

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 143 847

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

			Int. Cl. ³
(11)	143 847	(44)	17.09.80
		3 (51)	A 01 N 33/24 A 01 N 43/08 A 01 N 43/10
(21)	AP A 01 N / 211 925	(22)	30.03.79
(31)	891,991	(32)	31.03.78
		(33)	US

(71) siehe (73)

(72) Paul, Jill H.; Strong, Jerry G., US

(73) Mobil Oil Corporation, New York, US

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

(54) Insektizide Zusammensetzung

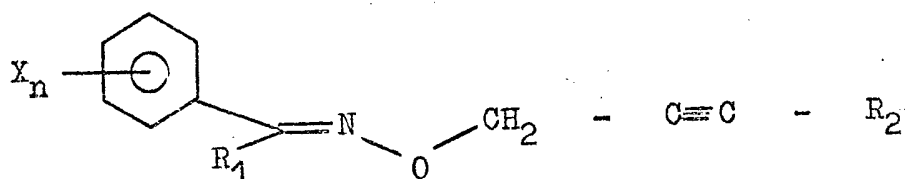
(57) Die Erfindung betrifft insektizide Zusammensetzungen, die als Wirkstoff einen Gehalt an speziell substituierten Methyläthern der Ketoxime aufweisen. Dabei entspricht ein Teil des Ketoxims einer gegebenenfalls heterozyklischen Arylgruppe und der andere Teil einer Alkylgruppe, die Substituenten aufweisen können, beispielsweise Halogene, Hydroxy-, Alkoxy-, Alkylthio-, Alkylsulfonyl-, Nitro-, Karboalkoxy-, Aryl- und Zyanogruppen. Erfindungsgemäß werden als Wirkstoff für insektizide Zusammensetzungen Verbindungen der allgemeinen Formel I verwendet, worin Ar einer in 2 bis 6-Stellung substituierten Phenylgruppe, R beispielsweise einer Alkylgruppe und Q beispielsweise einer Verbindung der Formel II entspricht, worin R₁, R₂, R₃ beispielsweise Wasserstoff oder Alkylgruppen und D beispielsweise Wasserstoff, Zyano-, Thiokarboxamid-, Alkyl- oder Äthynylgruppe bedeuten. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können beispielsweise der Formel III entsprechen. - Formeln I bis III -

Anwendungsgebiet der Erfindung

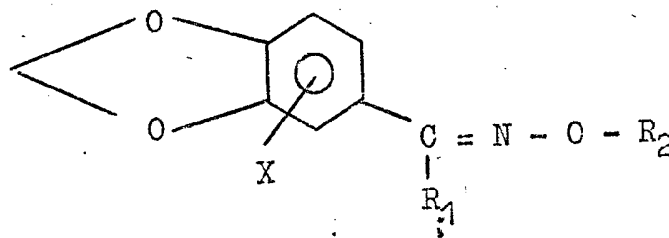
Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf insektizide Zusammensetzungen mit einem Gehalt an bestimmten Ketoximino-äthern mit insektizider Wirksamkeit.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In dem US-PS Nr. 3980799 sind als Synergisten für Insektizide und Akarizide Verbindungen der folgenden Formel beschrieben:



wobei X_n einem Halogen, einer Alkylgruppe, einer Methylendioxygruppe usw. entspricht, R_1 gleich einer Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und R_2 einem Wasserstoffatom oder einem Halogen entspricht. In dem GB-PS Nr. 960241 sind als Synergisten für Insektizide Verbindungen der folgenden Formel beschrieben:



18.9.1979

AP A 01 N/211 925

55 230/12

- 2 -

wobei X einem Wasserstoffatom, einer n-Propylgruppe oder einer Alkylgruppe entspricht, R_1 gleich einem Wasserstoffatom, gleich einer Alkylgruppe oder Phenylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist und R_2 einer Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Zykloalkylgruppe entspricht.

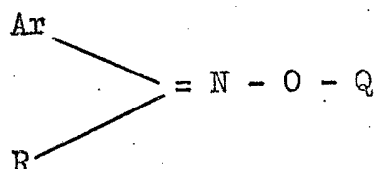
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von insektiziden Zusammensetzungen mit verbesserter insektizider und zusätzlich pestizider Wirkung und breitem Wirkungsspektrum.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen mit verbesserter insektizider Wirksamkeit aufzufinden.

Erfindungsgemäß werden Verbindungen der Formel:



als Wirkstoffe für insektizide Mittel verwendet, wobei Ar einer Phenylgruppe; einer Phenylgruppe, substituiert in der Stellung 2 bis 6 durch 1 bis 5 Halogenatome (Cl, Br, F, J), durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, durch eine Amino-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Alkoxy-, Alkylthio-, Methylenedioxy-, Äthylendioxy-, Isopropylendioxy-, Trifluormethyl-, Halogenalkyl-, Alkylthioalkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Zyano-, Zyanoalkyl-,

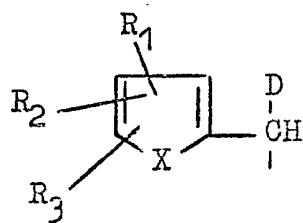
18.9.1979

AP A 01 N/211 925

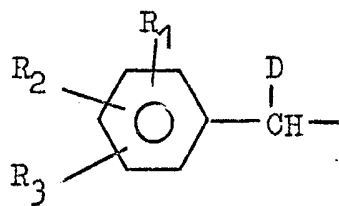
- 3 -

55 230/12

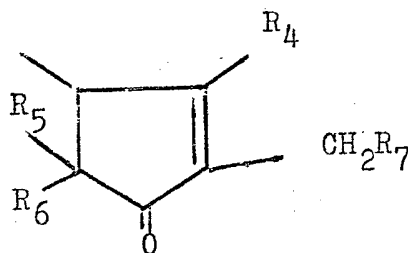
Karboalkoxy-, Alkylsulfonyl-, Alkoxyalkyl-, Halogenalkenyl- oder Azylgruppe; einer Indanylgruppe; einer Naphthylgruppe; einer Benzofurylgruppe; einer Benzodihydrofurylgruppe; einer Benzothienylgruppe; einer heterozyklischen Arylgruppe oder einer heterozyklischen Arylgruppe, substituiert durch ein Halogenatom, durch eine Alkyl-, Nitro-, Amino-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Alkoxy-, Methylendioxy-, Alkylthio-, Halogenalkyl-, Alkylthioalkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Zyano-, Zyanoalkyl-, Karboalkoxy-, Alkylsulfonyl-, Alkoxyalkyl-, Halogenalkenyl- oder Azylgruppe, entspricht; R gleich einer Alkylgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, gleich einer Zykloalkylgruppe mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder gleich einer Alkenylgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, bei denen jeweils Substitutionen durch Halogenatome, Hydroxy-, Alkoxy-, Alkylthio-, Alkylsulfonyl-, Zyano-, Nitro-, Karboalkoxy- oder Azylgruppen erfolgen können, und wobei Q der folgenden Formel entspricht:



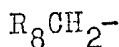
oder



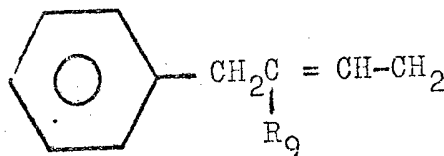
wobei X einem Sauerstoff- oder Schwefelatom entspricht; D gleich einem Wasserstoffatom, gleich einer Zyano-, Thiokarboxamid-, Alkyl- oder Äthynylgruppe ist; R_1 und R_2 identisch oder verschieden voneinander sind und einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einer Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Methylendioxy-, Halogenalkyl-, Halogenalkenyl- oder Zyanogruppe entsprechen; und R_3 gleich einem Wasserstoffatom oder gleich $-ZY$ ist, wobei Z einem Sauerstoffatom, einem Schwefelatom oder einer Methylengruppe entspricht und Y gleich einem Wasserstoffatom, gleich einer Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl- oder Phenylgruppe ist, an der die folgenden Substitutionen erfolgen können: Durch Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxygruppen, durch Chlor, Brom oder Fluor; oder



wobei R_4 einem Wasserstoffatom oder einer Methylgruppe entspricht; R_5 und R_6 identisch oder verschieden voneinander sind und einem Wasserstoffatom oder einer Alkylgruppe entsprechen und R_7 gleich einer Äthenyl-, Äthynyl- oder Butadienylgruppe ist; oder



wobei R_8 einer Phthalimido-, Di- oder Tetrahydrophthalimido- oder Zyanogruppe entspricht; oder



wobei R_9 gleich einem Wasserstoffatom, gleich einem Halogen oder gleich einer Methylgruppe ist; oder

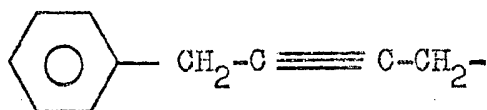
211 925

18.9.1979

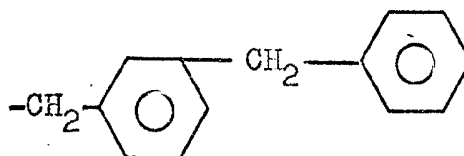
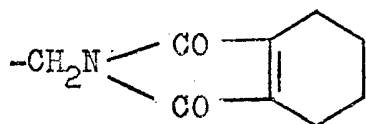
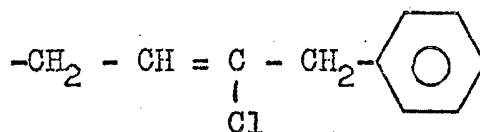
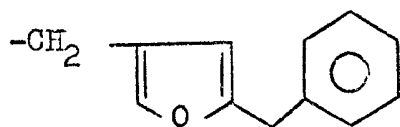
AP A 01 N/211 925

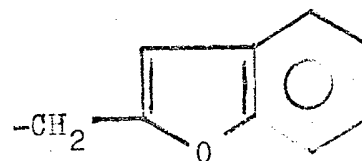
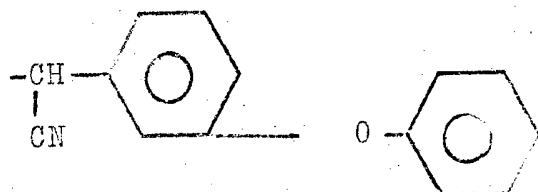
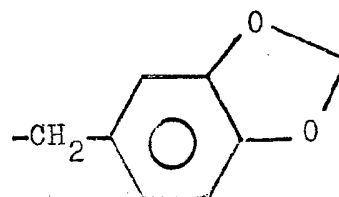
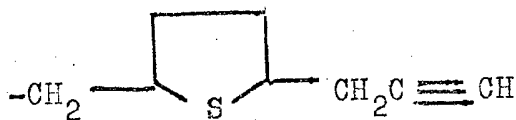
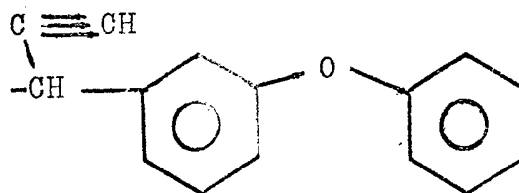
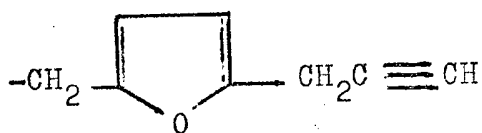
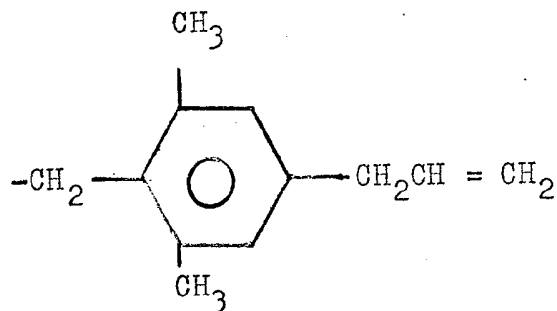
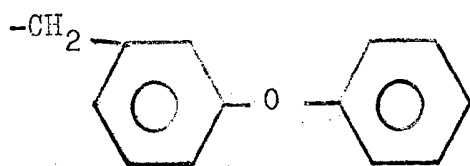
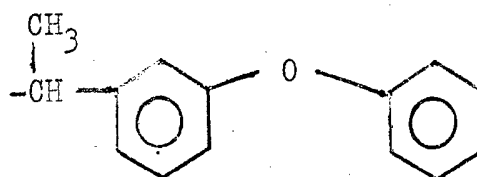
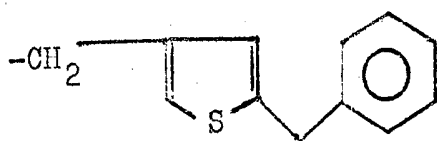
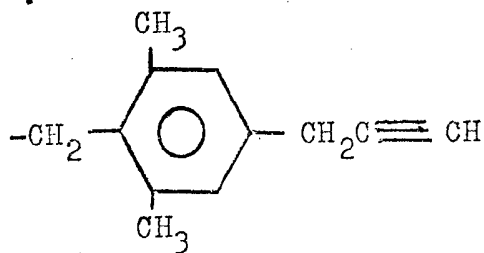
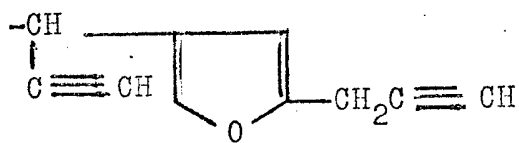
55 230/12

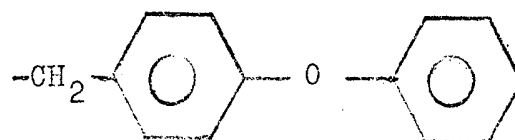
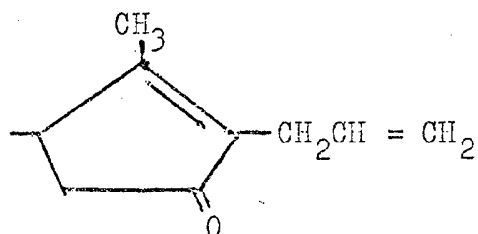
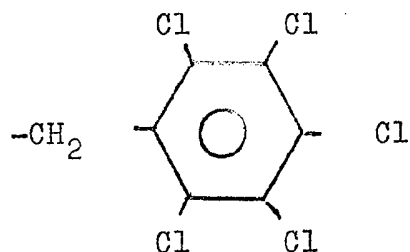
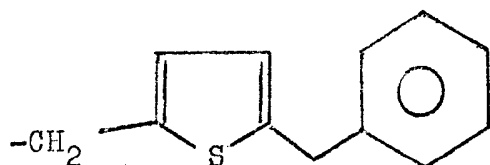
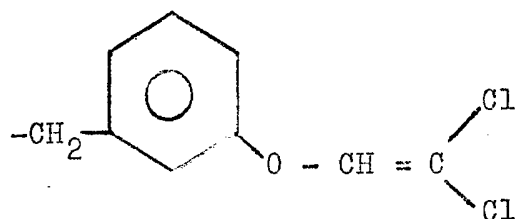
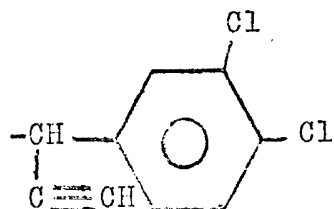
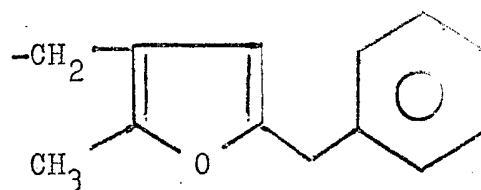
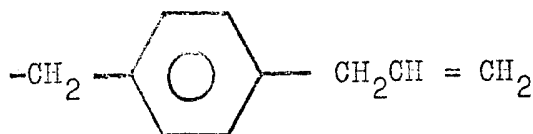
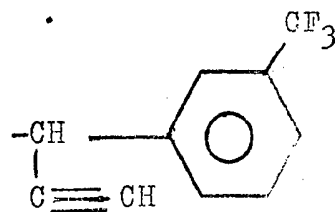
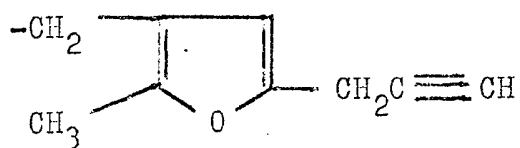
- 5 -



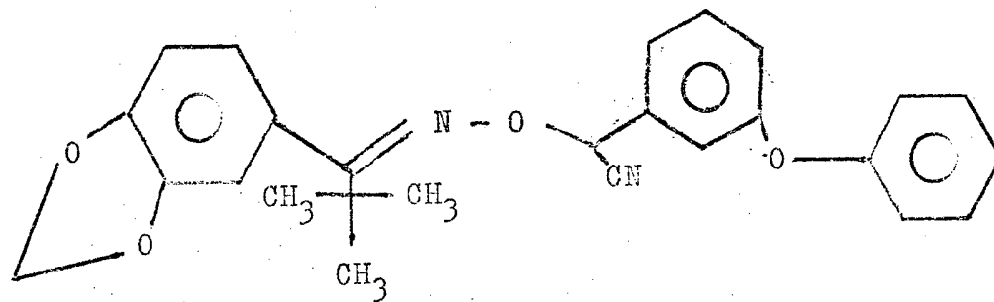
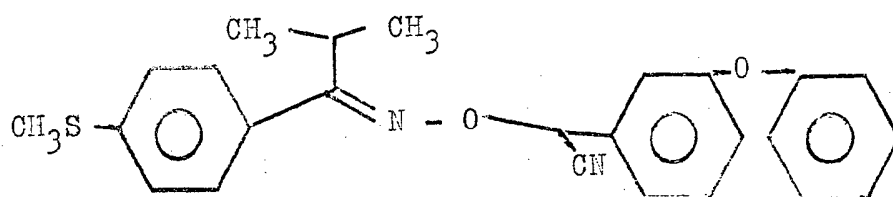
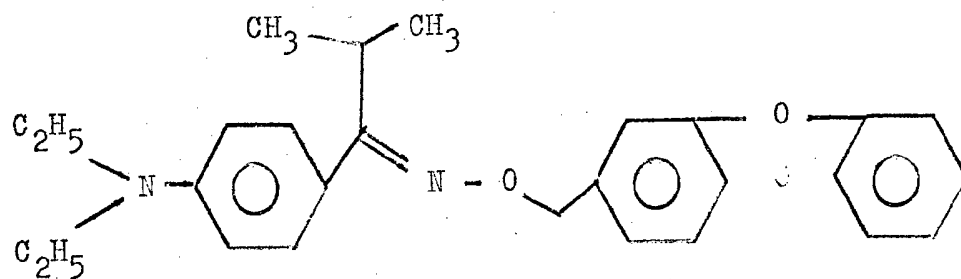
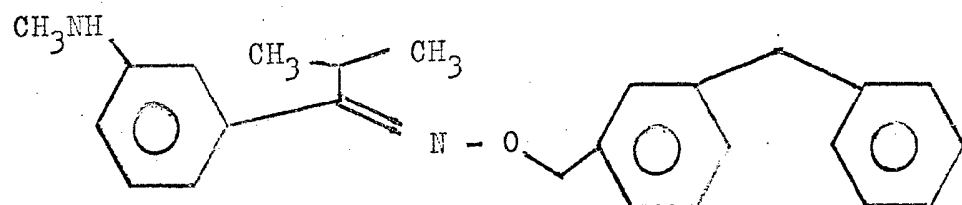
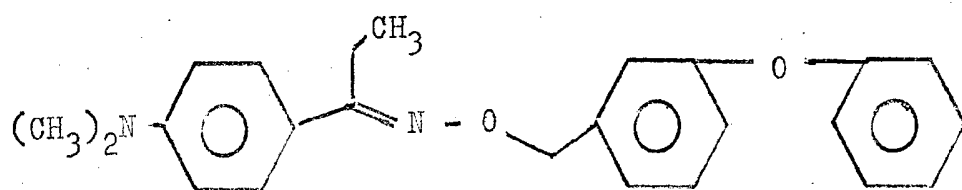
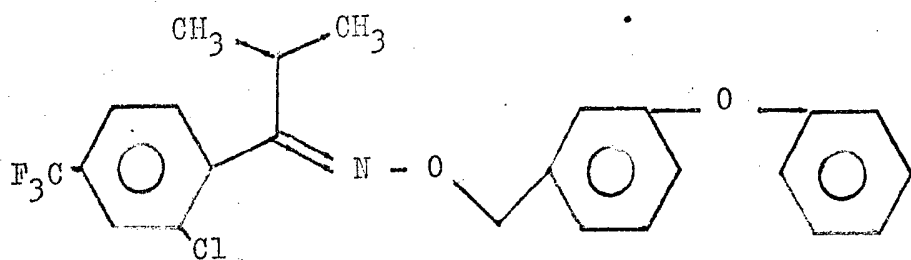
unter der Voraussetzung, daß, wenn Q 3-Phenoxybenzyl und R Alkyl oder Alkenyl von 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, gegebenenfalls substituiert durch ein oder mehrere Halogenatome oder Cyclopropyl ist, gegebenenfalls substituiert durch ein oder zwei Halogenatome, Ar nicht Phenyl oder Phenyl, substituiert durch ein oder zwei Halogenatome, Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen sein kann.



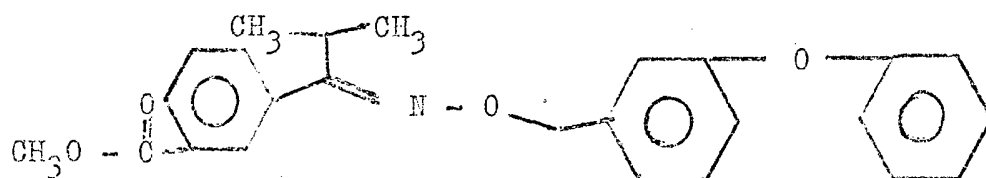
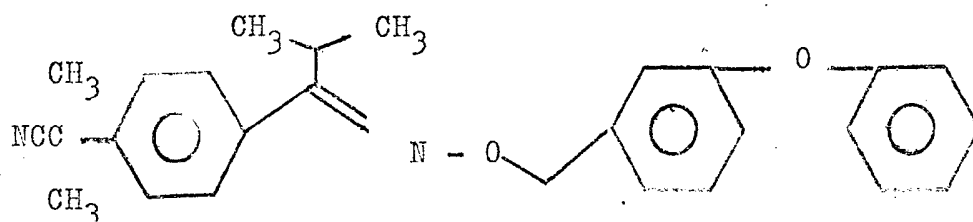
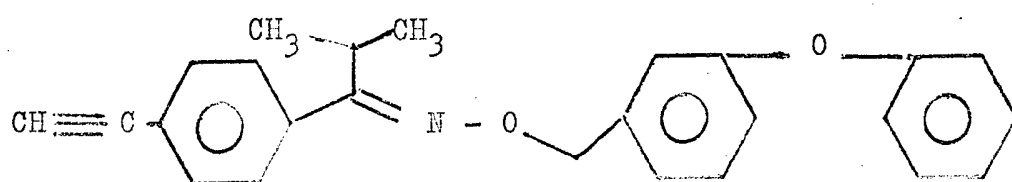
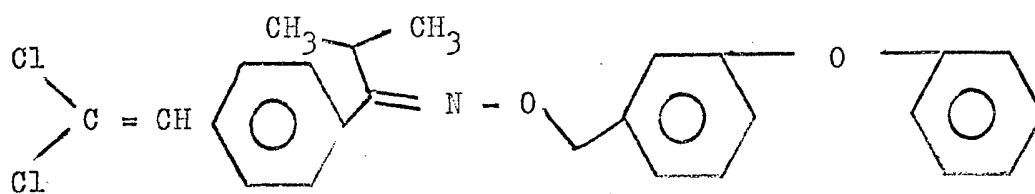
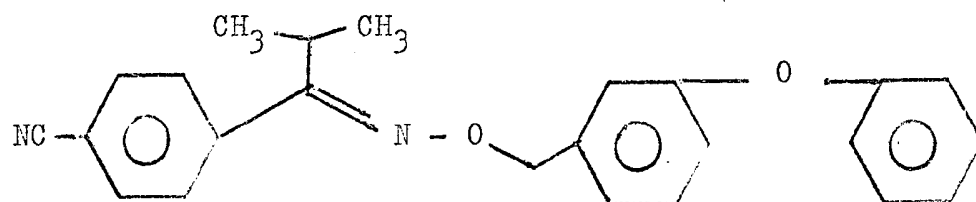
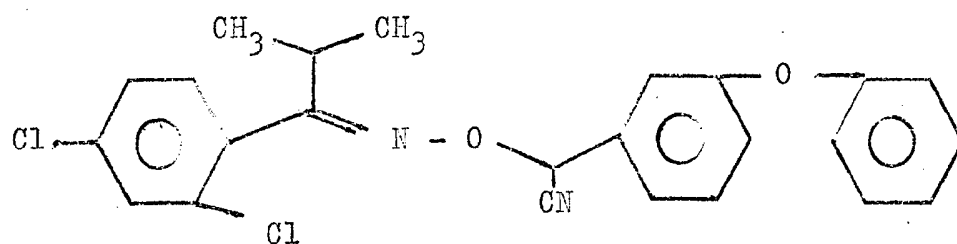
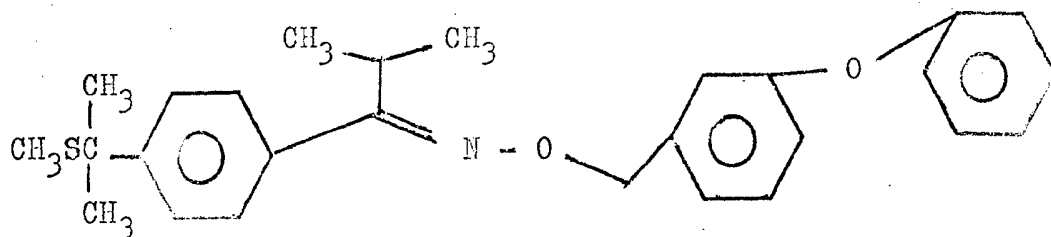


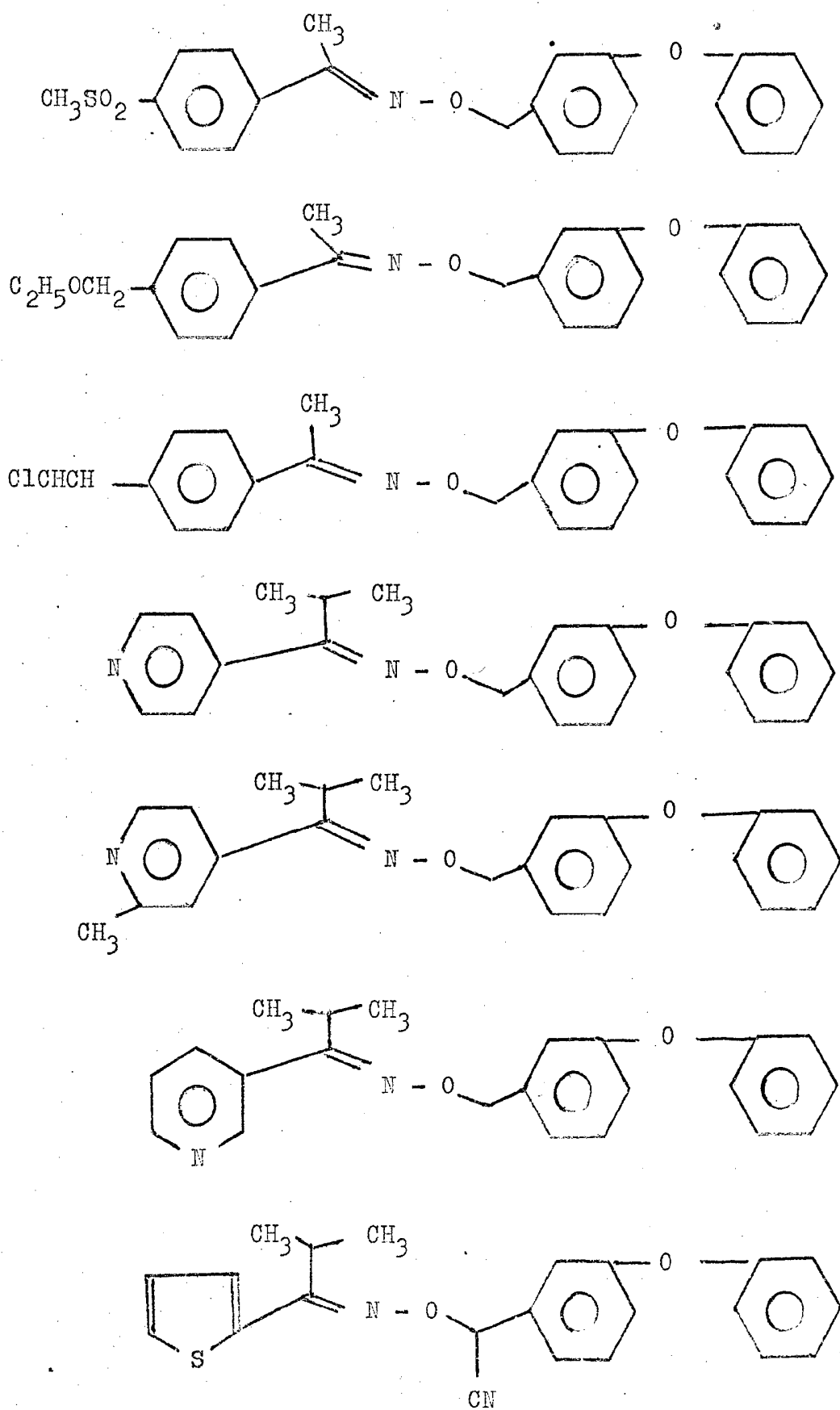


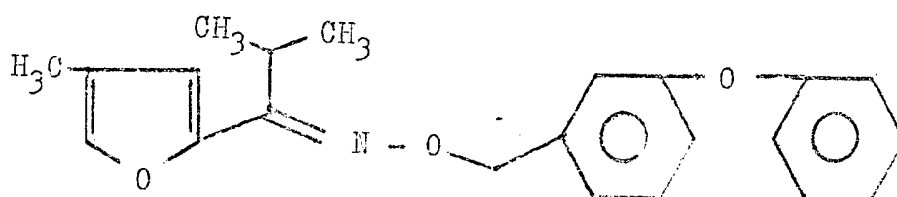
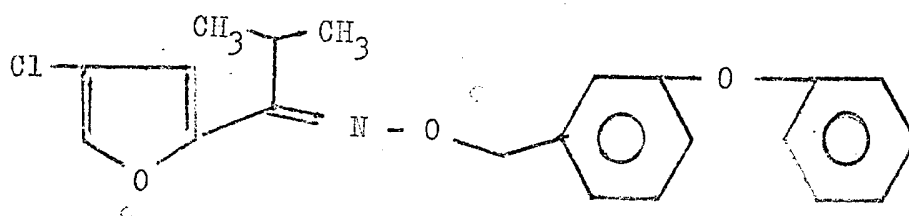
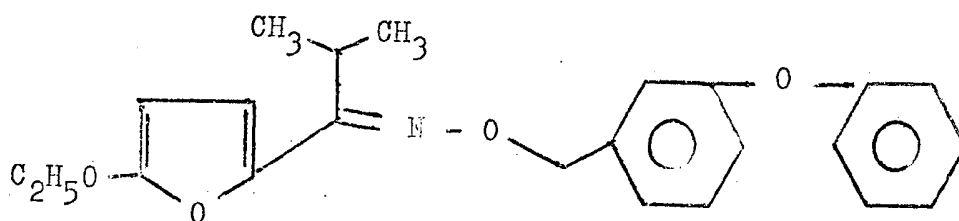
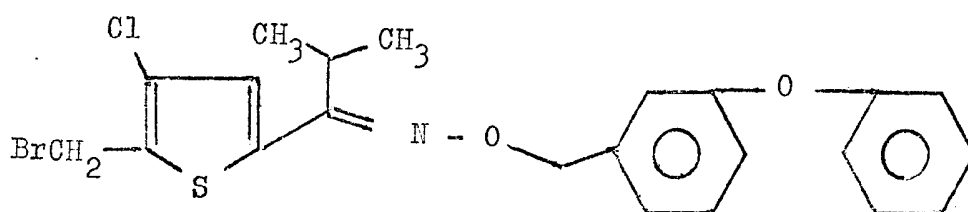
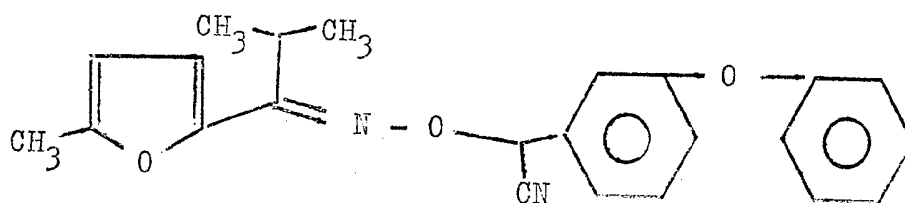
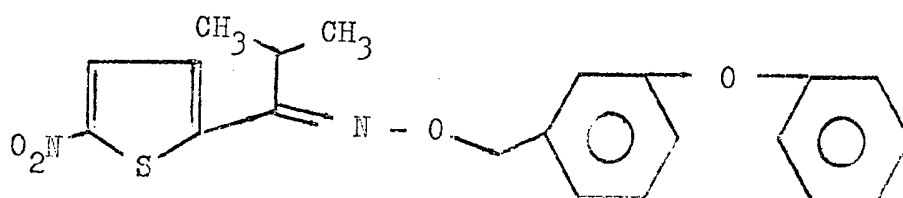
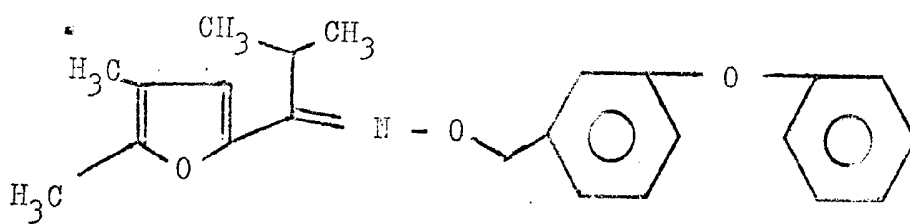
Beispiele von erfindungsgemäßen Verbindungen sind solche Verbindungen mit den folgenden Strukturformeln:

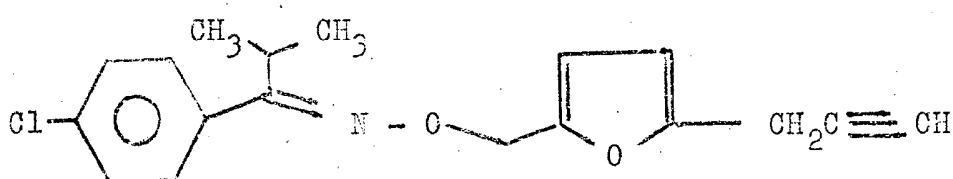
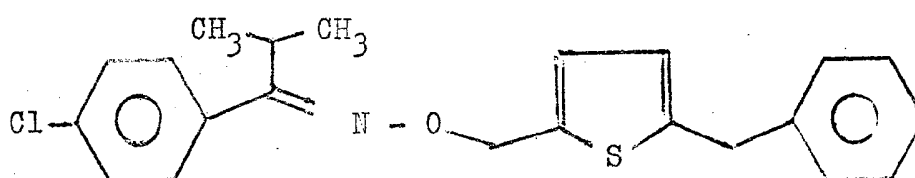
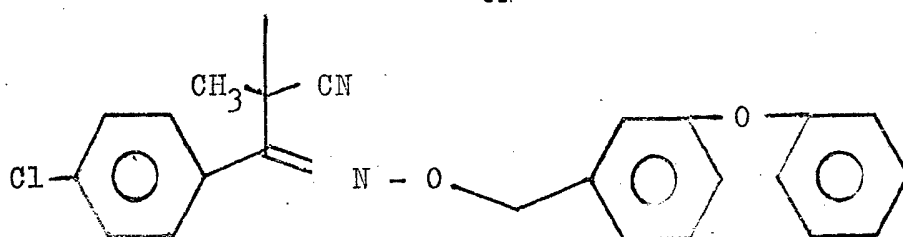
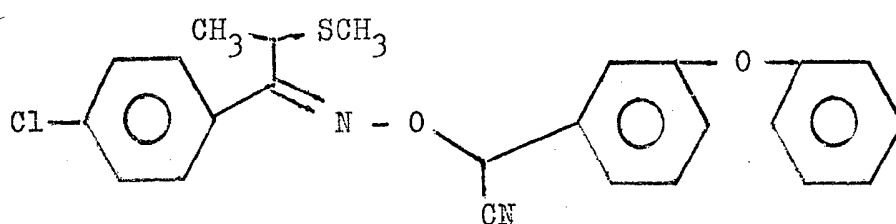
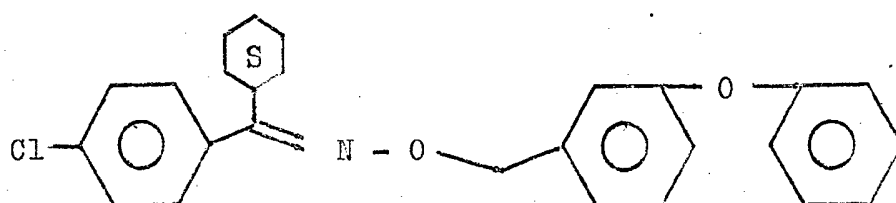
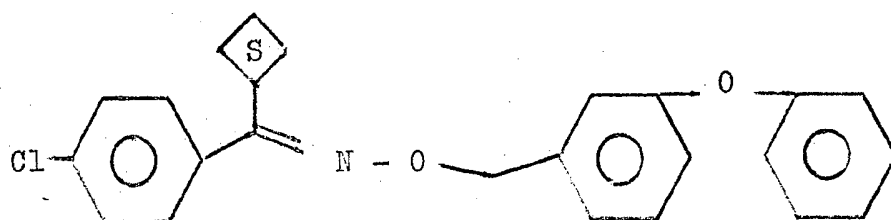
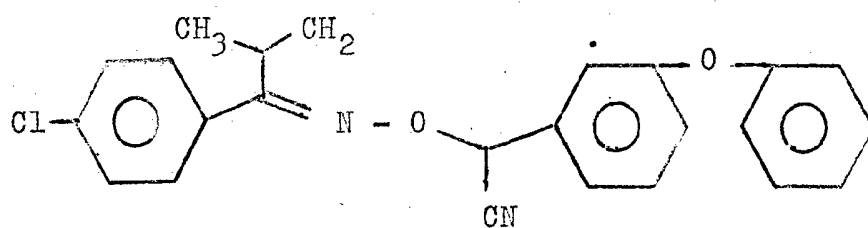


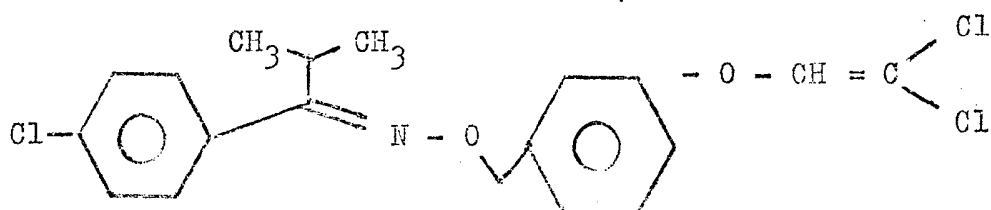
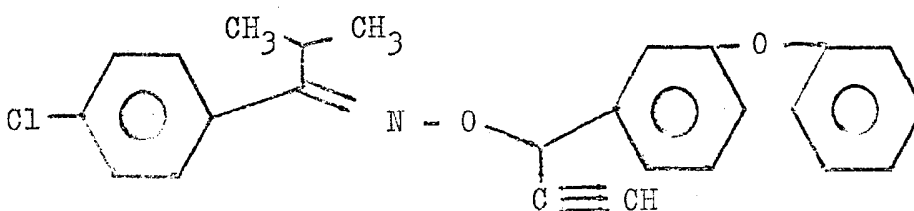
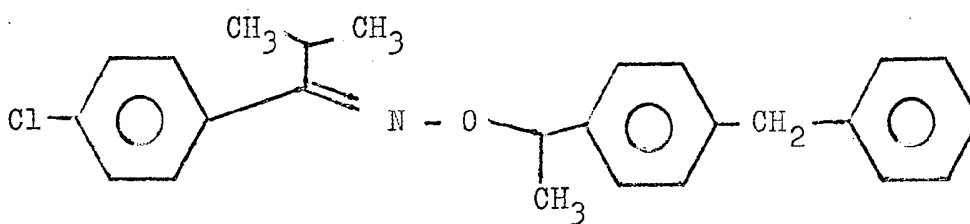
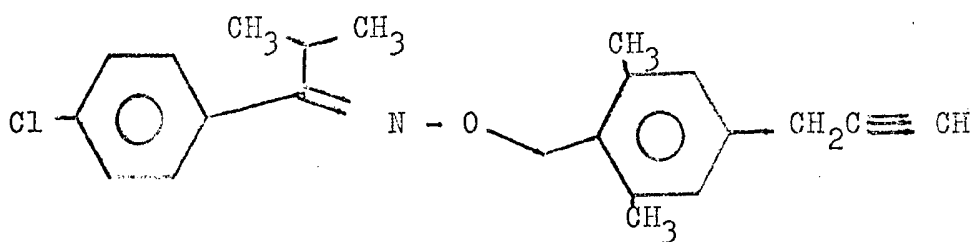
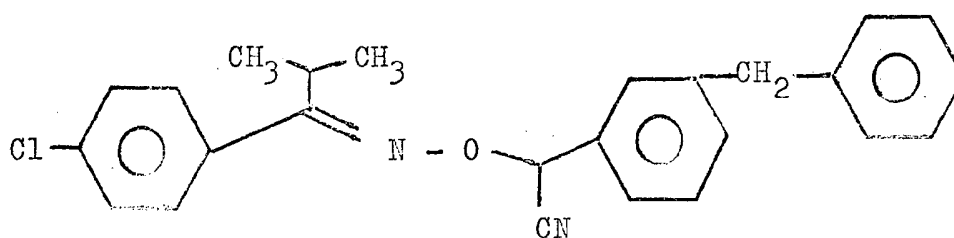
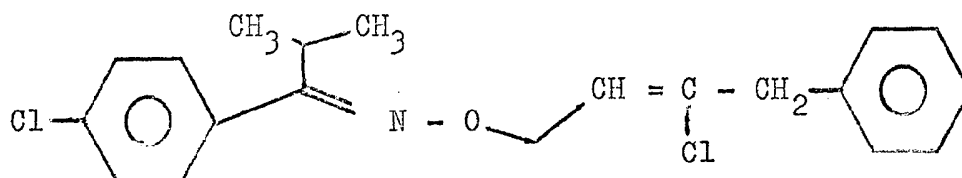
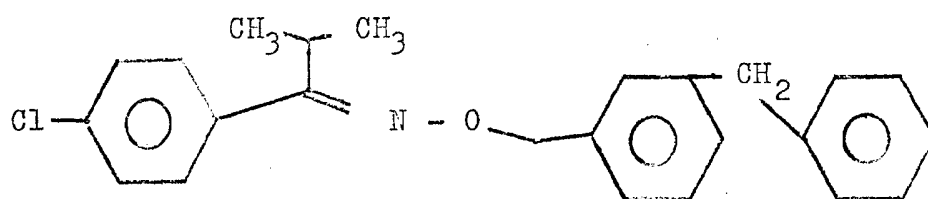
-9-

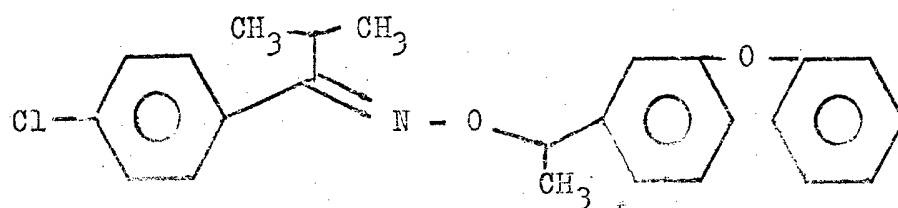
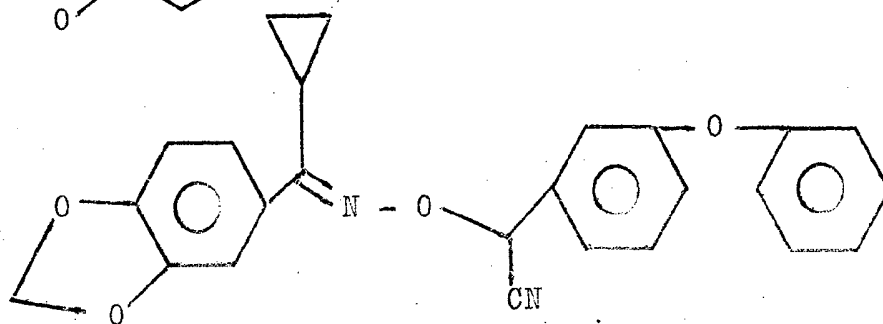
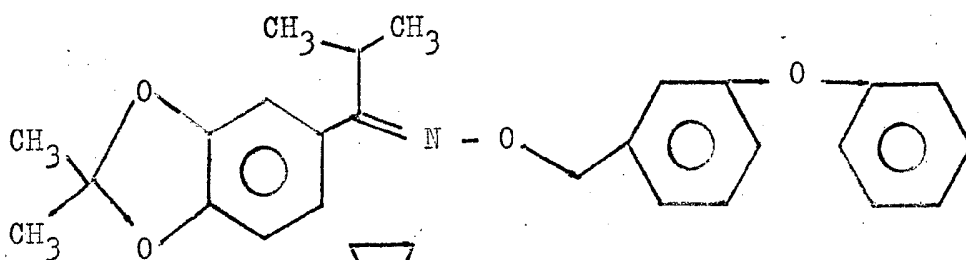
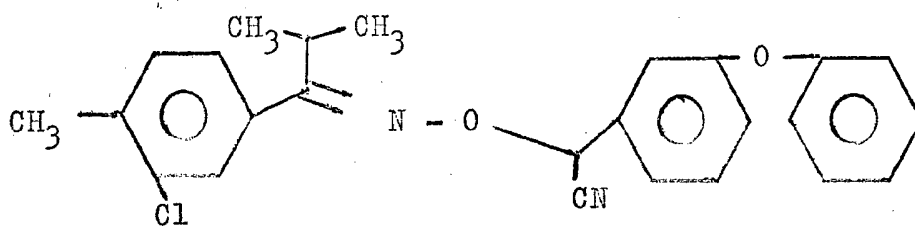
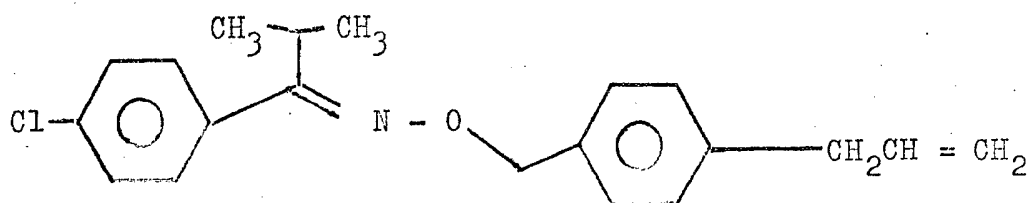
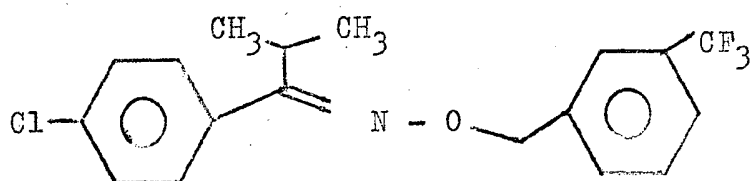
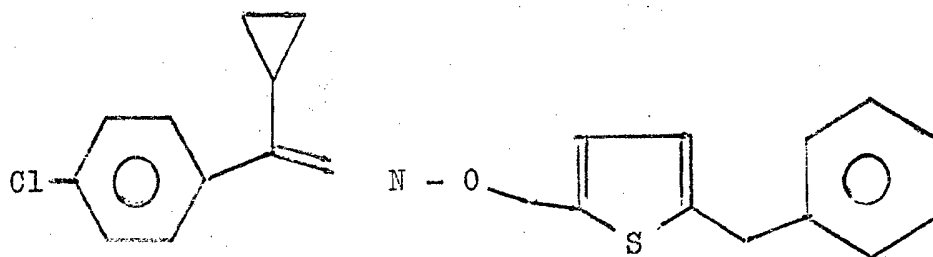


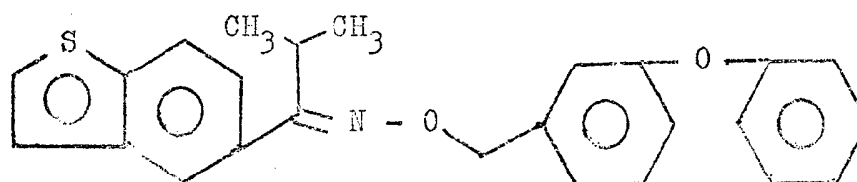
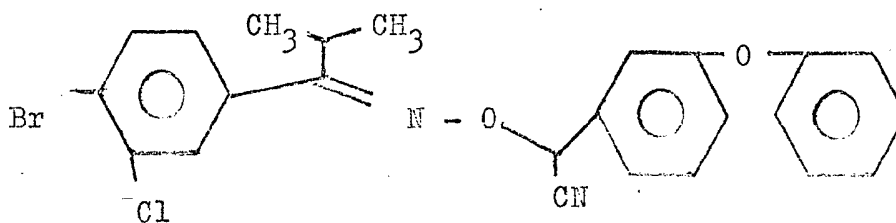
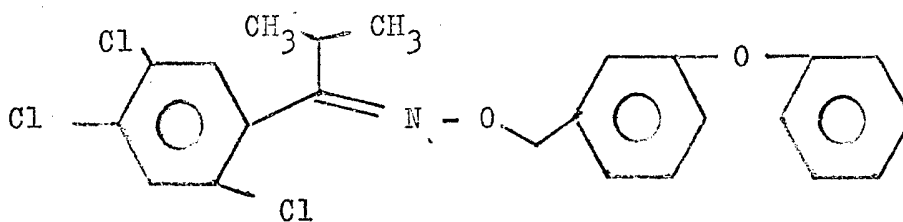
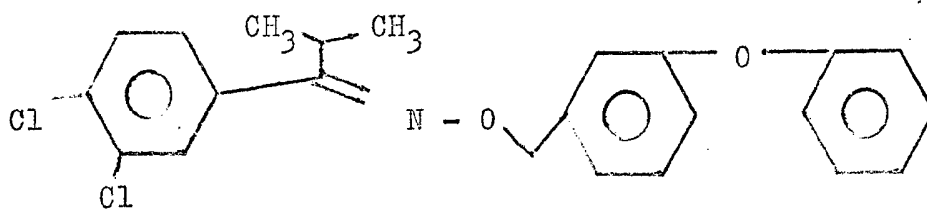
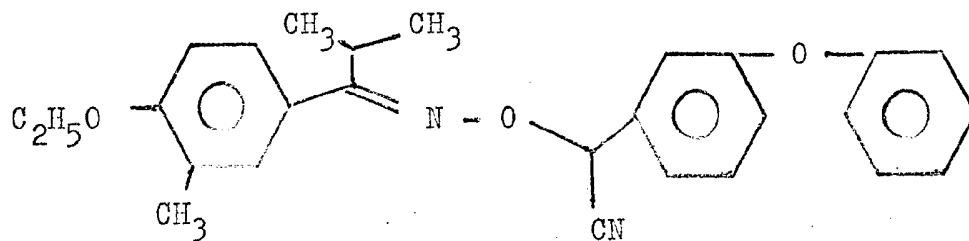
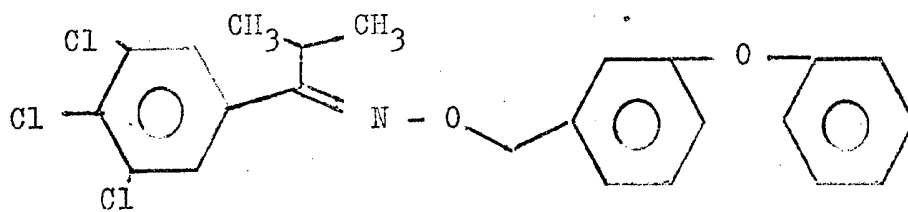


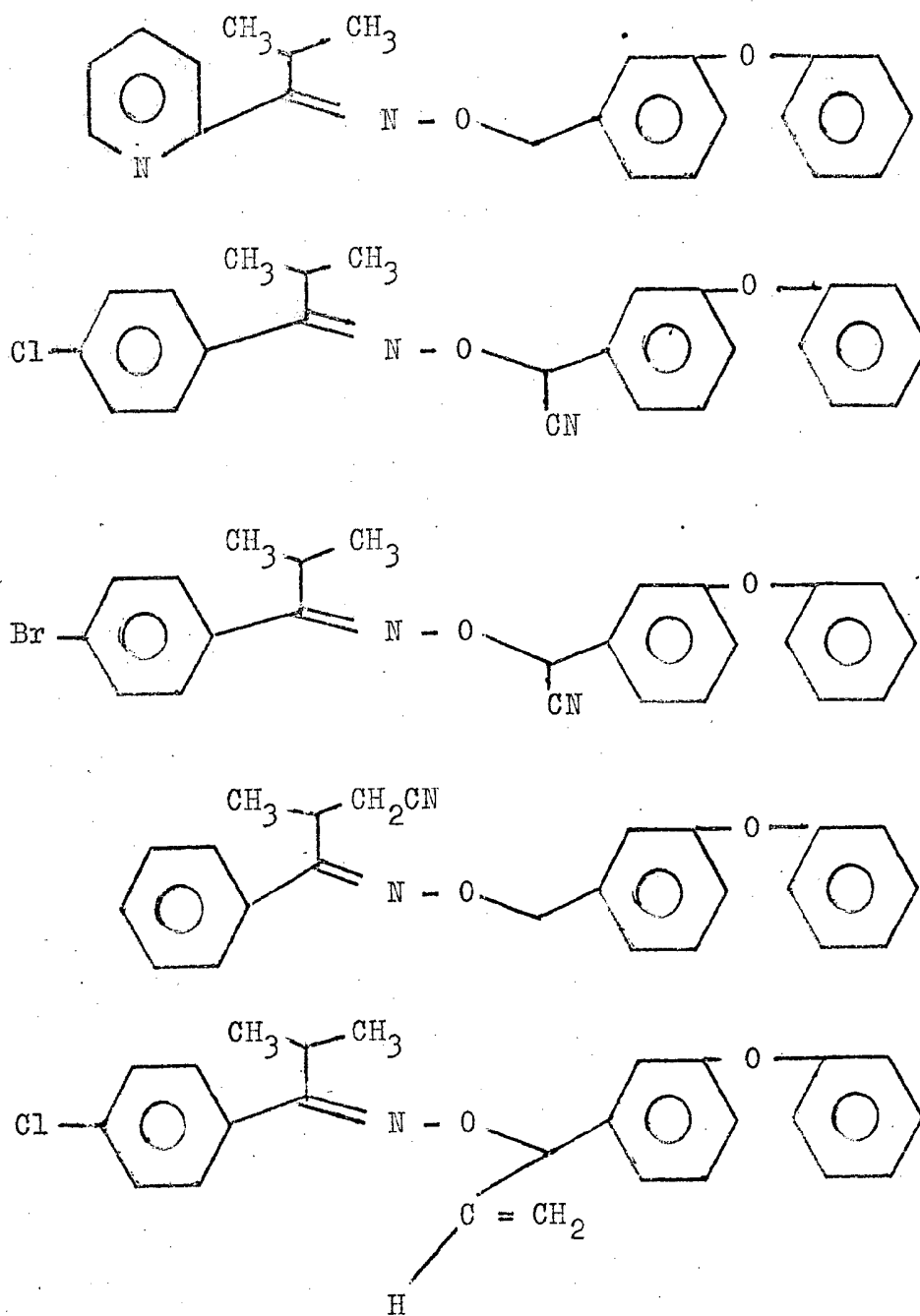












18.9.1979

AP A 01 N/211 925

55 230/12

- 17 -

Ausführungsbeispiel

Nachstehend wird die Erfindung an einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Syntheseverfahren

Im allgemeinen werden die Verbindungen der vorliegenden Erfindung nach zwei Verfahren hergestellt:

- a) durch die Kondensation eines Arylalkylketoxims mit einem Alkylhalogenid in Gegenwart einer Base und eines geeigneten Lösungsmittels (allgemeines Verfahren E),
- b) durch die Kondensation eines isolierten Alkalimetallketoximsatzes mit einem Alkylhalogenid in einem geeigneten Lösungsmittel (allgemeines Verfahren F).

Die Ketoxime werden aus Arylalkylketonen und Hydroxylaminhydrochlorid in einer solchen Art und Weise hergestellt, wie sie denjenigen vertraut ist, die auf diesem Gebiet der Technik versiert sind, und in Übereinstimmung mit dem allgemeinen Verfahren D.

Die Arylalkylketone werden aus handelsüblichen Quellen erhalten oder aus verfügbaren aromatischen Kohlenwasserstoffen und Karbonsäurechloriden oder aus einem Benzonitril und einem Grignard-Reagens gemäß der Beschreibung in den allgemeinen Verfahren A, B und C synthetisiert.

Die Alkylhalogenide werden aus handelsüblichen Quellen erhalten oder aus verfügbarem Alkohol und einem Halogenierungsmittel (zum Beispiel Thioäthylchlorid, Phosphor(III)-

18.9.1979

AP A 01 N/211 925

55 230/12

- 18 -

-bromid usw.) in einer solchen Art und Weise synthetisiert, wie sie denjenigen vertraut ist, die auf diesem Gebiet der Technik versiert sind.

Allgemeines Verfahren A für Arylalkylketone

Eine Lösung aus 3,0 Molen des substituierten Benzols und 0,8 Molen Alkylsäurechlorid wird auf -5°C abgekühlt. Aluminiumchlorid (0,9 Mole) wird unter kräftigem Umrühren portionsweise zugegeben, während die Reaktionstemperatur auf 0°C gehalten wird. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur gebracht und

Berlin, den 17.3.1980

- 19 -

55 230/12

über Nacht weiterhin ungerührt, worauf das Ganze in 450 ml konzentrierte Salzsäure und 1200 ml Eiswasser eingegossen wird. Das wäßrige Gemisch wird zweimal mit jeweils 350 ml CHCl_3 extrahiert. Die kombinierten organischen Extrakte werden mit 5%igem NaOH und anschließend mit Wasser gewaschen. Getrocknet wird über MgSO_4 und unter reduziertem Druck eingedampft. Der Rückstand wird mit Hilfe der Kurzwegdestillation destilliert, wobei 0,64-0,68 Mole des reinen Produktes gewonnen werden.

Allgemeines Verfahren B für Arylalkylketone

Typisches Beispiel: Herstellung von 5-Brom-2-isobutyrothiophenon

Eine Lösung von 8,2 g (50 Mole) 2-Bromthiophen und 5,3 g (50 Mole) Isobutyrylchlorid in 40 ml CS_2 wird auf 0°C abgekühlt. 7,3 g Aluminiumchlorid (55 Mole) werden unter kräftigem Umrühren portionsweise zugegeben, während die Reaktionstemperatur auf 0°C gehalten wird. Die übrigen Behandlungen werden gemäß der Beschreibung unter Verfahren A ausgeführt, wobei 6,2 g des reinen Produktes erhalten werden. Der Siedepunkt liegt bei 70°C (0,02 mm); Infrarotspektrum (unvermischt, rein) (cm^{-1}): 1666 (s), 1527 (s), 1412 (s), 1222 (s) und 980 (s). Magnetisches Kernresonanzspektrum (CDCl_3) (ppm): 1,17 (6H, d), 3,33 (1H, m) und 7,13-7,60 (2H, m).

Allgemeines Verfahren C für Arylalkylketone

Typisches Beispiel: Herstellung von m-Methyl-isobutyrophenon

Eine Lösung von 23,4 g (0,2 Mole) m-Methylbenzonitril in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran wird auf 10°C abgekühlt.

211 925

17.3.1980

- 20 -

55 230/12

Eine 2,2M Lösung (90 ml, 0,2 Mole) Isopropylmagnesiumchlorid in Äther wird tropfenweise zugegeben, während die Reaktionstemperatur unter 30 °C gehalten wird. Der Äther wird entfernt (durch Destillation) und das Reaktionsgemisch 4 Stunden lang auf 70 °C erwärmt. Nach erfolgtem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 100 ml wäßrige 6N Salzsäure tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht.

Die sich ergebenden zwei Schichten werden voneinander getrennt und die wäßrige Schicht wird dreimal mit jeweils 200 ml Äther extrahiert. Die kombinierten Extrakte werden einmal mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und unter reduziertem Druck eingedampft. Der Rückstand wird unter Verwendung einer Vigreux-Kolonne destilliert, wobei 23,6 g (73 % Ausbeute) des reinen Produktes erhalten werden.

Für die Herstellung der in Tabelle 1 angegebenen Arylalkylketone wurde das Verfahren A befolgt. Für jede Verbindung werden ebenfalls die Daten der Infrarotanalyse (IR) und des magnetischen Kernresonanzspektrums (NMR) angegeben.

Tabelle 1: Herstellung der Arylalkylketone

Chemische Verzeichnung	Synthesereaktions- teilnehmer	Siedepunkt °C/Druck	Infrarotspektrum (λ_{max} , cm^{-1})	Magnetisches Kernresonanz- spektrum (ppm)
p-Chlorisobutyrophenon	Chlorbenzol, Isobutyrylchlorid	70 °C/ 0,02 mm	1690 (s), 1587 (s), 1389 (s), 1220 (s), 976 (s), 840 (s)	(CDCl_3) 1,15 (6H, d ³), 3,52 (1H, m), 7,38- 8,05 (4H, m)
p-Methylisobutyrophenon	Toluol, Isobutyrylchlorid	85 °C/ 0,5 mm	1690 (s), 1589 (s), 1230 (s), 980 (s), 830 (s)	(CDCl_3) 1,15 (6H, d ³) 2,35 (3H, s), 3,55 (1H, m), 7,23- 8,02 (4H, m)
p-Isopropylisobutyrophenon	Kumol, Isobutyrylchlorid	80 °C/ 0,05 mm	1685 (s), 1613 (s), 1389 (s), 1227 (s), 980 (s), 847 (s)	(CDCl_3) 1,13 (6H, d ³) 1,26 (6H, d), 2,96 (1H, m), 3,57 (1H, m), 7,30- 8,08 (4H, m)
p-Äthoxyisobutyrophenon	Phenetol, Isobutyrylchlorid	95 °C/ 0,3 mm	1695 (s), 1615 (s), 1234 (s), 985 (s), 847 (s)	(CDCl_3) 1,10 (6H, d), 1,35 (3H, t), 3,57 (1H, m), 4,13 (2H, q), 6,93- 8,10 (4H, m)

Chemische Bezeichnung	Synthesereaktions- teilnehmer	Siedepunkt °C/Druck	Infrarotspektrum (λ_{max} , cm^{-1})	Magnetisches Kernresonanz- spektrum (ppm)
α ,p-Dichlor- propiophenon	Chlorbenzol, 2-Chlorpropio- nylchlorid	85 °C/ 0,03 mm	1690 (s), 1587 (s), 1087 (s), 952 (s), 840 (s)	(CDCl_3) 1,7 (3H, d), 5,25 (1H, q), 7,45- 8,13 (4H, m)
p-Fluriso- butylpro- phenon	Fluorbenzol, Isobutyryl- chlorid (Molverhält- nis 3,2:1)	-	1680 (s), 1597 (s), 1389 (s), 1214 (s), 971 (s), 844 (s)	(CDCl_3) 1,2 (6H, d), 3,53 (1H, m), 7,03- 8,22 (4H, m)

Allgemeines Verfahren D für die Ketoxime

Im allgemeinen wurden die nach den allgemeinen Verfahren A, B und C hergestellten Arylalkylketone in Äthanol aufgelöst und in Gegenwart von Hydroxylaminhydrochlorid und Kaliumhydroxid im Überschuß am Rückflußkühler 3-5 Stunden lang gekocht. Das Reaktionsgemisch wird eingedampft und das Oxim oder dessen Kaliumsalz mit einem organischen Lösungsmittel oder Wasser extrahiert. Es schließt sich eine Ansäuerung mit konzentrierter Salzsäure an. Sodann wird eine Umkristallisation entweder aus Hexan, Hexan/ CHCl_2 oder Äthylalkohol/ H_2O vorgenommen.

Für die Herstellung der in Tabelle 2 angegebenen Arylalkylketoxime wurde obiges Verfahren befolgt. Die physikalischen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Siedepunkt) sowie die Daten der Infrarotanalyse (IR) und des magnetischen Kernresonanzspektrums (NMR) sind ebenfalls für jede Verbindung mit verzeichnet.

Tabelle 2: Herstellung der Ketoxime

siehe folgende Seite

17.3.1980

- 23 -

55 230/12

Chemische Bezeichnung	Schmelz- punkt in °C	Infrarotspektrum (λ_{max} , cm^{-1})	Magnetisches Kern- resonanzspektrum (ppm)
p-Chloriso- butyrophenon	81-109	3279 (br, s), 1610 (s), 1495 (s), 1089 (s), 952 (s), 830 (d)	(CDCl_3) 1,13 (6H, Z-Isomer, d), 1,21 (6H, E-Isomer, D) 2,9 (1H, Z-Isomer, m) 3,7 (1H, E- Isomer, m), 7,4 (4H, s), 10,2 (1H, br, s)
p-Methyliso- butyrophenon- oxim a.)	51-64	3279 (br, s), 1626 (s), 1522 (s), 939 (d), 820 (s)	(CDCl_3) 1,11 (6H, Z-Isomer, d), 1,17 (6H, E-Isomer, d), 2,30 (3H, s), 2,87 (1H, Z-Iso- mer, m), 3,63 (1H, E-Isomer, m), 7,17-7,5 (4H, m), 10,0 (1H, br, s)
p-Isopropyl- isobutyro- phenonoxim a.)	74-106	3279 (br, s), 1471 (s), 1379 (d), 948 (s), 830 (s)	(CDCl_3) 1,17 (12H, unsymmetrisch, t), 2,88 (1H, m), 2,87 (1H, Z-Isomer, m), 3,62 (1H, E- Isomer, m), 7,32 (4H, s), 10,15 und 10,27 (1H, br, beide Isomere)
p-Chlorazeto- phenonoxim x)	97	3333 (br, s), 1493 (s), 1099 (s), 930 (s), 823 (s)	(CDCl_3) 2,33 (3H, s), 7,38-7,78 (4H, m), 10,1 (1H, br, s)
p-Chlorpropio- phenonoxim x)	65-66	3225 (br, m), 1587 (s), 1087 (s), 966 (s), 823 (s)	(CHCl_3) 1,13 (3H, t), 2,85 (2H, q), 7,33-7,75 (4H, m), 10,33 (1H, br, s)
p-äthoxyiso- butyrophenon- oxim a.)	91-104	3279 (br, s), 1613 (s), 1515 (s), 1250 (br, s) 1047 (br, s) 926 (br, m) 837 (br, s)	(CDCl_3) 1,08-1,55 (9H, m), 2,88 (1H, Z-Isomer, m), 3,65 (1H, E-Iso- mer, m), 4,11 (2H, q), 6,88- 7,53 (4H, m), 9,27 (1H, br, s)

17.3.1980

- 24 -

55 230/12

Chemische Bezeichnung	Schmelz- punkt in °C	Infrarotspektrum ($\lambda_{\max}$, cm^{-1})	Magnetisches Kern- resonanzspektrum (ppm)
p-Chlorbenz- aldehydoxim *)	98-104	3279 (br, s), 1602 (s), 1483 (s), 1087 (s), 971 (s), 874 (s)	(CDCl_3) 7,37-7,73 (4H, m), 8,23 (1H, s), 8,9 (1H, s)
p-Chlorphenyl- zyklopropyl- ketoxim *)	92-100	3279 (br, m), 1613 (s), 1475 (s), 1093 (s), 905 (s), 827 (s)	(CDCl_3) 0,57-1,23 (4H, m), 2,2 (1H, m), 7,37 (4H, s), 8,9 (1H, br, s)
Isobutyro- phenonoxim *, a.)	61-78 Siede- punkt: 79-83 °C 0,05 mm	3279 (br, s), 1680 (s), 943 (s), 766 (br, s), 694 (br, s)	(CDCl_3) 1,10 (6H, Z-Isomer, d), 1,21 (6H, E-Isomer, d), 1,88 (1H, Z-Isomer, m), 3,68 (1H, E- Isomer, m), 7,32 (5H, s), 10,05 (1H, br, s)
d-Hydroxy- p-chlorpro- piophenon- oxim **)	113-115	3205 (br, m), 1608 (s), 1134 (s)	(Ac_2O) 1,43 (3H, d), 4,52 (1H, m), 5,55 (1H, m), 7,33-7,90 (4H, m), 10,33 (1H, br, s)
d-Methoxy- p-Chlorpro- piophenon- oxim ***, a)	111, 112	3333 (s), 1493 (s), 1081 (s), 922 (s), 833 (s)	(Ac_2O) 1,19 (3H, ein Isomer, d), 1,41 (3H, ein Isomer, d), 3,20 (3H, ein Isomer, s), 3,38 (3H, ein Isomer, m), 3,20 (3H, ein Isomer, s), 4,18 (1H, ein Isomer, m), 5,25 (1H, q), 7,38- 7,98 (4H, m), 10,35 (1H, ein Isomer, br, s), 10,87 (1H, ein Isomer, br, s)

17.3.1980

- 25 -

55 230/12

Chemische Bezeichnung	Schmelz- punkt in °C	Infrarotspektrum ($\lambda_{\max}$, cm^{-1})	Magnetisches Kern- resonanzspektrum (ppm)
p-Fluoriso- butyrophenon- oxim a.)	98-100	3225 (br, s), 1613 (s), 1220 (s), 952 (s), 844 (s)	(CDCl_3) 1,11 (6H, Z-Isomer, d), 1,23 (6H, E- Isomer, d), 2,92 (1H, Z-Isomer, m), 3,67 (1H, E-Isomer, m), 7,07-7,60 (4H, m)

- a.) Es werden zwei Isomere (E und Z) erhalten.
 *) Das Ausgangsketon wurde von einer handelsüblichen Quelle bezogen.
 **) Hergestellt aus α ,p-Dichlorpropiophenon und KOH.
 ***) Hergestellt aus α ,p-Dichlorpropiophenon unter Verwendung von $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ und MeOH.

Allgemeines Verfahren E für Oximinoäther

Im allgemeinen wurden 0,02 Mole Ketoxime gemäß der Herstellung nach dem allgemeinen Verfahren D in 10 ml Toluol aufgelöst und tropfenweise einer Aufschlämmung von 0,02 Molen NaH (57 % in Mineralöl) in 10 ml Toluol und 4 ml DMF (Dimethylformamid) zugegeben. Das Gemisch wird auf 50 °C erwärmt, bis die H_2 -Entwicklung aufhört, worauf 0,02 Mole Alkylhalogenid tropfenweise bei 30 °C zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur umgerührt und durch die Zugabe von 50 ml Wasser und 100 ml Toluol abgekühlt. Die organische Schicht wird mit 5%iger wäßriger/äthanolischer NaOH im Verhältnis 50:50 gewaschen. Anschließend wird mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und unter reduziertem Druck eingedampft, wobei 0,015-0,017 Mole des Rohproduktes erhalten werden. Eine Chromatographie unter

17.3.1980

- 26 -

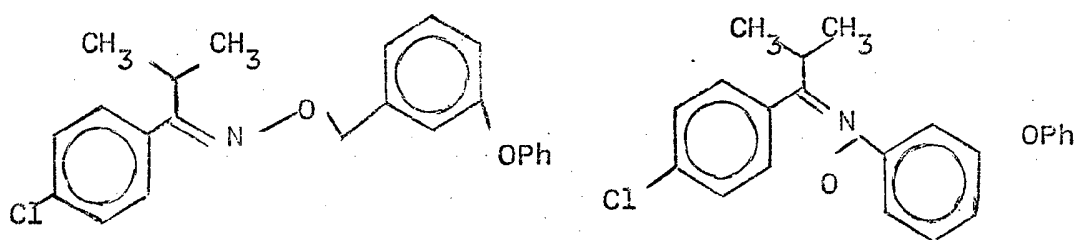
55 230/12

Zugrundelegung von Silikagel und Verwendung von CH_2Cl_2 /Hexan im Verhältnis 50:50 als Elutionsmittel ergibt ein in hohem Grade gereinigtes Produkt.

Allgemeines Verfahren F für Oximinoäther

Eine Lösung von 0,02 Molen Ketoxim in 20 ml Äthanol wird einer frisch angesetzten äthanolischen Lösung von 0,02 Molen NaOäthyl zugegeben. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur 30 Minuten lang umgerührt und unter reduziertem Druck zur Trockne eingedampft. Das sich ergebende Natriumoximatsalz wird in einem Mindestvolumen von 90 % DMF und 10 % t-Butanol aufgelöst, worauf 0,02 Mole Alkylhalogenid (unvermischt) tropfenweise zugegeben werden. Hierdurch entsteht eine exotherme Reaktion von 8 °C. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur umgerührt und in Wasser eingegossen. Das sich ergebende Öl wird zweimal mit Toluol extrahiert. Die kombinierten organischen Schichten werden mit 5%igem NaOH und anschließend mit Wasser (50:50 Wasser/Äthanol) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und unter reduziertem Druck eingedampft, wobei 0,15-0,19 Mole des zu mehr als 90 % reinen Produktes erhalten werden.

Die Oximino-Funktion der Verbindungen der vorliegenden Erfindung bietet die Möglichkeit zweier geometrischer Isomere. Dies wird in den folgenden isomeren Strukturen einer typischen erfindungsgemäßen Verbindung wiedergegeben:



17.3.1980

- 27 -

55 230/12

Das O-Benzyl (m-Phenoxy) kann entweder cis-ständig gegenüber der Isopropylgruppe angeordnet sein (E- oder "syn"-Isomer) oder cis-ständig zu dem p-Chlorphenylring (Z- oder "anti"-Isomer). Viele Verbindungen dieses Typus kommen als Gemische von Isomeren vor. Im allgemeinen weisen E-Isomer-Verbindungen oder Gemische mit einem hohen Mangelanteil an E-Isomer-Verbindungen die größere Wirksamkeit gegen einige Insektenarten auf und können bevorzugt werden. Z-Isomer-Verbindungen oder an Z-Isomer-Verbindungen reiche Gemische weisen jedoch eine wesentliche insektizide Wirksamkeit auf. Demgemäß wird mit erfindungsgemäßen Verbindungen mit beiden isomeren Strukturen unabhängig von dem Isomertyp oder dem Isomergehalt in Isomergemischen gerechnet.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Ketoximinoäther wurde eines der weiter oben angegebenen Verfahren befolgt. Jede Verbindung ist zusammen mit dem Syntheseverfahren (Verfahren E oder F) und mit Angaben über das isomere Verhältnis (E/Z), über die Infrarotanalyse (IR) und über das magnetische Kernresonanzspektrum (NMR) in Tabelle 3 verzeichnet.

Tabelle 3: Herstellung der Ketoximinoäther⁺)

Bei- spiel Nr.	Chemische Bezeichnung a.) (Synthese- verfahren)	Halogenid- reaktions- teilnehmer	E/Z- Verhält- nis b.)	Infra- rotanaly- se ($\lambda_{\max}$, cm ⁻¹)	Magnetisches Kern- reso- nanz- spektrum (ppm)
1	1-(4-Chlorphenyl)- 2-methyl-1-propa- non, O-(3-Phenoxy- phenyl)-methyloxim *) (F)	m-Phenoxy- benzyl- bromid	100/0	1562 (s), 1492 (s), 1250 (s), 833 (s)	(CDCl ₃) 1,15 (6H,d), 3,55 (1H,m), 5,25 (2H,s), 7,13- 7,60 (13H,m)
2	1-(4-Chlorphenyl)- 2-methyl-1-propa- non, O-(3-Phenoxy- phenyl)-methyloxim **) (F)	m-Phenoxy- benzyl- bromid	0/100	1562 (s), 1492 (s), 1250 (s), 833 (s)	(CDCl ₃) 1,06 (6H,d), 2,8 (1H, m), 5,11 (2H,s), 7,05-7,57 (13H,m)
3	1-(4-Methylphenyl)- 2-methyl-1-propa- non, O-(3-Phenoxy- phenyl)-methyloxim (E)	m-Phenoxy- benzyl- bromid	60/40	1587 (s), 1493 (s), 1250 (s), 823 (s)	(CDCl ₂), 1,1 (6H, E- u. Z- Isomere, unsymm. t), 2,31 (3H,s), 2,75 (1H, Z-Isomer, m), 3,51 (1H, E- Isomer, m), 5,08 (2H, Z- Isomer, s), 5,22 (2H, E- Isomer, s), 6,90- 7,55 (13H,m)

17.3.1980

55 230/12

Bei- spiel Nr.	Chemische Bezeichnung a.) (Synthese- verfahren)	Halogenid- reaktions- teilnehmer	E/Z- Verhält- nis b.)	Infra- rotana- lyse ($\lambda_{\max}$, cm ⁻¹)	Magnetisches Kern- reso- nanz- spektrum (ppm)
4	1-(4-(1-Methyl- äthyl)phenyl)-2- methyl-1-propa- non, O-(3-Pheno- xyphenyl)-methyl- oxim (E)	m-Phenoxy- benzyl- bromid	50/50	1587 (s), 1493 (s), 1258 (s), 830 (s)	(CDCl ₃) 1,02-1,27 (12H,m), 2,47-3,67 (2H,m), 5,1 (2H, Z-Isomer, s), 5,21 2H, E- Isomer,s), 6,95-7,53 (13H,m)
5	1-(4-Chlorphenyl)- äthanon, O-(3- Phenoxyphenyl)- methyloxim (E)	m-Phenoxy- benzyl- bromid	100/0	1587 (s), 1493 (s), 1258 (s), 830 (s)	(CDCl ₃) 2,17 (3H, s), 7,27 (2H,s), 6,90-7,72 (13H,m)
6	1-(4-Chlorphenyl)- 1-propanon, O-(3- phenoxyphenyl)- methyloxim (E)	m-Phenoxy- benzyl- bromid	100/0	1600 (s), 1493 (s), 1258 (s), 833 (s)	(CDCl ₃) 1,05 (3H, t), 2,64 (2H,q), 5,23 (2H, s), 6,98- 7,70 (13H,m)
7	1-(4-Athoxyphenyl)- 2-methyl-1-propa- non, O-(3-Phenoxy- phenyl)-methyloxim (E)	m-Phenoxy- benzyl- bromid	43/57	1313 (s), 1481 (s), 1242 (s), 833 (s)	(CDCl ₃) 1,05-1,55 (9H,m), 2,85(1H,Z- Isomer,m), 3,47(1H,E- Isomer,m), 5,15(2H,Z- Isomer,s), 5,27(2H,E- Isomer,s), 7,62(13H, m)

⁺) Die jeweiligen Strukturen für die in Tabelle 3
aufgeführten Verbindungen sind in der weiter
unten folgenden Tabelle 4 wiedergegeben.

17.3.1980

55 230/12

Bei- spiel-Nr.	Chemische Bezeichnung (Synthese- verfahren)	Halogenid- reaktions- teilnehmer	E/Z- Verhält- nis b.)	Infra- rotana- lyse ($\nu_{\max}$, cm^{-1})	Magneti- sches Kern- reso- nanz- spektrum (ppm)
8	1-(4-Chlorphenyl)- methanon, O-(3- Phenoxyphenyl)- methyloxim (E)	m-Phenoxy- benzyl- bromid	100/0	1563 (s), 1493 (s), 1250 (s), 823 (s)	(CDCl_3 , 5,17(2H,s), 6,93-7,60 (13H,m), 8,1(1H,s)
9	1-(4-Chlorphenyl)- 2-methyl-1-propa- non, O-(5-(Phenyl- methyl)-3-furanyl)- methyloxim (E)	3-Furyl- methyl-5- benzyl- chlorid	65/35	1600 (s), 1481 (s), 1087 (m), 826 (s)	(CDCl_3 , 1,08(3H, Z-Isomer, d), 1,12 (6H, E- Isomer, d), 2,78(1H, Z-Isomer, m), 3,48 (1H, E- Isomer, m), 3,92(2H, s), 4,92 (2H, Z- Isomer, s), 5,02(2H, E-Isomer, s), 6,03 1H, Z- Isomer, s), 6,13(1H, E-Isomer, s), 7,07- 7,33 (10H, m)

17.3.1980

55 230/12

Bei- spiel Nr.	Chemische Bezeichnung a.) (Synthese- verfahren)	Halogenid- reaktions- teilnehmer	E/Z- Verhält- nis b.)	Infra- rotana- lyse ($\lambda_{\max}$, cm ⁻¹)	Magneti- sches Kern- reso- nanz- spektrum (ppm)
10	1-(4-Chlorphenyl)- 2-methyl-1-propa- non, O-(5-(Phenyl- methyl)-3-furanyl)- methyloxim (E)	3-Furyl- methyl-5- benzyl- chlorid	65/35	1600 (s), 1481 (s), 1087 (m), 826 (s)	(CDCl ₃ , 1,06(6H, Z-Isomer, d), 1,11 6H, E- Isomer,d), 2,77 (1H, Z-Isomer, m), 3,48 (1H, E- Isomer,m), 3,90(2H, s), 4,87 (2H, Z- Isomer,s), 5,02(2H, E-Isomer, s), 6,03 (1H, Z- Isomer, s), 6,13 (1H, E- Isomer, s), 7,07- 7,43 (10H,m)
11	Zyklopropyl-(p- chlorphenyl)- methanon, O-(3- Phenoxyphenyl)- methyloxim (E)	m-Phenoxy- benzyl- bromid	77/23	1600 (s), 1493 (s), 1250 (s), 830 (s)	(CDCl ₃ , 0,417 ³ 1,08(4H, m), 1,98 2,42(1H, m), 5,07 (2H, Z- Isomer, s), 5,23 (2H, E- Isomer, s), 6,85- 7,65 (13H,m)

17.3.1980

55 230/12

Bei- spiel Nr.	Chemische Bezeichnung a.) (Synthese- verfahren)	Halogenid- reaktions- teilnehmer	E/Z- Verhält- nis b.)	Infra- rotana- lyse (λ_{max} , cm ⁻¹)	Magneti- sches Kern- reso- nanz- spektrum (ppm)
12	2-Methyl-1-phenyl-1-propanon, O-(3-Phenoxyphenyl)-methyloxim (F)	m-Phenoxybenzylbromid	78/22	1587 (s), 1493 (s), 1250 (s), 766 (s), 690 (s)	(CDCl ₃ , 1,11(6H, E- u. Z-Isomere, unsym. t), 2,71 (1H, Z-Isomer, m), 3,60 (1H, E-Isomer, m), 5,13 (2H, Z-Isomer, s), 5,27 (2H, E-Isomer, s), 6,93-7,77 (14H, m)
13	1-(4-Chlorphenyl)-2-hydroxy-1-propanon, O-(3-Phenoxyphenyl)-methyloxim (E)	m-Phenoxybenzylbromid	100/0	3448 (s), 1600 (s), 1493 (s), 1258 (s), 830 (s)	(CDCl ₃ , 1,41(3H, d), 1,61 (1H, br, s), 5,18(1H, q), 5,25(2H, s), 6,95-7,85 (13H, m)
14	1-(4-Chlorphenyl)-2-methyl-1-propanon, O-(1,3,4,5,6,7-Hexahydro-1,3-dioxo-2H-indolyl-2)-methyloxim (E)	N-Hydroxymethyl-3,4,5,6-tetrahydrophthalimid	55/45	1739 (s), 1613 (s), 1504 (s), 1361 (s), 830 (s)	(CDCl ₃ , 1,11 (6H, E- u. Z-Isomere, unsym. t), 1,80(4H, br, s), 2,38 (4H, br, s), 2,81 (1H, Z-Isomer, m), 3,47 (1H, E-Isomer, m), 5,38(2H, Z-Isomer, s), 5,50 (2H, E-Isomer, s), 7,07-7,63 (4H, m)

17.3.1980

- 33 -

55 230/12

Bei- spiel Nr.	Chemische Bezeichnung a.) (Synthese- verfahren)	Halogenid- reaktions- teilnehmer	E/Z- Verhält- nis b.)	Infra- rotana- lyse ($\lambda_{\max}$, cm ⁻¹)	Magnetisches Kern- resonanz- spektrum (ppm)
15	1-(4-Chlorphenyl)- 2-methyl-1-propa- non, O-(2-propynyl)- oxim (F)	Propargyl- bromid	75/25	3333 (s), 1626 (s), 1504 (s), 1093 (s), 830 (s)	(CDCl ₃ , 1,08 (3H, Z-Isomer, d), 1,13 (6H, E- Isomer, d), 2,48 (1H, m), (1H, Z- Isomer, m), 3,55 (1H, E- Isomer, m), 4,65 (2H, Z- Isomer, d), 4,80 (2H, E- Isomer, d), 7,17- 7,77 (4H, m)
16	1-(4-Chlorphenyl)- 2-methoxy-1-propa- non, O-(3-Phenoxy- phenyl)-methyloxim (F)	m-Phenoxy- benzyl- bromid	84/16	1587 (s), 1481 (s), 1250 (s), 830 (s)	(CDCl ₃ , 1,17 (3H, Z-Isomer, d), 1,38 (3H, E- Isomer, d), 3,19 (3H, E- Isomer, s), 3,33 (3H, Z- Isomer, s), 4,96- 5,33 (2H, E- u. Z- Isomere, m), 6,83- 7,93 (13H, m)

17.3.1980

- 34 -

55 230/12

Bei- spiel Nr.	Chemische Bezeichnung a.) (Synthese- verfahren)	Halogenid- reaktions- teilnehmer	E/Z- Verhält- nis b.)	Infra- rotana- lyse ($\lambda_{\max}$, cm ⁻¹)	Magneti- sches Kern- reso- nanz- spektrum (ppm)
17	1-(4-Chlorphenyl)- 2-methyl-1-propa- non, O-1-(3-Phen- oxyphenyl-methyl- oxim (F)	Methyl- (m-Phenoxy)- benzyl- bromid	53/47	1613 (m), 1504 (s), 1453 (s), 1250 (s)	(CDCl ₃) 1,02 (6H, Z-Iso- mer, d), 1,16 (6H, E-Isomer, dd), 1,42 (3H, Z- Isomer, d), 1,58 (3H, E-Isomer, d), 2,75 (1H, Z- Isomer, m), 3,52 (1H, E-Isomer, m), 5,10- 5,67 (1H, E- u. Z- Isomere, m), 6,87-7,67 (13H, m)
18	1-(4-Chlorphenyl)- 2-methyl-1-propa- non, O-(3,4-Methy- lendioxyphenyl)- methyloxim (F)	3,4-Methy- lendioxy- benzyl- bromid	46/54	1613 (m), 1504 (s), 1453 (s), 1250 (s)	(CDCl ₃) ,1,04 (6H, Z-Isomer, d), 1,16 (6H, E- Isomer, d), 2,78 (1H, Z-Isomer, m), 3,50 (1H, E- Isomer, m), 4,97 (2H, Z-Isomer, s), 5,10 (2H, E- Isomer, s), 5,97 (2H, Z-Isomer, s), 6,00 (2H, E- Isomer, s), 6,77-7,43 (7H, m)

17.3.1980

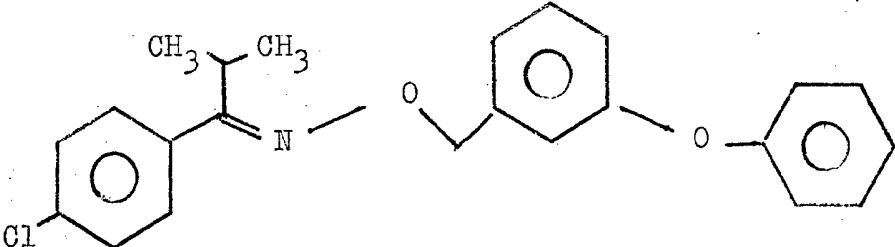
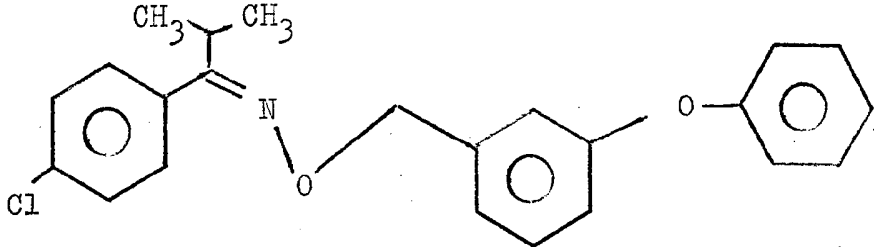
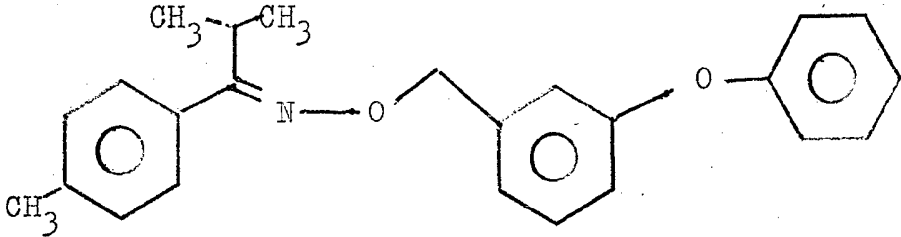
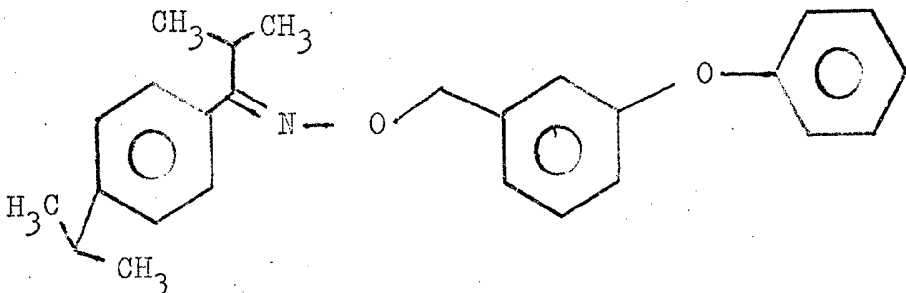
55 230/12

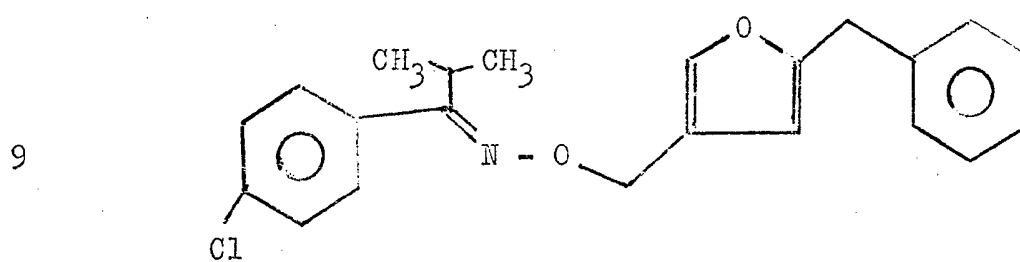
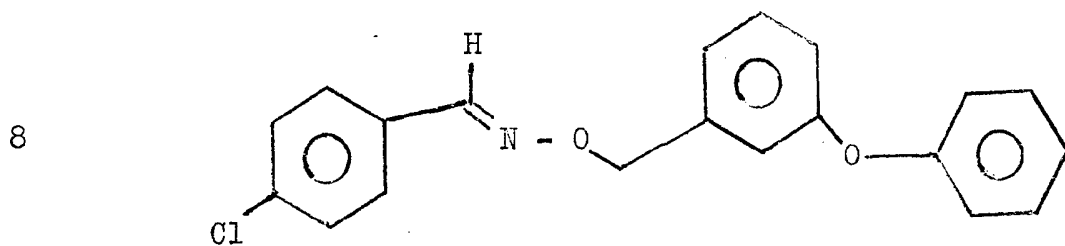
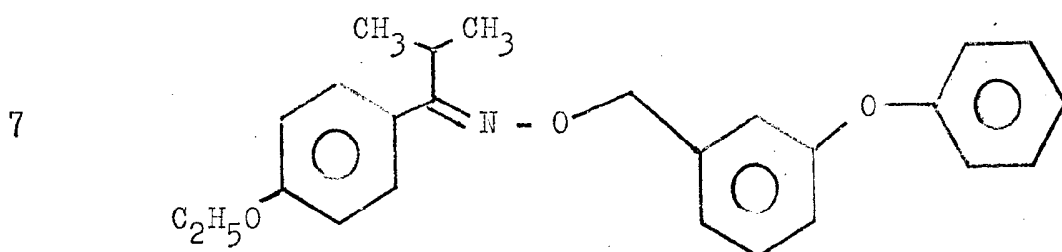
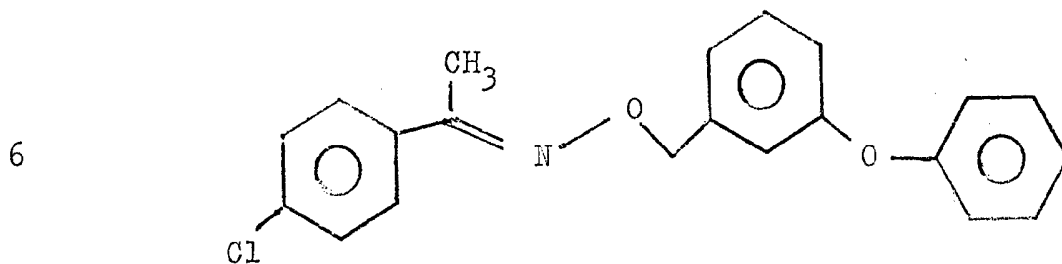
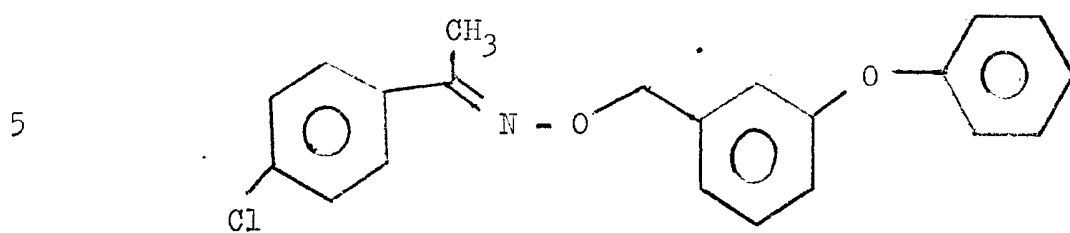
Bei- spiel Nr.	Chemische Bezeichnung a.) (Synthese- verfahren)	Halogenid- reaktions- teilnehmer b.)	E/Z-Ver- hältnis b.)	Infra- rotana- lyse ($\lambda_{\max}$, cm ⁻¹)	Magnetisches Kern- reso- nanz- spektrum (ppm)
19	1-(4-Fluorphenyl)- 2-methyl-1-propa- non, O-(3-Phenoxy- phenyl)-methyloxim (F)	m-Phenoxy- benzyl- bromid	15/85	1600 (d), 1481 (s), 1235 (s), 833 (s)	(CDCl ₃) 1,07 (6H, E- u. Z- Isomere, dd), 2,78 (1H, Z- Isomer, m), 3,50 (1H, E-Isomer, m), 5,98 (2H, Z- Isomer, s), 5,23 (2H, E-Isomer, s)

- a.) Sämtliche Oximäther sind viskose Flüssigkeiten.
- b.) Erhalten auf Grund der relativen Integration im Rahmen der magnetischen Kernresonanz der Methylen-Methin-Protonen, abgeleitet von dem Halogenid-Reaktionsteilnehmer.
- *) Reines E-Isomer wurde durch Chromatographie von 2,8 g eines isomeren Gemisches mit einem E/Z-Verhältnis von 86:14 an einer 60 cm x 2,5 cm Säule mit einer Füllung von 130 g Silikagel und Hexan: CH₂Cl₂ im Verhältnis 50:50 als Elutionsmittel gewonnen.
- **) Reines Z-Isomer wurde durch Säulenchromatographie gemäß der obigen Beschreibung an einem isomeren Gemisch mit einem E/Z-Verhältnis von 25/75 und einer Menge von 2,7 g gewonnen. Das letztere E/Z-Gemisch wurde durch photochemische Isomerisation eines Gemisches mit einem E/Z-Verhältnis von 75/25 in Pentan unter Verwendung von Licht bei 350 nm während einer Dauer von 5 Tagen erhalten.

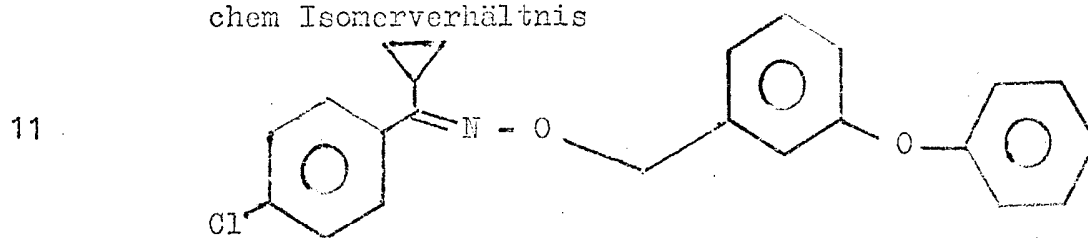
Um nun diejenigen Personen, die auf diesem Gebiet der Technik versiert sind, in die Lage zu versetzen, die Nomenklatur besser zu verstehen und aus Gründen einer bequemen Bezugnahme werden in der folgenden Tabelle 4 die Strukturformeln der in Tabelle 3 aufgeführten Verbindungen wiedergegeben.

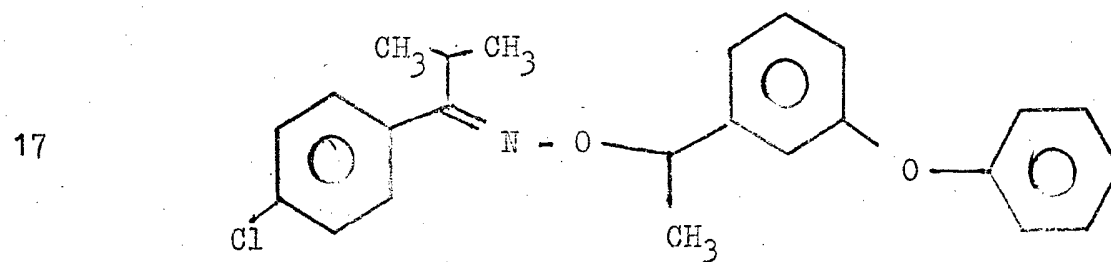
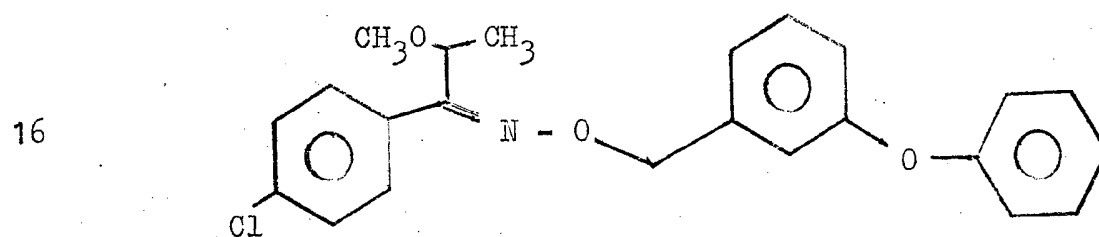
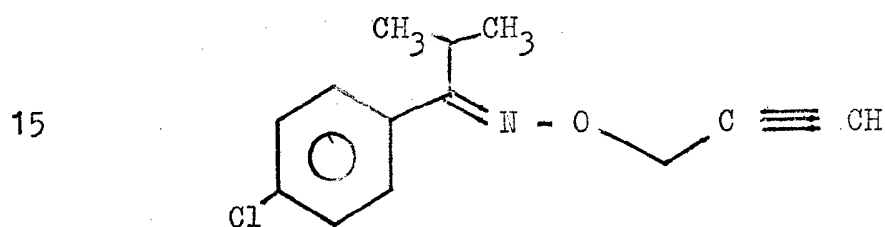
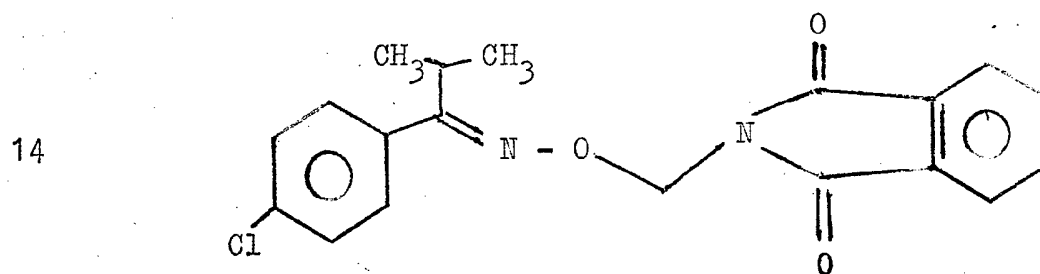
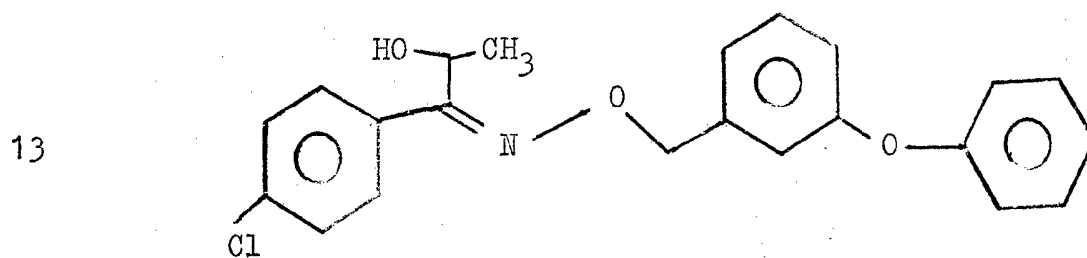
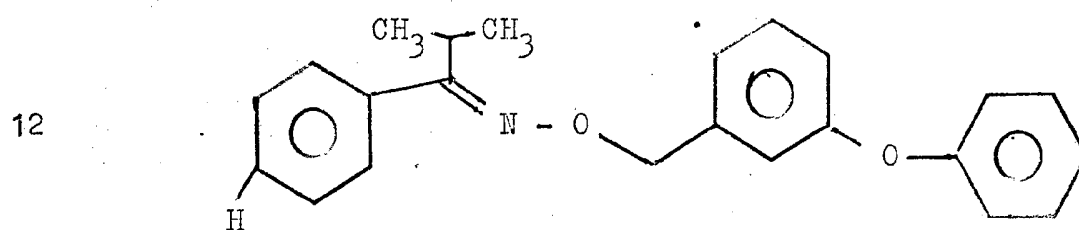
Tabelle 4: Strukturformeln der in Tabelle 3 aufgeführten Verbindungen

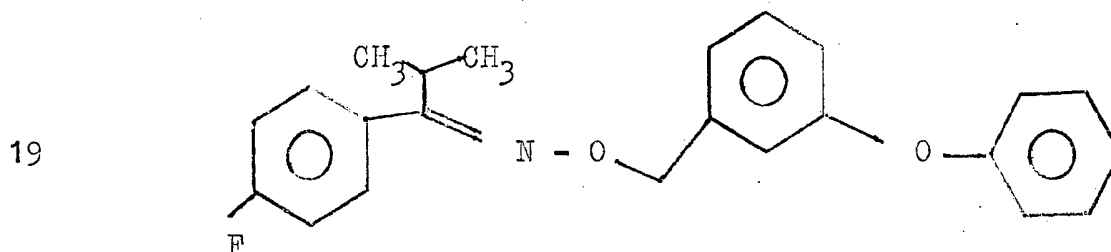
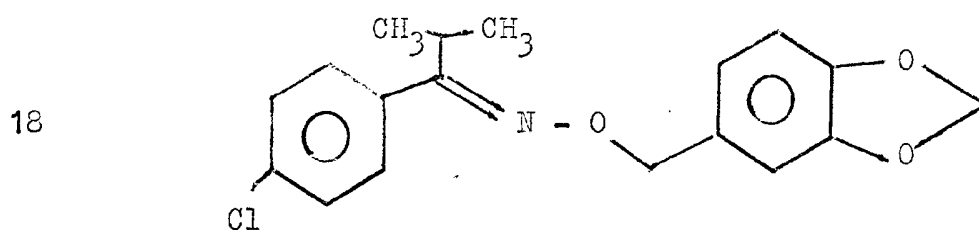
Beispiel Nr.	Strukturformel
1	
2	
3	
4	



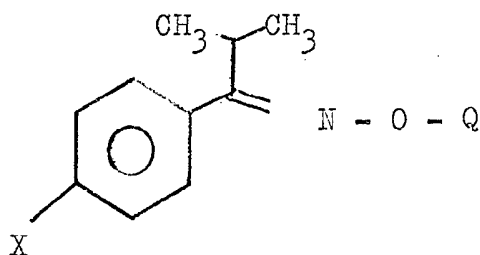
10 Entspricht Beispiel Nr. 9, aber mit unterschiedlichem Isomerverhältnis





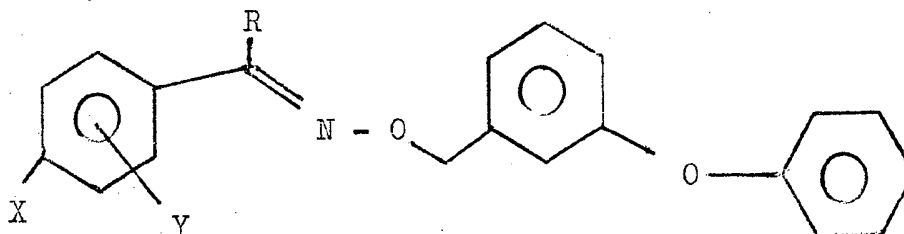


In einer analogen Art und Weise wurden die folgenden Verbindungen erhalten:



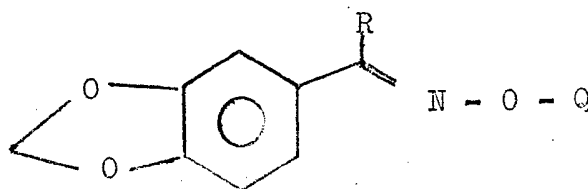
Beispiel Nr.	X	Q	E/Z-Verhältnis
20	Cl		62/38
21	Cl		75/25
22	CH ₃		25/75

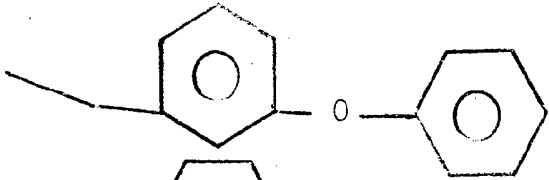
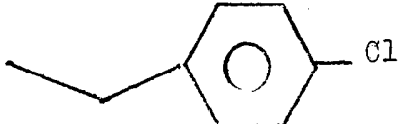
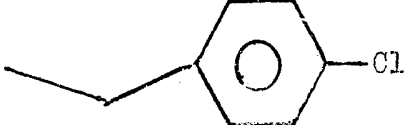
In einer analogen Art und Weise wurden die folgenden Verbindungen erhalten:



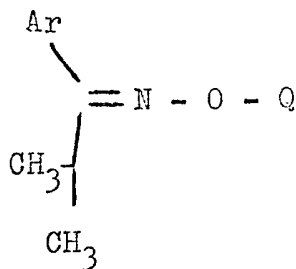
Beispiel Nr.	X	Y	R	E/Z-Verhältnis
23	Cl	H	Isopropyl	60/40
24	H	m-Cl	Isopropyl	57/43
25	F	H	Isopropyl	80/20
26	F	H	C ₂ H ₅	10/90
27	F	H	C ₂ H ₅	90/10
28	H	m-CH ₃	Isopropyl	53/47
29	H	m-CF ₃	Isopropyl	55/45
30	t-Butyl	H	Isopropyl	50/50
31	Br	H	Isopropyl	50/50
32	Methyl	o-Methyl	Isopropyl	13/87
33	Cl	H	sec-Butyl	

In einer analogen Art und Weise wurden die folgenden Verbindungen erhalten:



Beispiel Nr.	R	Q
34	Isopropyl	
35	H	
36	Isopropyl	

In einer analogen Art und Weise wurden die folgenden Verbindungen erhalten:



Beispiel Nr.	Ar	Q
37	Naphthyl	3-Phenoxybenzyl
38	4-Chlorphenyl	3-Benzoylbenzyl
39	4-Chlorphenyl	1-Methyl-2-propynyl
40	Indanyl-(5)	3-Phenoxybenzyl

Es ist festgestellt worden, daß die vorliegenden erfindungsge-
mäßigen Verbindungen erhebliche biologische Wirksamkeiten auf-
weisen. Es handelt sich um besonders starke Pestizide, wenn
sie zur Kontrolle oder Bekämpfung von wichtigen Schadorganismen

17.3.1980

- 42 -

55 230/12

in der Landwirtschaft eingesetzt werden. Diese Verbindungen können auf verschiedenen Wegen verwendet werden, um eine biologische Wirksamkeit zu erreichen. Sie können als Verbindungen an und für sich als Feststoffe oder in zerstäubter Form in Anwendung gebracht werden, werden aber vorzugsweise als giftige Bestandteile in pestiziden Zusammensetzungen der Verbindung und eines Trägermittels eingesetzt. Die Zusammensetzungen können als Stäubemittel, als Flüssigkeitssprays oder als Sprays mit einem Gas als Treibmittel in Anwendung gebracht werden und zusätzlich zu dem Trägermittel Zusatzmittel enthalten, wie zum Beispiel Emulgierungsmittel, Benetzungsmittel, Bindemittel, Gase, die sich durch Druckanwendung im flüssigen Zustand befinden, Odoriermittel, Stabilisierungsmittel und dgl. In den pestiziden Zusammensetzungen kann eine umfangreiche Vielzahl von flüssigen und festen Trägermitteln verwendet werden. Beispiele für flüssige Trägermittel umfassen, ohne dabei diese Trägermittel einzuschränken, u. a.: Wasser; organische Lösungsmittel, wie etwa Alkohole, Ketone, Amide und Ester; Mineralöle, wie etwa Kerosin, Leichtöle und Mittelöle, sowie pflanzliche Öle, wie etwa Baumwollsaamenöl. Beispiele für feste Trägermittel umfassen, ohne dabei diese Trägermittel einzuengen, u. a.: Talkum, Bentonit, Infusorienerde, Pyrophyllit, Fullererde, Gips, Mehle von Baumwollsaamen und Nußschalen sowie verschiedene natürliche und synthetische Tone mit einem pH-Wert unter etwa 9,5.

Der Mengenanteil an den erfindungsgemäßen Verbindungen in den pestiziden Zusammensetzungen wird ziemlich umfangreich variieren. Die jeweiligen Mengenanteile hängen in einem gewissen Umfange von der Art der Zusammensetzung ab, in der das Material Verwendung findet, von der natürlichen Be-

schaffenheit der zu kontrollierenden Bedingungen und von dem Verfahren der Anwendung (d. h. Versprühen, Verstäuben usw.). In der Einsatzpestizidzusammensetzung, von der unter Einsatzbedingungen Gebrauch gemacht wird, können Pestizidkonzentrationen in der Größenordnung von 0,0001 Gew.-% der Gesamtkonzentration verwendet werden.

Im allgemeinen ergeben Zusammensetzungen mit etwa 0,05 Gew.-% an Pestizid entweder in einem flüssigen Trägermittel oder in Verbindung mit einem festen Trägerstoff ausgezeichnete Ergebnisse. In einigen Fällen jedoch können höhere Dosen bis zu etwa 10 Gew.-% erforderlich sein.

In der Praxis werden die pestiziden Zusammensetzungen meistens in der Form von Konzentraten hergestellt, die unter Einsatzbedingungen auf die für die Anwendung gewünschte Konzentration verdünnt werden. Beispielsweise kann das Konzentrat ein oberflächenaktives Pulver sein, welches große Mengen der erfindungsgemäßen Verbindung, ein Trägermittel (zum Beispiel Attapulgit oder ein anderes Tonmineral) sowie Benetzungs- und Dispergierungsmittel enthält. Derartige Pulver können vor der Anwendung verdünnt werden, indem sie in Wasser dispergiert werden, um zu einer spritzfähigen Suspension zu gelangen, die die für die Anwendung gewünschte Konzentration des Pestizides aufweist. Andere Konzentrate können Lösungen sein, die später verdünnt werden können, zum Beispiel unter Verwendung von Kerosin. Somit wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Möglichkeit geboten, pestizide Zusammensetzungen zu erhalten, die bis etwa 80 Gew.-% der Zusammensetzung eine erfindungsgemäße pestizide Verbindung enthalten. Demgemäß enthalten die vorgesehenen pestiziden Zusammensetzungen in Abhängigkeit davon, ob sie gebrauchsfertig sind oder in konzentrierter Form vor-

liegen, zwischen etwa 0,0001 Gew.-% und etwa 80 Gew.-% der Zusammensetzungen eine erfindungsgemäße pestizide Verbindung und ein Trägermittel in flüssiger oder fester Form, wie weiter oben definiert wurde.

Prüfverfahren für Insektizide

Köderversuch (Stubenfliege (erwachsen))

Behandlungsverfahren

1 ml einer wäßrigen Lösung der Suspension mit der zu prüfenden Verbindung wird in eine Petrischale mit einem Durchmesser von 9 cm

einpipettiert. In der Petrischale befinden sich Filtrierpapier und 0,1 g körniger Zucker. 10 Stubenfliegen (erwachsen) werden in die Petrischale gebracht und diese wird abgedeckt.

Verfahren zur Erfassung der Ergebnisse

Die Sterblichkeit wird nach 24-75 Stunden aufgezeichnet. Verbindungen, die eine Sterblichkeit von 90 % hervorrufen, werden bei geringeren Konzentrationen unter Durchführung von Sekundärversuchen erneut ausgewertet. Die jeweilige Wirkungsweise der pestiziden Verbindung kann als Fraßgift erfolgen, durch Berührung oder Einatmung.

Larvizid/Wachstumsregulator-Versuch

(Gelbfieber-Moskitolarven)

Behandlungsverfahren

Der Nährboden für die Kulturen wird vor dem Befall behandelt. Für die Moskitolarven besteht dieser Nährboden aus 10 ml Wasser mit 10 ppm der zu prüfenden Verbindung in einer Plastschale. Nach dem Befall mit 5 voll entwickelten Larven wird Nahrung zugegeben. Die Schale wird anschließend abgedeckt.

Verfahren zur Erfassung der Ergebnisse

Die Sterblichkeit (Larvizid) wird nach 24 Stunden aufgezeichnet.

Fraßgift - Blatteintauchversuch

Primäre Auswahl

Südlicher Heerwurm (Larve)

Mexikanischer Bohnenkäfer (Larve)

Behandlungsverfahren

Limabohnenblätter einheitlicher Größe werden momentan in eine Wasser/Azeton-Lösung der zu prüfenden Verbindung, die in einer Konzentration von 500 ppm vorliegt, eingetaucht. Die so be-

handelten Blätter werden auf angefeuchtetes Filtrierpapier in Petrischalen mit einem Durchmesser von 9 cm gelegt und dort dann an der Luft getrocknet. Anschließend findet der Befall statt. Die Petrischalen werden nach dem erfolgten Befall abgedeckt.

Verfahren zur Erfassung der Ergebnisse

Die Sterblichkeit wird 72 Stunden nach dem erfolgten Befall aufgezeichnet. Die bei 500 ppm wirksamen Verbindungen werden erneut bei 100 ppm bei 10 ppm geprüft.

Sämtliche Versuchsergebnisse werden als prozentuale Sterblichkeit aufgezeichnet. In der weiter unten sich anschließenden Tabelle 5 mit den Daten werden die folgenden Abkürzungen für die Insektenarten verwendet: Stubenfliege (HF), Mexikanischer Bohnenkäfer (MB), Südlicher Heerwurm (SA) und Gelbfieber-Moskito-larven (YF).

Die Verbindungen gemäß den Beispielen 1 bis 40 wurden der weiter oben näher beschriebenen Insektizidprüfung unterworfen. In Tabelle 5 sind die Versuchskonzentrationen und die -ergebnisse aufgeführt.

Tabelle 5: Versuchskonzentrationen und -ergebnisse

Verbindung	Konzentration (ppm)	HF	MB	SA	YF
Beispiel 1	500	100	100	100	-
	100	100	100	100	-
	10	75	90	15	100
	1	-	-	-	100
Beispiel 2	500	50	100	90	-
	100	0	0	0	-
	10	-	-	-	100
	1	-	-	-	100
Beispiel 3	500	100	100	100	-
	100	100	100	95	-
	10	0	90	0	100
	1	-	-	-	100

Verbindung	Konzentration (ppm)	HF	MB	SA	YF
Beispiel 4	500	100	100	100	-
	100	0	100	25	-
	10	0	60	0	100
	1	-	-	-	0
Beispiel 5	500	0	0	0	-
	100	-	-	-	-
	10	-	-	-	0
	1	-	-	-	-
Beispiel 6	500	100	100	100	-
	100	75	65	25	-
	10	0	0	0	100
	1	-	-	-	90
Beispiel 7	500	100	100	100	-
	100	100	90	100	-
	10	0	35	20	100
	1	-	-	-	100
Beispiel 8	500	0	0	0	-
	100	0	0	0	-
	10	0	0	0	20
	1	-	-	-	0
Beispiel 9	500	100	100	100	-
	100	90	100	85	-
	10	30	80	0	100
	1	-	-	-	100
Beispiel 10	500	100	100	100	-
	100	100	100	95	-
	10	10	50	0	100
	1	-	-	-	100
Beispiel 11	500	100	100	100	-
	100	100	100	100	-
	10	35	70	5	100
	1	-	-	-	100
Beispiel 12	500	100	90	40	-
	100	70	75	-	-
	10	-	-	-	100
	1	-	-	-	40
Beispiel 13	500	30	80	70	-
	100	-	45	0	-
	10	-	-	-	100
	1	-	-	-	30
Beispiel 14	500	20	60	0	-
	100	-	-	-	-
	10	-	-	-	100
	1	-	-	-	0

Verbindung	Konzentration (ppm)	HF	MB	SA	YF
Beispiel 15	500	100	100	10	-
	100	10	-	-	-
	10	-	-	-	100
	1	-	-	-	90
Beispiel 16	500	90	100	100	-
	100	15	95	65	-
	10	-	-	-	-
	1	-	-	-	-
Beispiel 17	500	20	20	0	-
	100	-	-	-	-
	10	-	-	-	80
	1	-	-	-	40
Beispiel 18	500	0	20	0	-
	100	-	-	-	-
	10	-	-	-	100
	1	-	-	-	80
Beispiel 19	500	100	100	80	-
	100	15	85	-	-
	10	-	95	-	100
	1	-	-	-	90
Beispiel 20	500	0	40	0	-
	100	-	-	-	-
	10	-	-	-	0
	1	-	-	-	-
Beispiel 21	500	20	90	0	-
	100	-	0	-	-
	10	-	-	-	100
	1	-	-	-	10
Beispiel 22	500	0	0	0	-
	100	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
	1	-	-	-	-
Beispiel 23	500	100	100	100	-
	100	100	100	100	-
	10	10	70	30	100
	1	-	-	-	100
Beispiel 24	500	100	100	100	-
	100	40	100	45	-
	10	-	80	-	100
	1	-	-	-	100
Beispiel 25	500	100	100	100	-
	100	100	100	85	-
	10	5	90	30	100
	1	-	-	-	100

Verbindung	Konzentration (ppm)	HF	MB	SA	YF
Beispiel 26	500	30	90	50	-
	100	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
	1	-	-	-	-
Beispiel 27	500	100	100	100	-
	100	10	-	0	-
	10	-	-	-	-
	1	-	-	-	-
Beispiel 28	500	100	100	100	-
	100	15	90	0	-
	10	-	30	-	100
	1	-	-	-	0
Beispiel 29	500	100	100	90	-
	100	20	95	15	-
	10	-	80	-	100
	1	-	-	-	70
Beispiel 30	500	10	100	50	-
	100	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
	1	-	-	-	-
Beispiel 31	500	100	100	100	-
	100	95	100	100	-
	10	10	80	35	100
	1	-	-	-	100
Beispiel 32	500	50	90	0	-
	100	-	90	-	-
	10	-	-	-	20
	1	-	-	-	-
Beispiel 33	500	80	-	100	-
	100	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
	1	-	-	-	-
Beispiel 34	500	100	-	100	-
	100	100	-	100	-
	10	-	-	-	-
	1	-	-	-	-
Beispiel 35	500	0	80	0	-
	100	-	0	-	-
	10	-	-	-	-
	1	-	-	-	-
Beispiel 36	500	0	0	0	-
	100	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
	1	-	-	-	-

Verbindung	Konzentration (ppm)	HF	MB	SA	YF
Beispiel 37	500	20	-	90	-
	100	-	-	15	-
	10	-	-	-	-
	1	-	-	-	-
Beispiel 38	500	0	-	100	-
	100	-	-	15	-
	10	-	-	-	-
	1	-	-	-	-
Beispiel 39	500	90	-	0	-
	100	15	-	-	-
	10	-	-	-	-
	1	-	-	-	-
Beispiel 40	500	100	100	100	-
	100	95	100	90	-
	10	-	75	35	-
	1	-	-	-	-

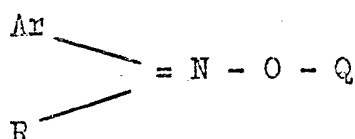
18.9.1979

AP A 01 N/211 925

55 230/12

Erfindungsanspruch

1. Insektizide Zusammensetzung, gekennzeichnet durch ein Trägermittel und eine insektizid wirksame Menge einer Verbindung der Formel:



gekennzeichnet dadurch, daß Ar einer Phenylgruppe, einer Phenylgruppe, substituiert in der Stellung 2 bis 6 durch 1 bis 5 Halogenatome (Cl, Br, F, J), durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, durch eine Amino-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Alkoxy-, Alkylthio-, Methylendioxy-, Äthylendioxy-, Isopropylendioxy-, Trifluormethyl-, Halogenalkyl-, Alkylthioalkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Zyano-, Zyanoalkyl-, Karboalkoxy-, Alkylsulfonyl-, Alkoxyalkyl-, Halogenalkenyl- oder Azylgruppe; einer Indanylgruppe; einer Naphthylgruppe; einer Benzofurylgruppe; einer Benzodihydrofurylgruppe; einer Benzothienylgruppe; einer heterozyklischen Arylgruppe oder einer heterozyklischen Arylgruppe, substituiert durch ein Halogenatom, durch eine Alkyl-, Nitro-, Amino-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Alkoxy-, Methylendioxy-, Alkylthio-, Halogenalkyl-, Alkylthioalkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Zyano-, Zyanoalkyl-, Karboalkoxy-, Alkylsulfonyl-, Alkoxyalkyl-, Halogenalkenyl- oder Azylgruppe, entspricht; daß R gleich einer Alkylgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, gleich einer Zykloalkylgruppe mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder gleich einer

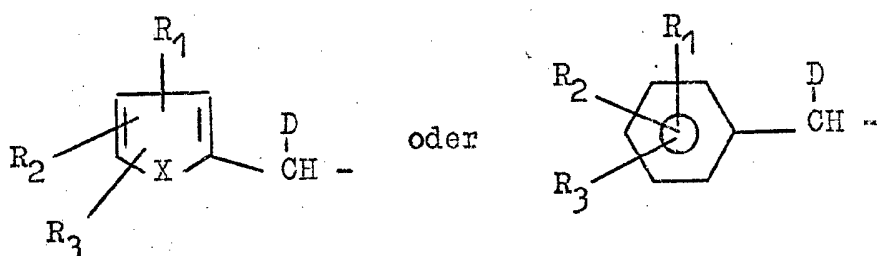
18.9.1979

AP A 01 N/211 925

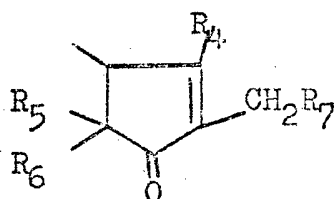
55 230/12

- 52 -

Alkenylgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, bei denen jeweils Substitutionen durch Halogenatome, Hydroxy-, Alkoxy-, Alkylthio-, Alkylsulfonyl-, Zyano-, Nitro-, Karboalkoxy- oder Azygruppen erfolgen können, und daß Q der folgenden Formel entspricht:



wobei X einem Sauerstoff- oder Schwefelatom entspricht; D gleich einem Wasserstoffatom, gleich einer Zyano-, Thioalkoxy-, Alkyl- oder Äthynylgruppe ist; R_1 und R_2 identisch oder verschieden voneinander sind und einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einer Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Methylendioxy-, Halogenalkyl-, Halogenalkenyl- oder Zyanogruppe entsprechen; und R_3 gleich einem Wasserstoffatom oder gleich $-ZY$ ist, wobei Z einem Sauerstoffatom, einem Schwefelatom oder einer Methylengruppe entspricht und Y gleich einem Wasserstoffatom, gleich einer Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl- oder Phenylgruppe ist, an der die folgenden Substitutionen erfolgen können: durch Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxygruppen, durch Chlor, Brom oder Fluor; oder



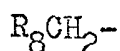
18.9.1979

AP A 01 N/211 925

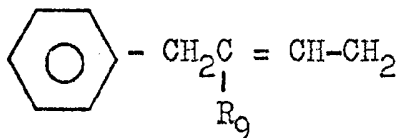
55 230/12

- 53 -

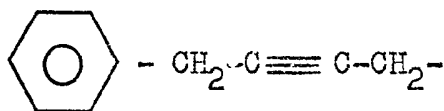
wobei R_4 einem Wasserstoffatom oder einer Methylgruppe entspricht; R_5 und R_6 identisch oder verschieden voneinander sind und einem Wasserstoffatom oder einer Alkylgruppe entsprechen und R_7 gleich einer Äthenyl-, Äthynyl- oder Butadienylgruppe ist; oder



wobei R_8 einer Phthalimido-, Di- oder Tetrahydrophthalimido- oder Zyanogruppe entspricht; oder



wobei R_9 gleich einem Wasserstoffatom, gleich einem Halogen oder gleich einer Methylgruppe ist; oder



unter der Voraussetzung, daß, wenn Q 3-Phenoxybenzyl und R Alkyl oder Alkenyl von 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, gegebenenfalls substituiert durch ein oder mehrere Halogenatome oder Cyclopropyl ist, gegebenenfalls substituiert durch ein oder zwei Halogenatome, Ar nicht Phenyl oder Phenyl, substituiert durch ein oder zwei Halogenatome, Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen sein kann.

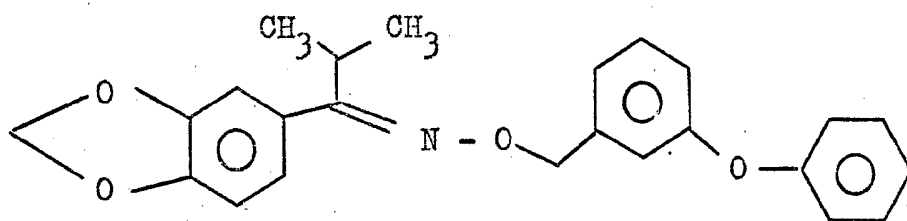
18.9.1979

AP A 01 N/211 925

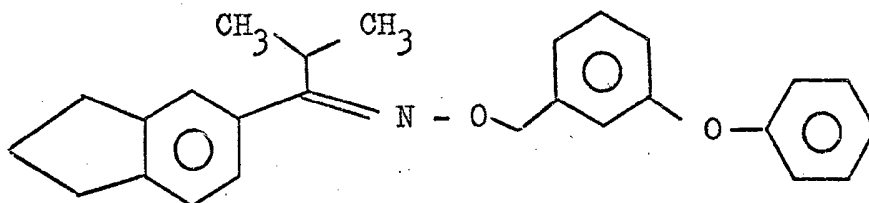
55 230/12

- 54 -

2. Insektizide Zusammensetzung gemäß Punkt 1, gekennzeichnet durch ein Trägermittel und eine insektizid wirksame Menge einer Verbindung der Formel:



3. Insektizide Zusammensetzung, gekennzeichnet durch ein Trägermittel und eine insektizid wirksame Menge einer Verbindung der Formel:



4. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten, gekennzeichnet dadurch, daß die Insekten mit einer insektizid wirksamen Menge einer Verbindung gemäß Punkt 1 in Berührung gebracht werden.
5. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten, gekennzeichnet dadurch, daß die Insekten mit einer insektizid wirksamen Menge einer Verbindung gemäß Punkt 2 in Berührung gebracht werden.
6. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten, gekennzeichnet dadurch, daß die Insekten mit einer insektizid wirksamen Menge einer Verbindung gemäß Punkt 3 in Berührung gebracht werden.