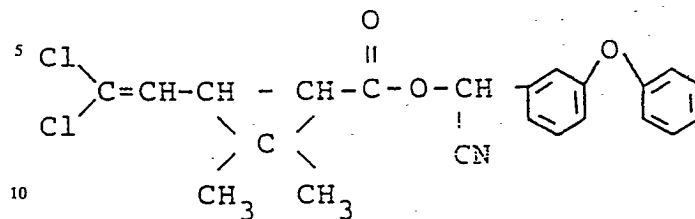
wird eine 0,4%ige Stammlösung in Äthylenglykolmonomethyläther bereitet. Dann werden bei Zimmertemperatur wässrige Applikationsflotten hergestellt, die in 120 ml destilliertem Wasser 0,12 ml eines Netz- und Dispergiemittels, 0,6 ml Ameisensäure 1:10 und 0,2 ml, 0,1 ml bzw. 0,05 ml der 0,4%igen Stammlösung enthält. Dann werden jeweils 3 g schwere Wollflanell-Gewebe mit heissem Wasser durchgeseigt und bei Zimmertemperatur eingegeben. Unter ständigem Umziehen der Wollmuster wird die Badtemperatur innerhalb 20 Minuten auf 60°C erhöht und 30 Minuten bei 60°C behandelt. Dann wird abgekühlt, die Wollmuster zweimal 3 Minuten mit destilliertem Wasser gespült, von Hand abgequetscht und an der Luft getrocknet. Die Wirkstoffkonzentration beträgt 250, 125 bzw. 60 ppm, berechnet auf das Wollgewicht.

Das so getrocknete Muster wird der Mottenechtheitsprüfung (Frassschutz gegen Kleidermotte *Tineola biselliella* Hum.) gemäss der Vorschrift des schweizerischen Normenverbandes SNV 195 901 sowie der Echtheitsprüfung gegen Larven des Pelzkäfers (*Attagenus piceus* Olf.) und Teppichkäfers (*Anthrenus vorax* Wat.) gemäss SNV 195 902 unterworfen.

Es werden jeweils Larven von *Anthrenus vorax* und 6 bis 7 Wochen alte Larven von *Attagenus piceus* zur Prüfung verwendet. Aus den behandelten Wollflanellmustern werden Stücke gleicher Grösse ausgeschnitten und 14 Tage lang bei konstanter Temperatur (28°C) und konstanter relativer Luftfeuchtigkeit (65%) dem Angriff (Frass) von je 15 Larven des entsprechenden Schädling ausgesetzt. Die Beurteilung erfolgt einerseits nach dem relativen Gewichtsverlust des Prüflings und andererseits nach der Anzahl noch lebender Organismen.

Die geprüfte Wirkstoffmischung zeigt eine ausgezeichnete Wirkung gegen alle 3 verwendeten Schädlinge, und zwar bei allen verwendeten Konzentrationen.

Verwendet man eine Mischung (1:1) aus der Verbindung der Formel (102) und dem Pyrethroid der Formel



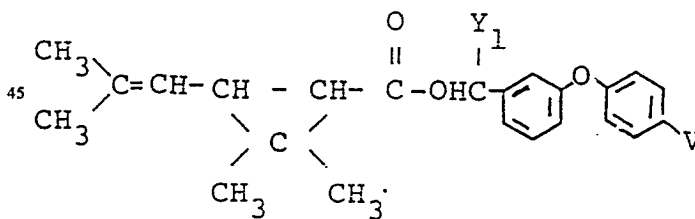
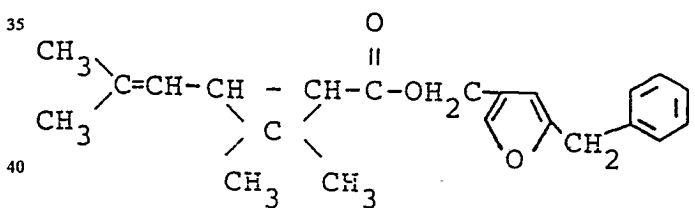
und verfährt wie oben beschrieben, so erhält man ebenfalls ein vollständig motten- und käferecht ausgerüstetes Gewebe.

Beispiel 9

Ähnlich gute Wirkungen gegen Motten und Käfer wie gemäss Beispiel 8 lassen sich erzielen, wenn man andere Mischungen von 5-Phenylcarbamoylbarbitursäurederivaten mit Verbindungen verwendet, die Wirkung gegen keratinfressende Insekten, insbesondere Motten, zeigen. Zur Imprägnierung der Substrate und zur Prüfung der Aktivität solcher Mischungen verfährt man analog wie in Beispiel 8 beschrieben. Allenfalls kann es nötig bzw. vorteilhaft sein, höhere Konzentrationen der jeweiligen Mischung zu verwenden z. B. bis 1000 ppm. Als die eine Komponente kann ebenfalls die Verbindung der Formel (102), ebenso aber auch eine oder mehrere Verbindungen der Formeln (101), (103)–(142), (201)–(236) oder/und (301)–(318) verwendet werden.

Als zweite Komponente wird eine oder mehrere der im folgenden formelmässig angeführten Verbindungen eingesetzt:

a) Pyrethroid- und Phenyllessigsäureverbindungen der Formeln:

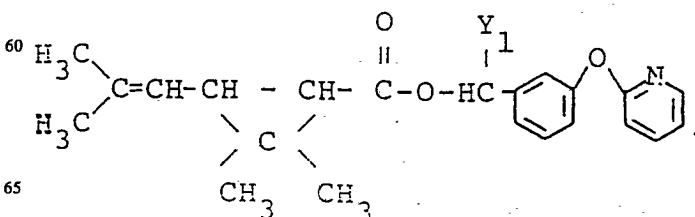


worin

V = H, Cl, Br, F, CH₃ oder NO₂ und

Y₁ = H, CN, CH₃, C₂H₅, i-C₃H₇, $-\text{C} = \text{CH}$, Br , Br

$-\text{C} \equiv \text{CH}$, $-\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}_3$, $-\text{CH} = \text{CH}_2$, $-\text{CH} = \text{CH}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH} = \text{CH}_2$ oder $-\text{CH}_2-\text{CH} = \text{CHCl}$;



worin

Y₁ = H, CN oder CH₃;


$$Y_1 = \text{H, CN oder } -\text{C}\equiv\text{CH};$$

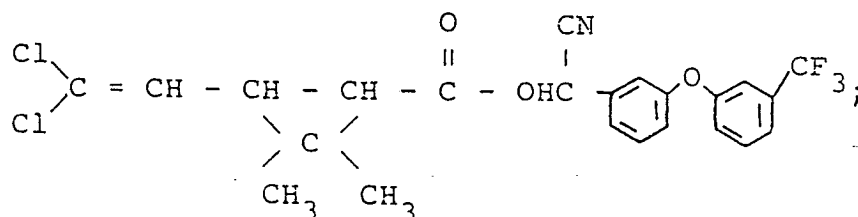

V = H, Cl, Br, F, CH₃ oder NO₂ und

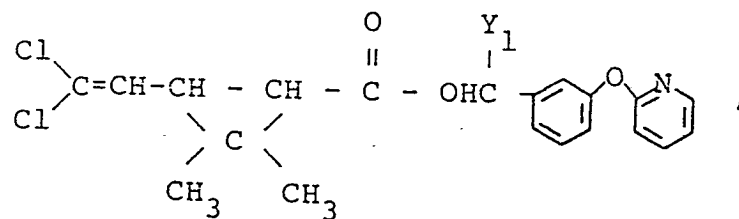
$$Y_1 = \text{H, CN, CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{i-C}_3\text{H}_7, -\text{C} \equiv \text{CH}, -\text{C} \equiv \text{C-CH}_3, -\text{CH}=\text{CH}_2,$$
$$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2, -\text{CH}_2-\overset{\overset{\text{Br}}{|}}{\text{CH}}=\overset{\overset{\text{Br}}{|}}{\text{CHCl}} \text{ oder } -\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5;$$


V = H, Cl, Br, F, CH₃ oder NO₂ und

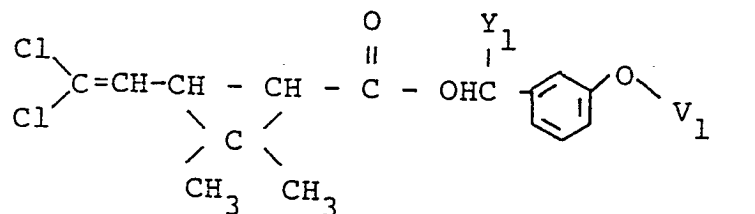
$$Y_1 = H, CN, CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7, -C \equiv CH, -C \equiv C-CH_3, -CH=CH_2,$$
$$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2, \begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Br} \\ | \quad | \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CHCl} \end{array} \text{ oder } -\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5;$$


V = H, Cl, Br, F, CH₃ oder NO₂ und

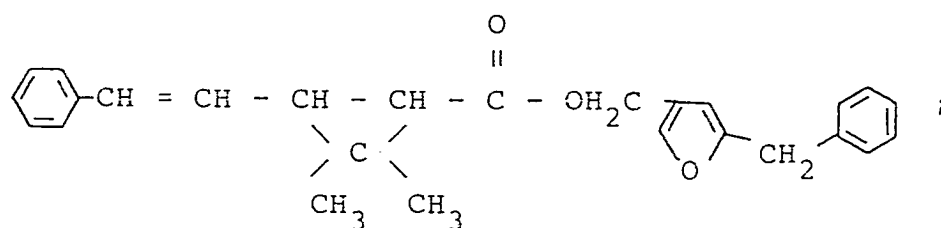
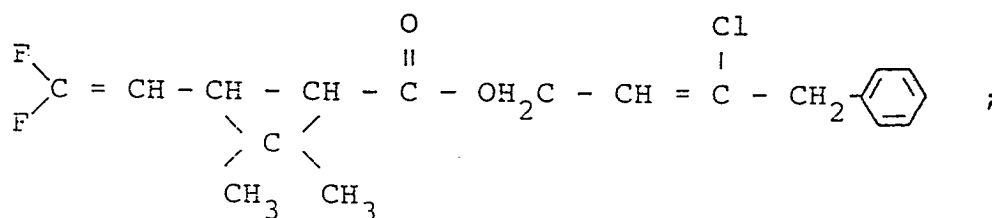
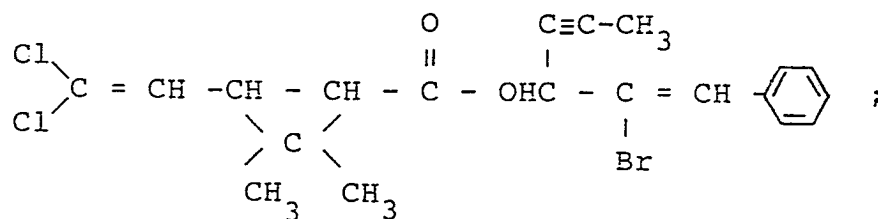
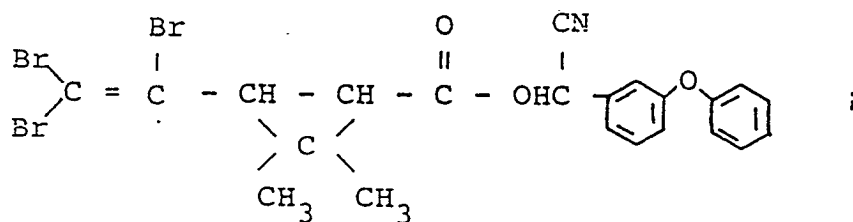
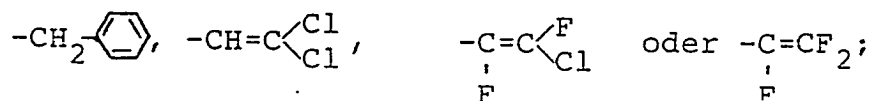
$$Y_1 = \text{H, CN, CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{i-C}_3\text{H}_7, -\text{C}\equiv\text{CH}, -\text{C}\equiv\text{C-CH}_3, -\text{CH=CH}_2,$$
$$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2, \begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Br} \\ | \quad | \\ -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CHCl} \end{array} \text{ oder } -\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5;$$


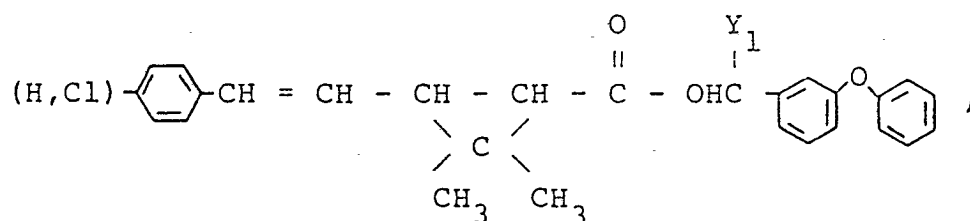


worin

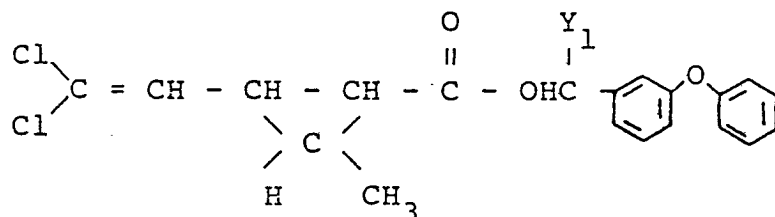
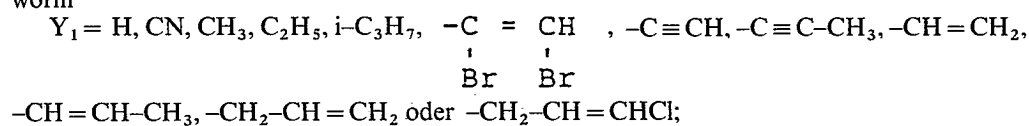
 $\text{Y}_1 = \text{H}, \text{CN} \text{ oder } \text{CH}_3;$ 

worin

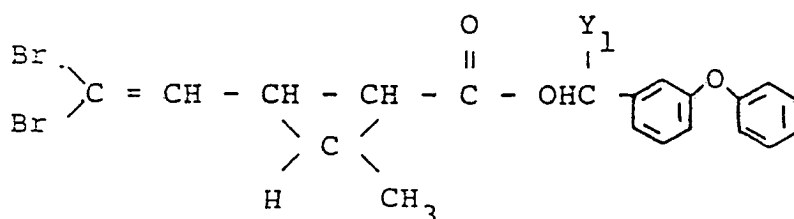
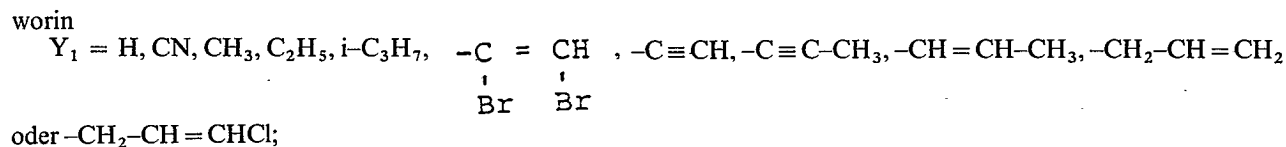
 $\text{Y}_1 = \text{H}, \text{CN} \text{ oder } \text{CH}_3 \text{ und}$ $\text{V}_1 = \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2, -\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}, -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3,$ 



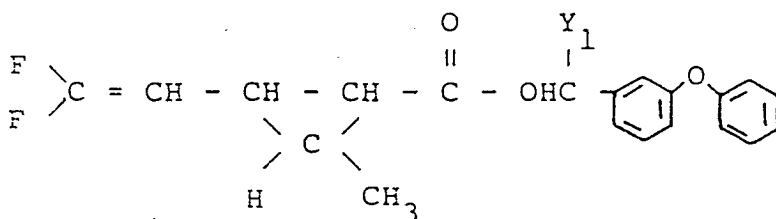
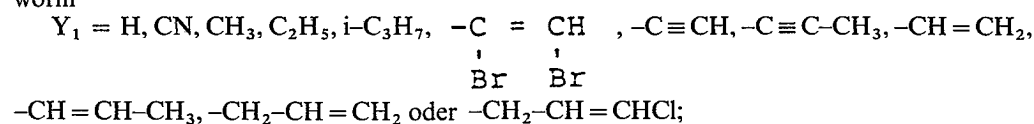
worin



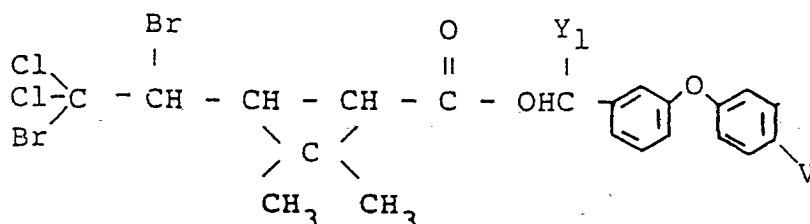
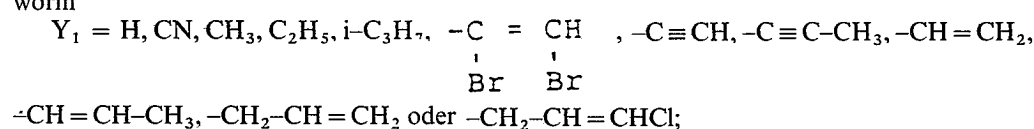
worin



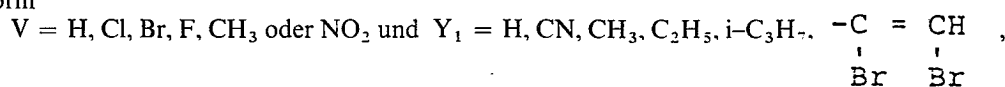
worin



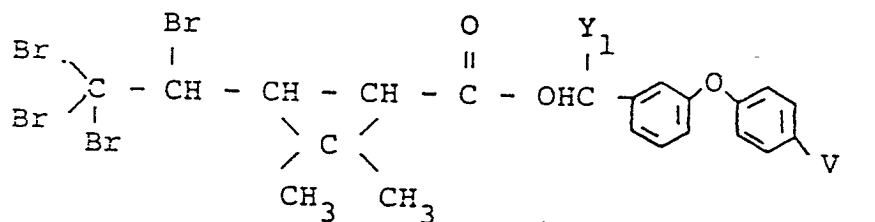
worin



worin



$-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ oder $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CHCl}$;

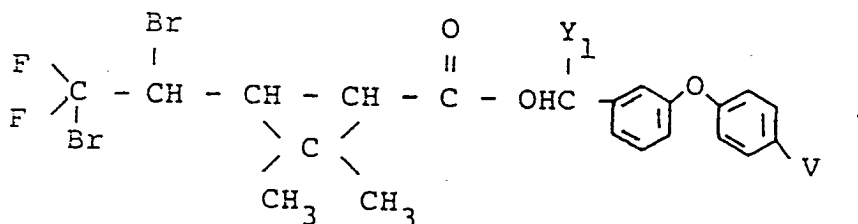


worin

$V = \text{H, Cl, Br, F, CH}_3$ oder NO_2 und

$Y_1 = \text{H, CN, CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7, -\text{C}(\text{Br})=\text{CH}, -\text{C}\equiv\text{CH}, -\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3, -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

oder $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CHCl}$;

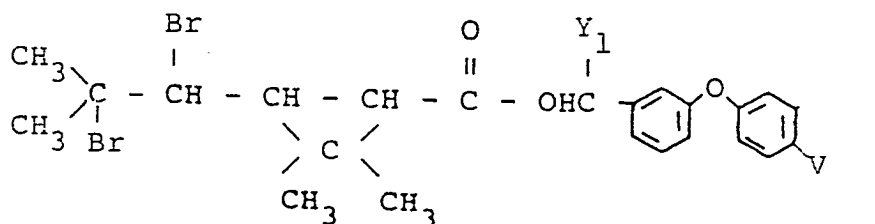


worin

$V = \text{H, Cl, Br, F, CH}_3$ oder NO_2 und

$Y_1 = \text{H, CN, CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7, -\text{C}(\text{Br})=\text{CH}, -\text{C}\equiv\text{CH}, -\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3, -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

oder $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CHCl}$;

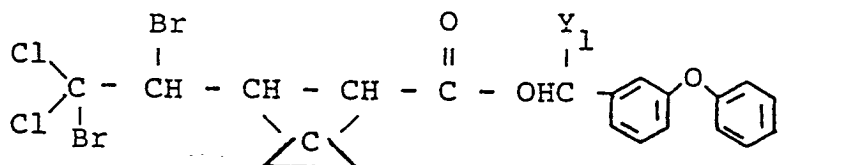


worin

$V = \text{H, Cl, Br, F, CH}_3$ oder NO_2 und

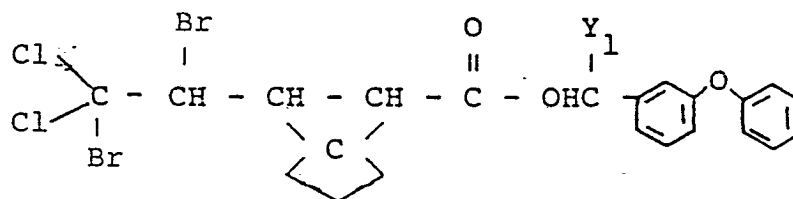
$Y_1 = \text{H, CN, CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7, -\text{C}(\text{Br})=\text{CH}, -\text{C}\equiv\text{CH}, -\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3, -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

oder $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CHCl}$;



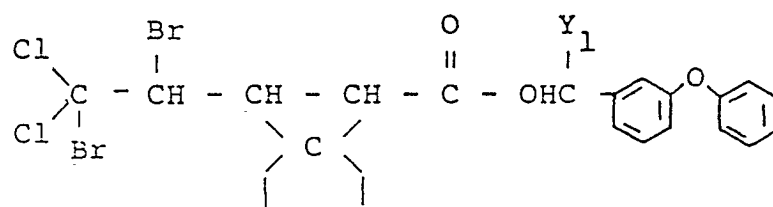
worin

$Y_1 = \text{H}$ oder CN ;

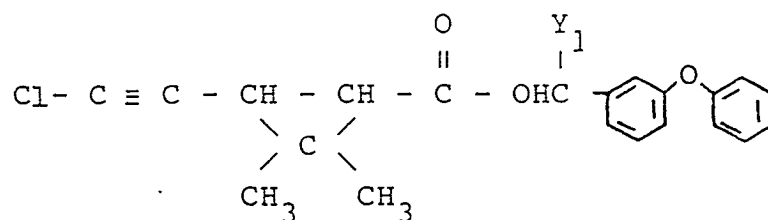


worin

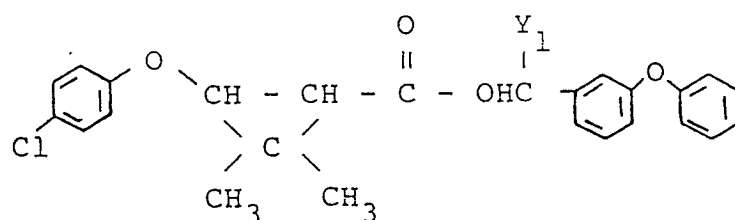
$Y_1 = \text{H}$ oder CN ;



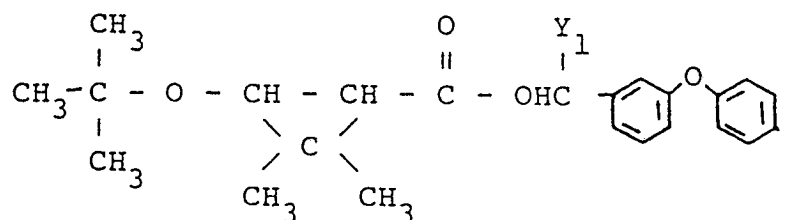
worin

 $\text{Y}_1 = \text{H}$ oder CN ;

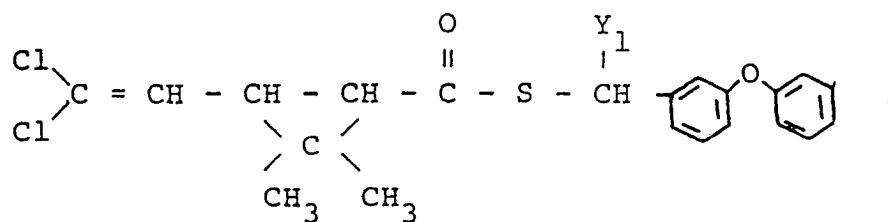
worin

 $\text{Y}_1 = \text{H}$, CN oder $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$;

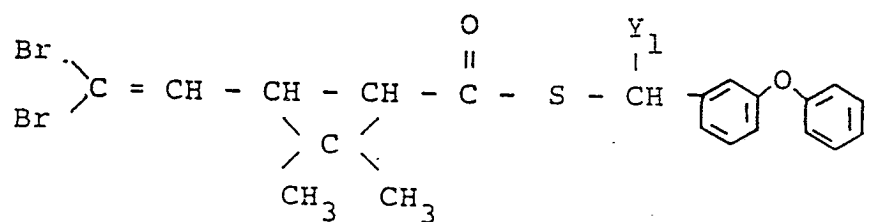
worin

 $\text{Y}_1 = \text{H}$ oder CN ;

worin

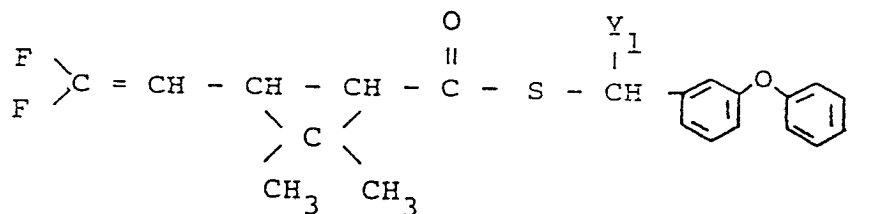
 $\text{Y}_1 = \text{H}$ oder CN ;

worin

 $\text{Y}_1 = \text{H}$, CH_3 oder CN ;

worin

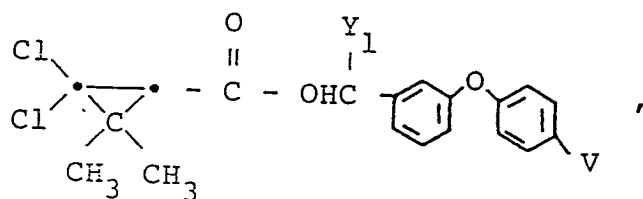
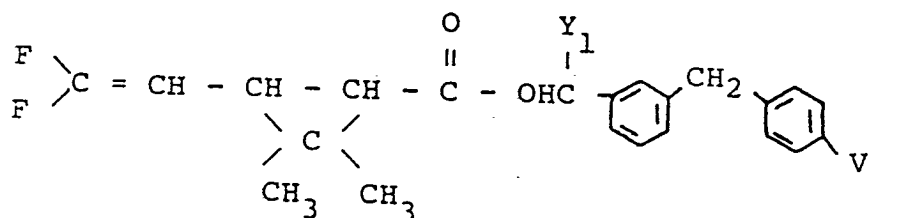
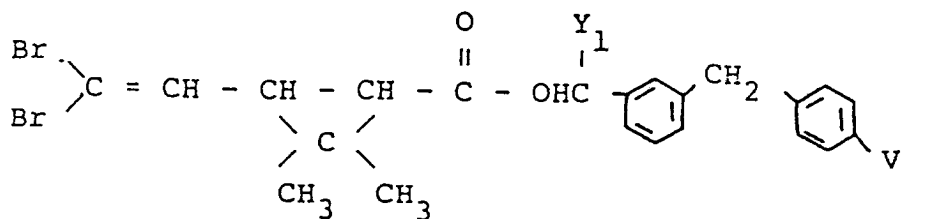
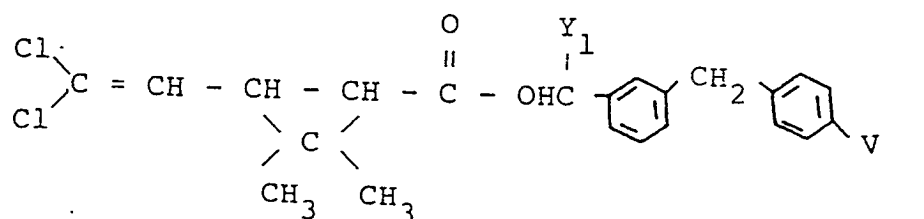
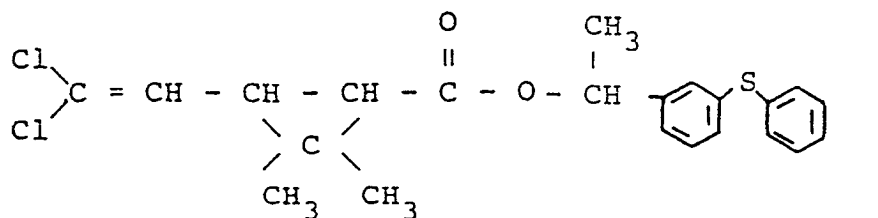
 $\text{Y}_1 = \text{H}$ oder CH_3 ;



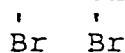
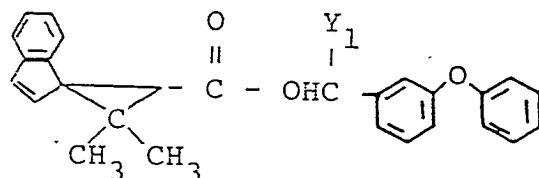
worin

Y = H oder CH₃;

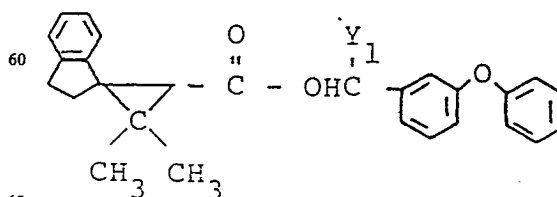
10



worin jeweils

V = H, Cl, Br, F, CH₃ oder NO₂ undY₁ = H, CN, CH₃, C₂H₅, i-C₃H₇, -C = CH-C≡CH, -C≡C-CH₃, -CH=CH₂,-CH=CH-CH₃, -CH₂-CH=CH₂, -CH₂-CH=CHCloder -C≡C-C₆H₅;

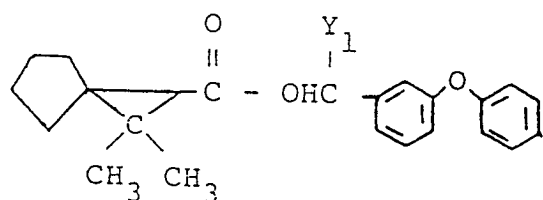
55 worin

Y₁ = H, CN, CH₃ oder -C≡C-CH₃;

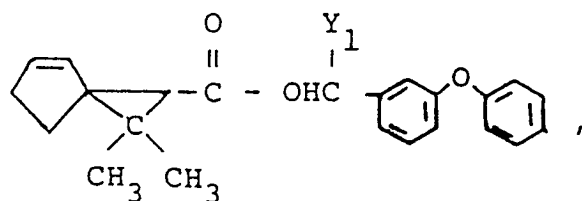
65

worin

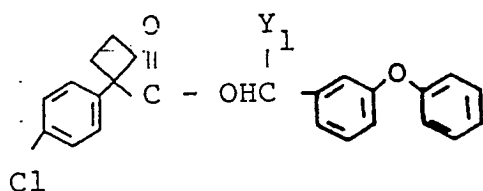
Y₁ = H, CN, CH₃ oder -C≡C-CH₃;



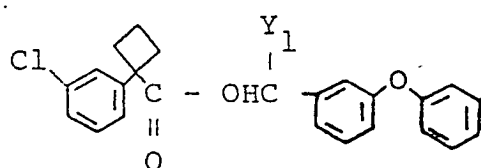
worin

 $Y_1 = \text{H, CN, CH}_3 \text{ oder } -\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3;$


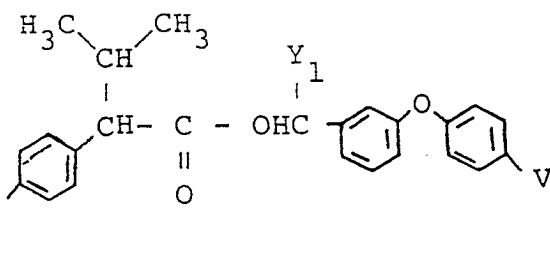
worin

 $Y_1 = \text{H, CN, CH}_3 \text{ oder } -\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3;$


worin

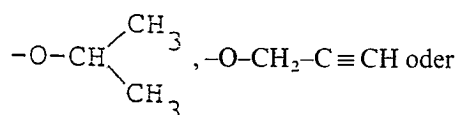
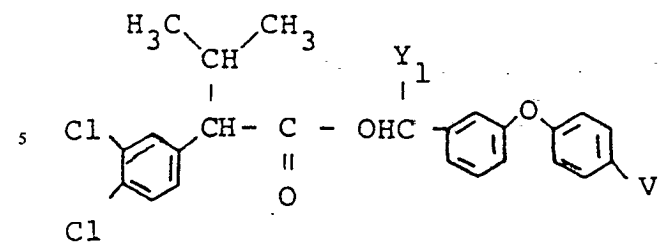
 $Y_1 = \text{H, CN oder } -\text{C}\equiv\text{CH};$


worin

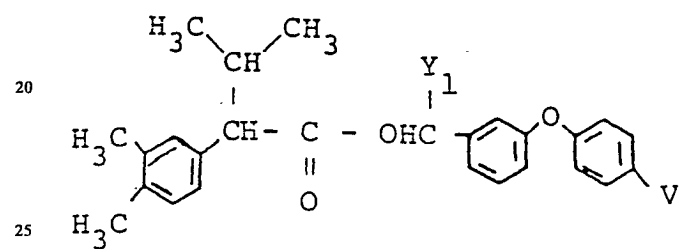
 $Y_1 = \text{H oder CN};$


worin

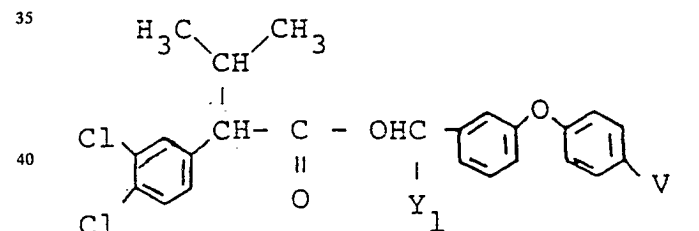
 $V = \text{H, Cl, Br, F, CH}_3 \text{ oder NO}_2 \text{ und}$
 $Y_1 = \text{H, CN, CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7, -\text{C} = \text{CH},$
 Br Br
 $-\text{C}\equiv\text{CH}, -\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3, -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3,$
 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2, -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CHCl} \text{ oder } -\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$
 und

 $Y_4 = \text{H, CH}_3, \text{Cl, NO}_2, \text{CN, } -\text{OCH}_3,$

 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2;$


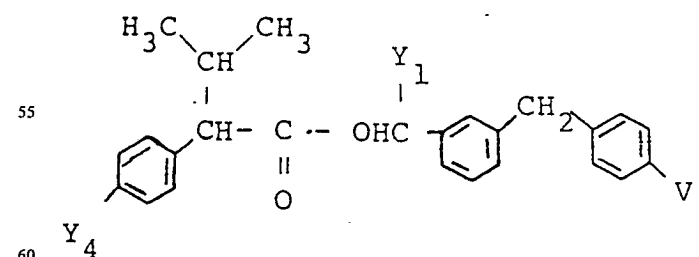
10 worin

 $V = \text{H, Cl, Br, F, CH}_3 \text{ oder NO}_2 \text{ und}$
 $Y_1 = \text{H, CN, CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7, -\text{C} = \text{CH},$
 Br Br
 $15 -\text{C}\equiv\text{CH}, -\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3, -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
 oder $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CHCl};$


worin

 $V = \text{H, Cl, Br, F, CH}_3 \text{ oder NO}_2 \text{ und}$
 $Y_1 = \text{H, CN, CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7, -\text{C} = \text{CH},$
 Br Br
 $30 -\text{C}\equiv\text{CH}, -\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3, -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
 oder $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CHCl};$


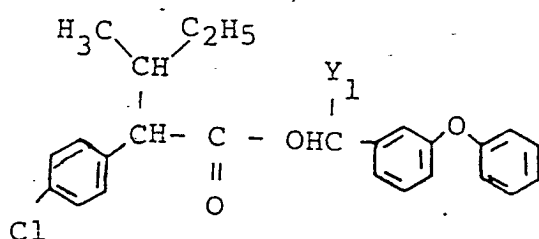
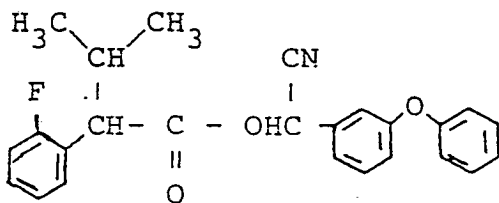
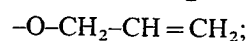
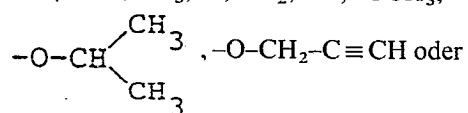
worin

 $V = \text{H, Cl, Br, F, CH}_3 \text{ oder NO}_2 \text{ und}$
 $Y_1 = \text{H, CN, CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7, -\text{C} = \text{CH},$
 Br Br
 $45 -\text{C}\equiv\text{CH}, -\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3, -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
 oder $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CHCl};$


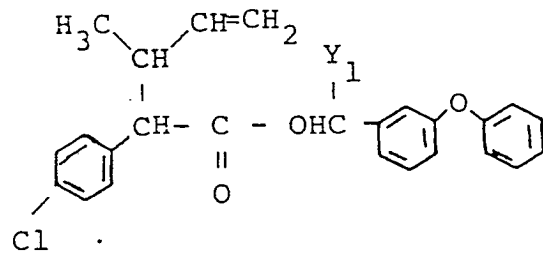
worin

 $V = \text{H, Cl, Br, F, CH}_3 \text{ oder NO}_2 \text{ und}$
 $Y_1 = \text{H, CN, CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7, -\text{C} = \text{CH},$
 Br Br
 $55 -\text{C}\equiv\text{CH}, -\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3, -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
 oder $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CHCl};$

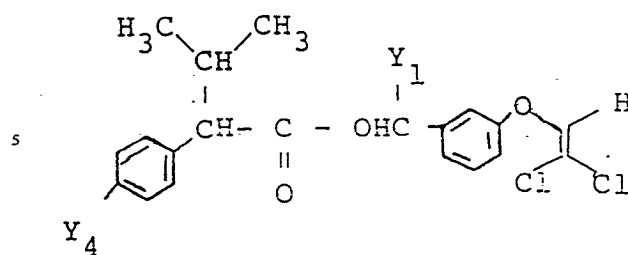
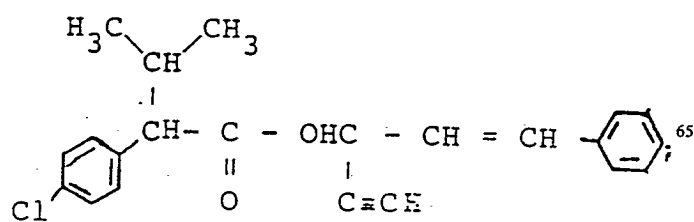
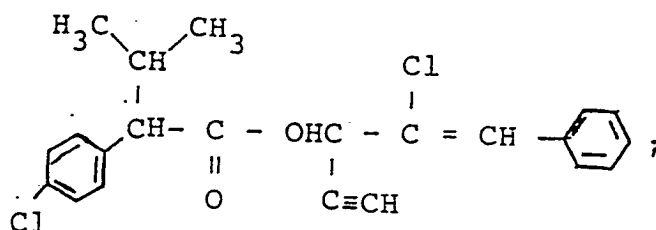
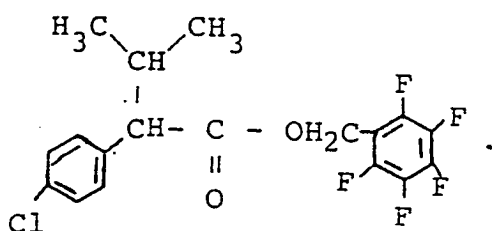
und

 $Y_4 = H, CH_3, Cl, NO_2, CN, -OCH_3,$ 

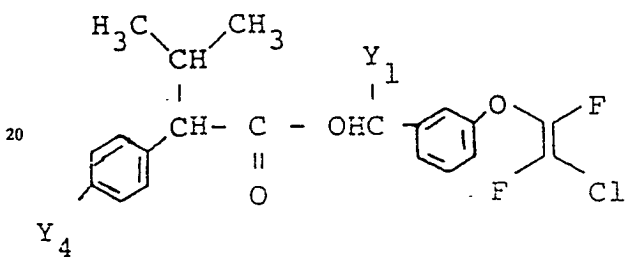
worin

 $Y_1 = H \text{ oder } CN;$ 

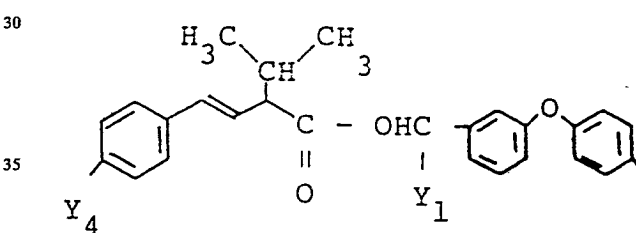
worin

 $Y_1 = H \text{ oder } CN;$ 

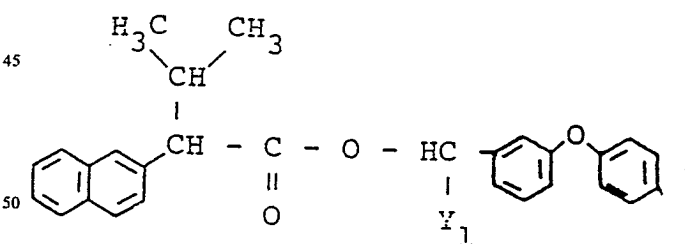
worin

 $Y_1 = H, CN \text{ oder } CH_3 \text{ und}$
 $Y_4 = H \text{ oder } Cl;$ 

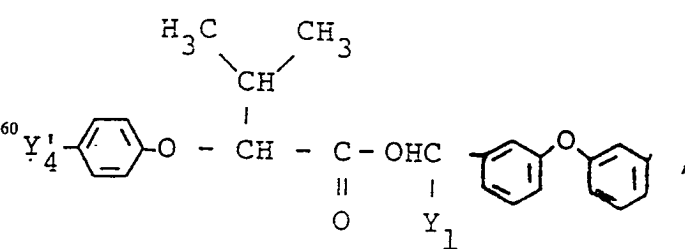
worin

 $Y_1 = H, CN \text{ oder } CH_3 \text{ und}$
 $Y_4 = H \text{ oder } Cl;$ 

worin

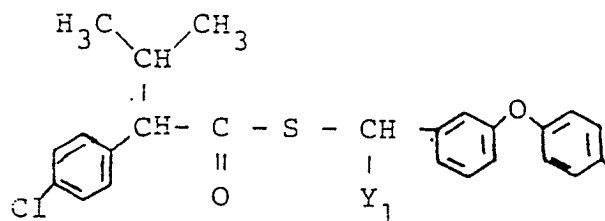
 $Y_1 = H, CN \text{ oder } CH_3 \text{ und}$
 $Y_4 = H \text{ oder } CH_3;$ 

worin

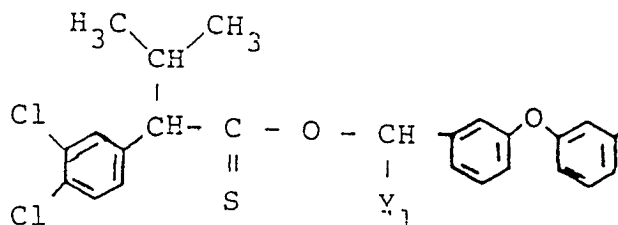
 $Y_1 = H \text{ oder } CN;$ 

worin

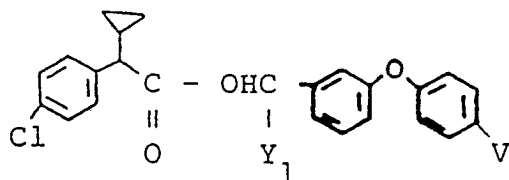
 $Y_1 = H \text{ oder } CN \text{ und}$
 $Y_4' = Cl, CH_3 \text{ oder } H;$



worin

 $\text{Y}_1 = \text{H}, \text{CH}_3, -\text{C}\equiv\text{CH} \text{ oder } \text{CN};$ 

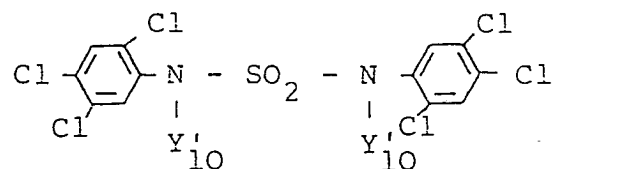
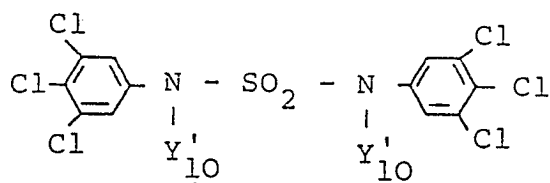
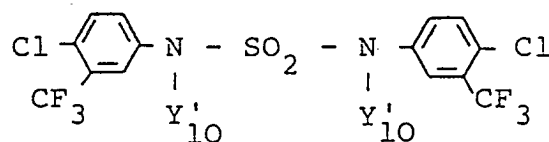
worin

 $\text{Y}_1 = \text{H} \text{ oder } \text{CN};$ 

worin

 $\text{V} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{F}, \text{CH}_3 \text{ oder } \text{NO}_2 \text{ und}$ $\text{Y}_1 = \text{H}, \text{CN}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7, -\text{C}(\text{Br})_2 = \text{CH},$
 $-\text{C}\equiv\text{CH}, -\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3, -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
 oder $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CHCl};$

b) Sulfanilide der Formeln



5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

35 worin $\text{Y}_{10}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9, i\text{-C}_3\text{H}_7$ oder $t\text{-C}_4\text{H}_9$ bedeutet.

40 Alle vorstehend angeführten Verbindungen, die vorteilhaft in Kombination mit den im erfindungsgemässen Verfahren anzuwendenden 5-Phenylcarbamoylbarbitursäurederivaten eingesetzt werden können, sind aus der Literatur bekannt oder können analog den dort beschriebenen Verfahrensbeschreibungen leicht hergestellt werden.

Es können jeweils mehrere Barbitursäurederivate oder/und mehrere Pyrethroid-, Phenylessigsäure- bzw. Sulfanilid-Verbindungen in der Mischung vorhanden sein. Bevorzugt ist jedoch die Mischung von einem Barbitursäurederivat und einem Pyrethroid-, Phenylessigsäure- bzw. Sulfanilid-Derivat. Die Mischungsverhältnisse können je nach Erfordernis in weiten Grenzen schwanken, in der Praxis werden sie jedoch zwischen etwa 4:1 und 1:4, vorzugsweise um ca. 1:1 liegen.