



(21) Patentansøgning nr.: 1678/85

(51) Int.Cl.5

C 07 D 401/06

(22) Indleveringsdag: 12 apr 1985

A 01 N 43/48

(41) Alm. tilgængelig: 14 okt 1985

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 08 aug 1994

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 13 apr 1984 JP 59/72966 29 jun 1984 JP 59/132943

(73) Patenthaver: \*Nihon Bayer Agrochem K.K.; 7-1, Nihonbashi Honcho 2-chome; Chuo-ku; Tokyo, JP

(72) Opfinder: Kozo \*Shiokawa; JP, Shinichi \*Tsuboi; JP, Shinzo \*Kagabu; JP, Koichi \*Moriya; JP

(74) Fuldmægtig: Budde, Schou &amp; Co. A/S

(54) 1-Pyridylalkylsubstitueret imidazolidinyl-2- eller hexahydropyrimidinyl-2-nitromethylenderivat og salte deraf, fremgangsmåde til dets fremstilling, insekticider indeholdende det samt dets anvendelse til insektbekæmpelse, og fremgangsmåde til fremstilling af insekticider indeholdende det

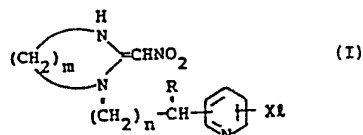
(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

1678-85

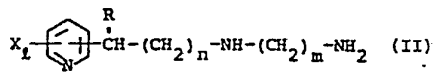
Nitromethylenderivater, mellemprodukter til fremstilling deraf, fremgangsmåde til deres fremstilling samt insekticider.

Nitromethylenderivater med den almene formel

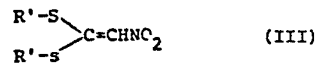


hvor R betyder hydrogen eller lavere alkyl, X betyder halogen, lavere alkyl, lavere alkoxy, lavere alkylthio, lavere alkylsulfanyl, lavere alkylsulfonyl, lavere alkenyl, lavere alkynyl, aryl, aryloxy, der eventuelt kan være substitueret med et halogenatom, arylthio, der eventuelt kan være substitueret med et halogenatom, eller aralkyl,  $l$  betyder 1, 2, 3 eller 4,  $m$  betyder 2, 3 eller 4, og  $n$  betyder 0, 1, 2 eller 3, eller salte deraf, kan fremstilles ved, at en forbindelse med den almene formel

1678-85



omsættes med en forbindelse med den almene formel

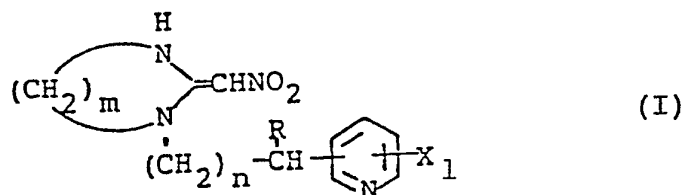


hvor hver af grupperne R' betyder lavere alkyl eller benzyl, eller begge grupperne R' tilsammen betyder lavere alkyl med mindst to carbonatomer og kan danne en ring med de nabostillede svovlatomer.

Forbindelserne (I) er anvendelige som insecticider.

Den foreliggende opfindelse angår et hidtil ukendt 1-pyridylalkylsubstitueret imidazolidinyl-2- eller hexahydro-pyrimidinyl-2-nitromethylenderivat og salte deraf, fremgangsmåde til dets fremstilling, insekticider indeholdende det, en fremgangsmåde til bekæmpelse af insekter under anvendelse af det, dets anvendelse til insektbekæmpelse, samt en fremgangsmåde til fremstilling af insekticide midler indeholdende det.

Det her omhandlede nitromethylenderivat er ejendommeligt ved, at det har den almene formel



hvor R betyder hydrogen eller lavere alkyl, X betyder halogen, lavere alkyl, lavere alkoxy, lavere alkylthio, aryloxy eller arylthio, l betyder 1, 2, 3 eller 4, m betyder 2 eller 3, og n betyder 0, 1, 2 eller 3.

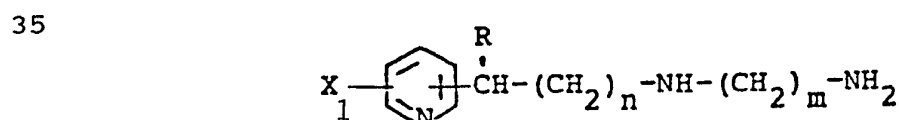
I ovenstående definitioner af alkyl, alkoxy og alkylthio står "lavere" i hvert enkelt tilfælde for 1-6 carbonatomer. Også i det følgende indebærer "lavere" højst 6 carbonatomer.

Det skal anføres, at substituenterne X i de tilfælde, hvor  $l > 1$ , er ens eller forskellige.

Nitromethylenderivaterne med formlen (I) ifølge den foreliggende opfindelse kan fremstilles ved en fremgangsmåde (nedenstående fremgangsmåde a), der er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 3 angivne.

Fremgangsmåde a:

Fremgangsmåden til fremstilling af nitromethylenderivaterne med den almene formel (I) består i omsætning af en forbindelse med den almene formel



hvor R, X, l, m og n har de ovenfor anførte betydninger, med en forbindelse med den almene formel



10 hvor hver af grupperne R' betyder lavere alkyl eller benzyl, eller begge grupperne R' tilsammen betyder lavere alkylen med mindst 2 carbonatomer, som danner en ring med de nabo-stillede svovlatomer.

Om ønsket omdannes en således fremstillet forbindelse 15 derefter til et salt deraf.

Den foreliggende opfindelse angår desuden et insek-  
 ticid, som er ejendommeligt ved, at det som aktivt stof in-  
 deholder mindst ét nitromethylenderivat med den almene formel  
 (I). Det her omhandlede insekticid kan fremstilles ved en  
 20 fremgangsmåde, som er ejendommelig ved det i den kendeteg-  
 nende del af krav 7 angivne.

Endelig angår opfindelsen anvendelsen af nitromethy-  
 lenderivater med den almene formel (I) til bekæmpelse af  
 insekter, samt en fremgangsmåde til bekæmpelse af insekter,  
 25 der er ejendommelig ved det i krav 5's kendetegnende del  
 angivne.

Ved fremstillingen af de her omhandlede nitromethy-  
 lenderivater med den almene formel (I) ifølge den forelig-  
 gende opfindelse er forbindelserne med den almene formel  
 30 (II), der er mellemprodukter, hidtil ukendte forbindelser,  
 som er genstand for krav i en ved deling fremkommet ansøgning  
 (ans. nr. 1988/91).

De hidtil ukendte forbindelser med den almene formel  
 (II) kan fremstilles ved nedenstående fremgangsmåde b, der  
 35 også er genstand for krav i ovennævnte delansøgning.

#### Fremgangsmåde b

Fremgangsmåden til fremstilling af forbindelserne

med den almene formel (II) består i omsætning af en forbindelse med den almene formel



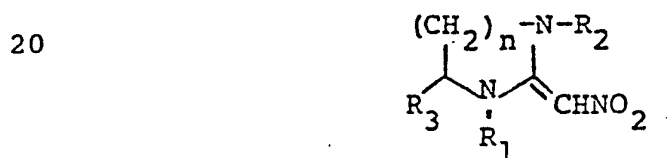
hvor R, X, l og n har de ovenfor anførte betydninger, og Y betyder halogen eller gruppen  $-\text{OSO}_2\text{R}''$ , hvor R'' betyder lavere alkyl eller aryl, med en forbindelse med den almene formel



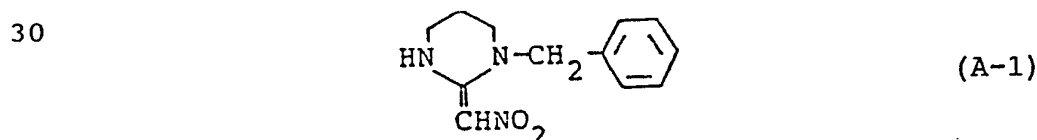
hvor m har den ovenfor anførte betydning.

Forbindelserne med den almene formel (IV) er enten kendte eller kan fremstilles ved kendte fremstillingsmetoder.

Ifølge DE offentliggørelsesskrift nr. 2.514.402 er det kendt, at 2-nitromethylenimidazolinderivater og 2-nitromethylenhexahydropyrimidinderivater med den almene formel

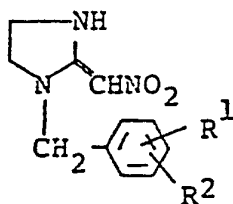


udviser insekticid aktivitet. Den ovenfor anførte almene formel omfatter tilfælde, hvor n betyder 2, R<sub>1</sub> betyder phenyl-(C<sub>1-2</sub>)-alkyl, og R<sub>2</sub> er lig med R<sub>3</sub> og betyder hydrogen, og i DE offentliggørelsesskrift nr. 2.513.402 er beskrevet en forbindelse med formlen



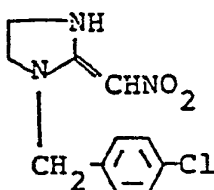
I DE offentliggørelsesskrift nr. 2.732.660 er det omtalt, at 1-substituerede benzyl-2-nitromethylenimidazolinderivater med den almene formel

5



10 har insekticid virkning. Sidstnævnte DE offentliggørelses-  
skrift beskriver en forbindelse med formlen

15



(B-1)

20 Det har vist sig, at forbindelserne ifølge den fore-  
liggende opfindelse ved samme eller lavere dosering har en  
kraftigere insekticid virkning end de i de ovenfor anførte  
DE offentliggørelsesskrifter beskrevne forbindelser (A-1)  
og (B-1), der kommer forbindelserne ifølge den foreliggende  
opfindelse nærmest. Denne kraftigere virkning er nærmere  
belyst i nedenstående tabeller III, IV og V.

25 Det har også vist sig, at forbindelserne ifølge den  
foreliggende opfindelse udviser en udpræget bekæmpelsesvirk-  
ning over for skadelige insekter, der har udviklet resistens  
over for insekticider af organophosphattypen og carbamattypen  
på grund af en langvarig anvendelse af sidstnævnte, især  
over for sugende insekter, såsom typisk eksemplificeret ved  
insekter af ordenen Hemiptera, såsom bladlus, lygtebærere  
30 og cikader.

De aktive forbindelser ifølge den foreliggende opfin-  
delse udviser en bekæmpelsesvirkning over for skadelige  
insekter, uden at der optræder nogen phytotoksicitet over  
for kulturplanter. Yderligere kan forbindelserne ifølge den  
foreliggende opfindelse anvendes til bekæmpelse og udryddelse  
35 af et bredt udsnit af skadelige organismer, derunder sugende

insekter, gnavende insekter og andre planteparasitter, skadelige organismer på oplagret korn og sundhedsfarlige skadelige organismer.

Eksempler på sådanne skadelige organismer er anført  
5 i det følgende:

Insekter fra ordenen Coleoptera

Callosobruchus chinensis,  
Sitophilus zeamais,  
10 Tribolium castaneum,  
Epilachna vigintioctomaculata,  
Agriotes fuscicollis,  
Anomala rufocuprea,  
Leptinotarsa decemlineata,  
15 Biabrotica spp.,  
Monochamus alternatus,  
Lissorhoptus oryzophilus og  
Lyctus brunneus,

Insekter fra ordenen Lepidoptera

20 Lymantria dispar,  
Malacosoma neustria,  
Pieris rapae,  
Spodoptera litura,  
Mamestra brassicae,  
25 Chilo suppressalis,  
Pyrausta nubilalis,  
Ephestia cautella,  
Adoxophyes orana,  
Carpocapsa pomonella,  
30 Agrotis fucosa,  
Galleria mellonella  
Plutella maculipennis og  
Phyllocnistis citrella.

Insekter fra ordenen Hemiptera

35 Nephrotettix cincticeps,  
Nilaparvata lugens,

0  
 Pseudococcus comstocki,  
 Unaspis yanonensis,  
 Myzus persicae,  
 Aphis pomi,  
 5 Aphis gossypii,  
 Rhopalosiphum pseudobrassicas,  
 Stephanitis nashi,  
 Nazara spp.,  
 Cimex lectularius,  
 10 Trialeurodes vaporariorum og  
 Psylla spp..

Insekter fra ordenen Orthoptera

Blatella germanica,  
 Periplaneta americana,  
 15 Gryllotalpa africana og  
 Locusta migratoria migratoriodes.

Insekter fra ordenen Isoptera

Deucotermes speratus og  
 Coptotermes formosanus.

20 Insekter fra ordenen Diptera

Musca domestica,  
 Aedes aegypti,  
 Hylemia platura,  
 Culex pipiens,  
 25 Anopheles sinensis og  
 Culex tritaeniorhynchus.

Inden for det veterinærmedicinske område er de her  
 omhandlede forbindelser virksomme over for forskellige  
 skadelige dyreparasitter (endo- og ectoparasitter), såsom  
 30 insekter og orme. Eksempler på sådanne dyreparasitter er  
 anført i det følgende:

Insekter

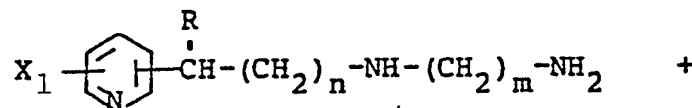
Gastrophilus spp.,  
 Stomoxys spp.,  
 35 Trichodectes spp.,

Rhodnius spp. og  
Ctenocephalidex canis.

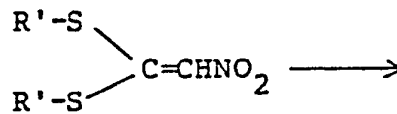
Stoffer, der udviser en pesticid aktivitet over for alle disse skadelige organismer, betegnes i den foreliggende ansøgning lejlighedsvis blot som "insekticider".

Nitromethylenderivatene med den almene formel (I) ifølge den foreliggende opfindelse fremstilles på enkel måde ved fremgangsmåde a) som illustreret nedenfor.

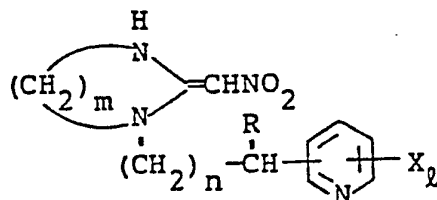
10 Fremgangsmåde a):



(II)



(III)



(I)

I formlerne har R, X, l, m, n og R' de ovenfor anførte betydninger.

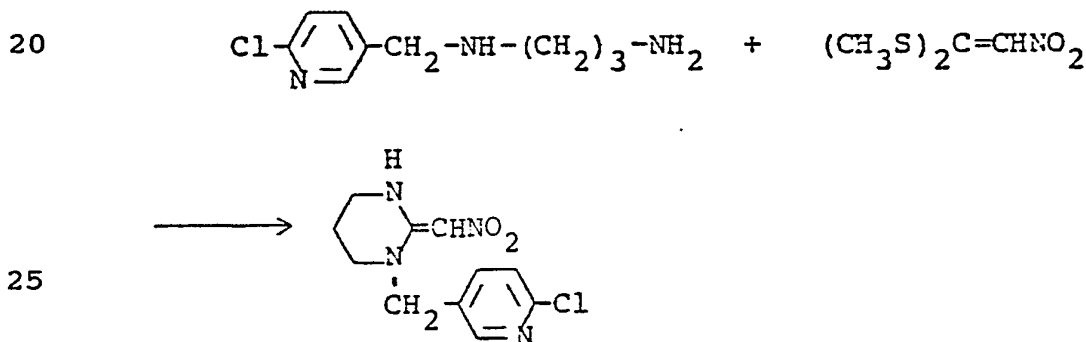
I det ovenfor anførte reaktionsskema betyder R som lavere alkyl f.eks. methyl, ethyl, propyl, isopropyl eller n-, iso-, sek.- eller tert.-butyl.

X betyder halogen, lavere alkyl, lavere alkoxy eller lavere alkylthio med fortrinsvis 1-6 carbonatomer, aryloxy eller arylthio med fortrinsvis 6-12 ringcarbonatomer. Speci-

elle eksempler på halogenatomet er fluor, chlor, brom og  
 iod. Specielle eksempler på lavere alkylgrupper er de samme  
 som eksempelvis anført ovenfor. Specielle eksempler på lavere  
 alkoxygrupper og lavere alkylthiogruupper er sådanne, der  
 5 indeholder de samme lavere alkylgrupper som eksempelvis  
 anført ovenfor. Specielle eksempler på aryloxygrupper og  
 arylthiogruupper er sådanne, som indeholder phenol eller  $\alpha$ -  
 (eller  $\beta$ )-naphthyl som arylgrupper.

R' betyder lavere alkyl med fortrinsvis 1-6 carbonato-  
 10 mer eller benzyl, eller begge grupperne R' betyder tilsammen  
 lavere alkylen med mindst to carbonatomer. Specielle ek-  
 sempler på den lavere alkylgruppe er de samme som eksempelvis  
 anført for R ovenfor. Når de to grupper R' sammen betyder  
 en lavere alkylengruppe med mindst 2 carbonatomer og sammen  
 15 med de nabostillede svovlatomer danner en ring, er ethylen  
 et eksempel på en sådan alkylengruppe.

Fremgangsmåde a er illustreret specifikt ved følgende,  
 typiske eksempel:



Fremgangsmåde a til fremstilling af forbindelserne  
 med formel (I) kan hensigtsmæssigt gennemføres i et opløs-  
 30 ningsmiddel eller fortyndingsmiddel. Til dette formål kan  
 der anvendes samtlige, indifferente opløsningsmidler eller  
 fortyndingsmidler.

Eksempler på sådanne opløsningsmidler eller fortynd-  
 35 dingsmidler er vand, aliphatiske, alicycliske og aromatiske  
 carbonhydrider (som eventuelt kan være chlorerede), såsom

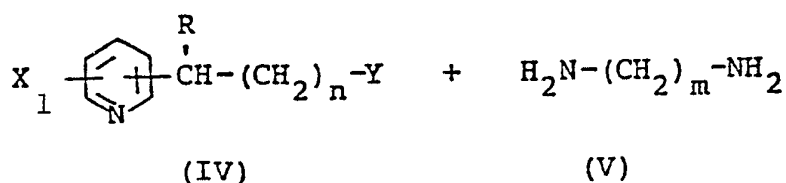
hexan, cyclohexan, petroleumsether, ligroin, benzen, toluen, xylen, methylenchlorid, chloroform, carbontetrachlorid, ethylenchlorid, trichlorethylen og chlorbenzen, ethere, såsom diethylether, methylethylether, diisopropylether, dibutyl-  
 5 ether, propylenoxid, dioxan og tetrahydrofuran, ketoner, såsom acetone, methylethylketon, methylisopropylketon og methylisobutylketon, nitriler, såsom acetonitril, propionitril og acrylonitril, alkoholer, såsom methanol, ethanol, isopropanol, butanol og ethylenglycol, estere, såsom  
 10 ethylacetat og amylacetat, syreamider, såsom dimethylformamid og trimethylacetamid, sulfoner og sulfoxider, såsom dimethylsulfoxid og sulfolan, samt baser, såsom pyridin.

Fremgangsmåde a kan gennemføres inden for et bredt temperaturområde. Fremgangsmåden gennemføres almindeligvis  
 15 ved en temperatur mellem  $-20^{\circ}\text{C}$  og blandingens kogepunkt, fortrinsvis ved en temperatur mellem  $0^{\circ}\text{C}$  og  $100^{\circ}\text{C}$ . Reaktionen gennemføres hensigtsmæssigt under normalt atmosfæretryk, dog er det også muligt at arbejde ved forhøjet eller formindsket tryk.

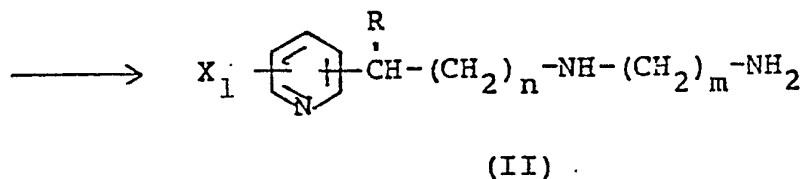
20 Forbindelserne med den almene formel (II) ifølge den foreliggende opfindelse fremstilles ved hjælp af følgende fremgangsmåde b.

Fremgangsmåde b:

25



30

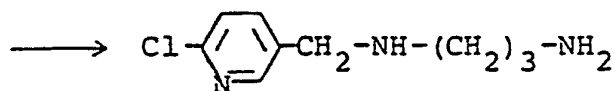


35 I formlerne har R, X, l, m, n og Y de ovenfor anførte betydninger.

I det ovenfor anførte reaktionsskema har R, X, l, m og n de samme betydninger som anført ovenfor for fremgangsmåde a. Y betyder et halogenatom, såsom fluor, chlor, brom og iod, eller gruppen  $-\text{OSO}_2\text{R}''$ , hvor R'' betyder det samme lavere alkyl som eksempelvis angivet for fremgangsmåden ovenfor, eller betyder en arylgruppe, såsom phenyl eller p-tolyl.

Fremgangsmåde b er illustreret specifikt ved følgende, typiske eksempel:

10



15

Fremgangsmåde b kan gennemføres under anvendelse af det samme opløsningsmiddel eller fortyndingsmiddel som eksempelvis anført ovenfor for fremgangsmåde a.

Den ovenfor anførte reaktion kan gennemføres i nærværelse af et syrebindende middel. Eksempler på syrebindende middel er hydroxider, carbonater, hydrogencarbonater og alkoholater af alkalimetaller samt tertiære aminer, såsom triethylamin, diethylanilin og pyridin, som anvendes i almindelighed.

25

Fremgangsmåde b kan som det er tilfældet ved fremgangsmåde a gennemføres inden for et bredt temperaturområde. Reaktionen gennemføres hensigtsmæssigt under normalt atmosfæretryk, men det er dog også muligt at arbejde ved forhøjet eller formindsket tryk.

30

Forbindelserne ifølge opfindelsen kan foreligge i form af deres salte. Saltene kan f.eks. være uorganiske salte, sulfonater, organiske syresalte og metalsalte. Til specielle eksempler på forbindelser ifølge den foreliggende opfindelse i saltform hører

35

1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-nitromethyltetrahydropyrimidin-hydrochlorid,

- 0 1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-nitromethylentetrahydropyri-  
midin-p-toluensulfonat,  
1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-nitromethylenimidazolidin-hy-  
drochlorid samt  
5 1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-nitromethylenimidazolidin-  
-kobber (II)-acetat,  
1-(2-brom-5-pyridylmethyl)-2-nitromethylentetrahydropyri-  
midin-hydrochlorid,  
1-(2-methoxy-5-pyridylmethyl)-2-nitromethylenimidazolidin-  
10 -hydrochlorid,  
1-(2-fluor-5-pyridylmethyl)-2-nitromethylenimidazolidin-p-  
-toluensulfonat,  
1-(2-brom-5-pyridylmethyl)-2-nitromethylentetrahydropyri-  
midin-kobber (II)-acetat,  
15 1-(3-brom-5-pyridylmethyl)-2-nitromethylenimidazolidin-suc-  
cinat.

Forbindelserne ifølge den foreliggende opfindelse kan anvendes som insekticider umiddelbart efter fortynding med vand eller i form af forskellige formuleringer, såsom fremstillet under anvendelse af landbrugsmæssigt acceptable hjælpestoffer, der anvendes alment ved den praktiske fremstilling af agrokemikalier. Ved den praktiske anvendelse anvendes disse forskellige formuleringer enten umiddelbart eller efter fortynding med vand til den ønskede koncentration.  
25

Til de heri omtalte landbrugsmæssigt acceptable hjælpestoffer hører f.eks. fortyndingsmidler (opløsningsmidler, strækkemidler og bærere), overfladeaktive midler (opløsningsformidlere, emulgatorer, dispergeringsmidler og fugtemidler), stabilisatorer, hæftemidler, aerosol-drivmidler og synergistiske midler.  
30

Eksempler på opløsningsmidler er vand og organiske opløsningsmidler, såsom carbonhydrider (f.eks. n-hexan, petroleumsether, jordoliefraktioner (såsom paraffinvoks, petroleum, lette olier, middelsvære olier og svære olier),  
35 benzen, toluen og xylene), halogenerede carbonhydrider (f.eks.

0

methylenchlorid, carbontetrachlorid, ethylenchlorid, ethylen-  
dibromid, chlorbenzen og chloroform), alkoholer (f.eks. me-  
thanol, ethanol, propanol og ethylenglycol), ethere (f.eks.  
diethylether, ethylenoxid og dioxan), alkoholethere (f.eks.  
5 ethylenglycolmonomethylether), ketoner (f.eks. acetone og  
isophoron), estere (f.eks. ethylacetat og amylacetat), ami-  
der (f.eks. dimethylformamid og dimethylacetamid) og sulf-  
oxider (f.eks. dimethylsulfoxid).

Eksempler på strækkemidler eller bærere er uorgani-  
ske pulvere, f.eks. læsket kalk, magnesiumkalk, gips, cal-  
ciumcarbonat, siliciumdioxid, perlit, pimpsten, calcit, dia-  
tomé-jord, amorft siliciumdioxid, aluminiumoxid, zeolither  
og lermineraller (f.eks. pyrophyllit, talkum, montmorillo-  
nit, beidellit, vermiculit, kaolinit og glimmer), vegeta-  
15 bilske pulvere, såsom kornpulver, stivelsesarter, forarbej-  
dede stivelsesarter, sukker, glucose og pulveriserede stæng-  
ler af planter, samt pulvere ud fra syntetiske harpikser,  
såsom phenolharpikser, urinstofharpikser og vinylchlorid-  
harpikser.

20

Eksempler på overfladeaktive midler er anioniske over-  
fladeaktive midler, såsom alkylsulfonsyreestere (f.eks. na-  
triumlaurylsulfat), arylsulfonsyrer (f.eks. alkylarylsulfon-  
syresalte og natriumalkylnaphthalensulfonater), ravsyresal-  
te og salte af svovlsyreestere af polyethylenglycolalkyl-  
25 arylethere, kationiske overfladeaktive midler, såsom alkyl-  
aminer (f.eks. laurylamin, stearyltrimethylammoniumchlorid  
og alkyldimethylbenzylammoniumchlorider) samt polyoxyethy-  
lenalkylaminer, ikke-ioniske overfladeaktive midler, såsom  
polyoxyethylenglycolethere (f.eks. polyoxyethylenalkylaryl-  
30 ethere og deres kondensationsprodukter), polyoxyethylen-  
glycolestere (f.eks. polyoxyethylenfedtsyreestere) og este-  
re af polyvalente alkoholer (f.eks. polyoxyethylensorbitan-  
monolaurat) samt amphotere overfladeaktive midler.

35

Eksempler på andre hjælpestoffer er stabilisatorer,  
hæftemidler (f.eks. landbrugssåber, caseinkalk, natriumal-  
ginat, polyvinylalkohol, hæftemidler af vinylacetattypen

og acrylhæftemidler), aerosol-drivmidler (f.eks. trichlorfluormethan, dichlorfluormethan, 1,2,2-trichlor-1,1,2-trifluoethan, chlorbenzen, fortættet naturgas (LNG) og lavere ethere), forbrændingsstyrende midler til rygmidler (f.eks. 5 nitriter, zinkpulvere og dicyandiamid), oxygenafgivende midler (f.eks. chlorater), virkningsforlængende midler, dispersionsstabilisatorer (f.eks. casein, tragant, carboxymethylcellulose (CMC) og polyvinylalkohol (PVA)) samt synergistiske midler.

10 Forbindelserne ifølge den foreliggende opfindelse kan formuleres til forskellige præparater ved hjælp af de alment på agrokemikalieområdet anvendte metoder. Illustrationer på sådanne anvendelsesformer er emulgerbare koncentrat, oliepræparater, fugtelige pulvere, opløselige pulver, suspensioner, 15 puddere, granulater, pulverformige præparater, rygmidler, tabletter, aerosoler, pastaer og kapsler.

Insekticiderne ifølge den foreliggende opfindelse kan indeholde 0,1 til 95 vægt%, fortrinsvis 0,5 til 90 vægt%, af det ovenfor nævnte aktive stof.

20 Til en praktisk anvendelse andrager den egnede mængde aktiv forbindelse i de ovenfor nævnte forskellige formuleringer og brugsfærdige præparater almindeligvis 0,001 til 20 vægt%, fortrinsvis 0,005 til 10 vægt%.

Indholdet af aktivt stof kan varieres på egnet måde afhængig af formuleringens art, fremgangsmåden, formålet, tid 25 og sted for dens anvendelse samt de forekommende skadelige insekters tilstand.

Om nødvendigt kan forbindelserne ifølge den foreliggende opfindelse yderligere anvendes i kombination med andre 30 agrokemikalier, f.eks. med andre insekticider, fungicider, andre mitocider, andre nematocider, anti-virusmidler, herbicider, plantevækstregulatorer og lokkemidler (f.eks. organophosphatforbindelser, carbamatforbindelser, dithio(eller thiol)carbamaterforbindelser, organochlorforbindelser, 35 dinitroforbindelser, organiske svovl- eller metalorganiske forbindelser, antibiotika, substituerede diphenyletherfor-

bindelser, urinstofforbindelser og triazinforbindelser) og/eller gødningsstoffer.

De ovenfor anførte forskellige midler og brugsfærdige præparater, der indeholder det her omhandlede aktive stof, kan anvendes på forskellig måde, såsom alment ved udbringning af agrokemikalier, f.eks. ved sprøjtning (stækning af væsker, tågedannelse, forstøvning, pudring, udstrøning af granulat, vandoverfladebehandling eller udhældning), rygning, jordbehandling (sammenblanding med jorden, sprøjtning, dampbehandling eller udhældning), overfladeanvendelse (f.eks. belægning, udbringning i form af bånd, pulverbelægning eller overdækning), neddykning samt ved udlægning af lokkemad. Forbindelserne kan også udbringes ved hjælp af den såkaldte ultra-low-volume-sprøjtemetode. Ifølge denne fremgangsmåde kan det aktive stof endog indarbejdes i en koncentration på 100%.

Anvendelsesmængden pr. arealenhed andrager f.eks. 0,03 til 10 kg/ha, fortrinsvis 0,3 til 6 kg/ha. I særligt alvorlige tilfælde kan eller skal anvendelsesmængderne endog ligge uden for det anførte område.

Ifølge den foreliggende opfindelse er der tilvejebragt et insekticid, som er ejendommeligt ved, at det som aktivt stof indeholder mindst ét nitromethylenderivat med den almene formel (I) eller salte deraf, samt en fremgangsmåde til fremstilling af insekticide midler, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at nitromethylenderivater med den almene formel (I) blandes med strækkemidler (et opløsningsmiddel og/eller et fortyndingsmiddel og/eller et bærestof) og/eller overfladeaktive midler. Såfremt det er nødvendigt, kan der yderligere medtages f.eks. en stabilisator, et hæftemiddel eller et synergistisk middel.

Ifølge den foreliggende opfindelse tilvejebringes der desuden en fremgangsmåde til bekæmpelse af insekter, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at skadelige insekter eller deres omgivelser (det sted, hvor de forekommer) behandles med nitromethylenderivater med den almene

formel (I).

Endelig angår opfindelsen anvendelsen af nitromethylenderivater med den almene formel (I) til bekæmpelse af insekter.

5 Den foreliggende opfindelse bliver belyst nærmere ved de følgende eksempler.

10

15

20

25

30

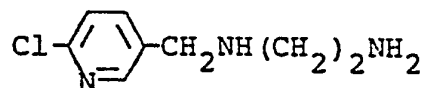
35

0

Eksempel 1

16,2 g 2-chlor-5-pyridylmethylchlorid i form af en opløsning i 30 ml acetonitril sættes i løbet af 1 time ved stuetemperatur dråbevis til en opløsning af 18 g ethylendi-  
 5 amin i 100 ml acetonitril. Reaktionsblandingen omrøres i 1 time ved stuetemperatur og derpå i 2 timer ved 40°C. Efter omrøringen afdampes acetonitrilet under formindsket tryk. Remanensen tilsættes ether, og de uopløselige salte skilles fra ved filtrering. Derpå afdampes etheren og den  
 10 overskydende ethylendiamin under formindsket tryk, hvorved der fås 16 g N-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-ethylendiamin med den nedenfor anførte formel som farveløs olie,  $n_D^{20} = 1,5627$ .

15

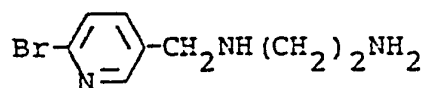


(Forbindelse nr. II-95)

Eksempel 2

20 25 g 2-brom-5-pyridylmethylbromid i form af en opløsning i acetonitril sættes dråbevis ved 0°C til en opløsning af 30 g ethylendiamin i 80 ml acetonitril. Efter at reaktionsblandingen er omrørt i nogen tid ved stuetemperatur, skilles de dannede uopløselige salte fra ved fil-  
 25 trering, og filtratet koncentrerer på et vandbad ved 40°C, hvorved der fås 22 g N-(2-brom-5-pyridylmethyl)-ethylendiamin,  $n_D^{26} = 1,5586$ .

30



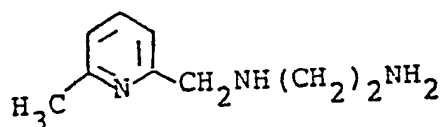
(Forbindelse nr. II-30)

Eksempel 3

35 12,1 g 6-methylpicolinaldehyd sættes til en opløsning af 24 g ethylendiamin i 200 ml vandfrit dioxan. Blan-

0  
 5  
 10  
 15

dingen omrøres i 3 timer ved stuetemperatur. Efter omrørin-  
 gen opvarmes blandingen, og blandingen (120 ml) af dioxan  
 og fremkommet vand afdestilleres til komplettering af om-  
 sætningen til en Schiff'sk base. Beholderindholdet afkøles  
 til stuetemperatur, og der tilsættes 7,6 g natriumborhydrid  
 i små portioner. Efter tilsætningen omrøres blandingen i  
 8 timer ved stuetemperatur. Efter afdestilleringen af de  
 flygtige bestanddele fra blandingen under formindsket tryk  
 tilsættes remanensen isvand, og produktet ekstraheres med  
 chloroform. Ekstrakten inddampes, hvorved der fås 8,3 g N-  
 -(2-methyl-6-pyridylmethyl)-ethylendiamin, kp.: 127-129°C/13,3 Pa.

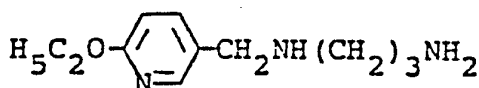


(Forbindelse nr. II-19)

#### Eksempel 4

20  
 25  
 30

9,6 g 2-ethoxy-5-pyridylmethylchlorid-hydrochlorid i  
 form af en vandig opløsning sættes dråbevis ved 0°C til  
 5°C til en blandet opløsning af 11,1 g trimethylendiamin  
 og 22 g 20%'s vandig opløsning af natriumhydroxid. Efter  
 at reaktionsblandingen er omrørt i nogen tid ved stuetem-  
 peratur, afdestilleres vand og overskydende trimethy-  
 lendiamin under formindsket tryk fra indholdet i beholde-  
 ren, og efter frafiltrering af de fremkomne uorganiske  
 salte, destilleres det fremkomne, viskose, olieagtige stof  
 under formindsket tryk, hvorved der fås 6,3 g N-(2-ethoxy-  
 5-pyridylmethyl)-trimethylendiamin, kp.: 134-135°C/10,6 Pa.



(Forbindelse nr. II-52)



0

Eksempel 5

Nedenstående tabel I viser de på samme måde som anført i eksemplerne 1, 2 eller 4 fremstillede forbindelser med den almene formel (II).

5

Tabel I

Forbindelse nr.	m	n	R	Posi- tion af subst. på pyridin	X <sub>e</sub>	Fysiske konstanter
II - 1	2	0	H	2-	5-CH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,5397
II - 2	3	0	H	2-	5-CH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,5348
II - 20	3	0	H	5-	2-CH <sub>3</sub>	kp. 134-135°C/13,3 Pa
II - 24	2	0	H	3-	2-Cl	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1,5575
II - 31	3	0	H	5-	2-Br	n <sub>D</sub> <sup>26</sup> 1,5581
II - 33	2	0	H	5-	2-F	kp. 118-120°C/13,3 Pa
II - 34	3	0	H	5-	2-F	kp. 120-122°C/13,3 Pa
II - 51	2	0	H	5-	2-OCH <sub>3</sub>	kp. 142-144°C/13,3 Pa
II - 54	2	0	H	5-	2-O- 	n <sub>D</sub> <sup>27</sup> 1,5845
II - 55	3	0	H	5-	2-O- 	n <sub>D</sub> <sup>27</sup> 1,5775
II - 58	2	0	H	5-	2-SCH <sub>3</sub>	kp. 130-131°C/9,0 Pa
II - 59	3	0	H	5-	2-SCH <sub>3</sub>	kp. 143-145°C/13,3 Pa
II - 97	3	0	H	5-	2-Cl	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> 1,5562

35

0

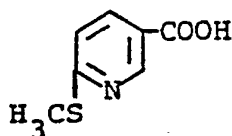
De følgende referenceeksempler belyser syntesen af forbindelserne med den almene formel (IV), der er mellemprodukter ved fremstillingen af de ovenfor nævnte forbindelser med den almene formel (II), og hvoraf en del er hidtil ukendte.

5

#### Referenceeksempel la

77 g 15%'s methylmercaptannatriumsalt sættes til 15,8 g 6-chlornicotinsyre opløst i 20%'s vandig opløsning af 22 g natriumhydroxid. Reaktionsblandingen omrøres i 10 timer ved 70°C til 80°C. Efter afkøling samles det efter neutralisationen fremkomne bundfald ved filtrering og omkrystalliseres fra chloroform, hvorpå der fås 15,3 g 6-methylthionicotinsyre, smp. 186-188°C.

15



#### Referenceeksempel lb

23,8 g thionylchlorid sættes til 15,3 g 6-methylthionicotinsyre (fra det ovenfor anførte referenceeksempel la). Reaktionsblandingen opvarmes efterhånden under omrøring og holdes derpå under tilbagesvaling, indtil hydrogenchloridudviklingen er bragt til ende. Der fås 6-methylthionicotinoylchlorid i støkiometrisk mængde ved afdestillation af det overskydende thionylchlorid under formindsket tryk. I ether opløst 6-methylthionicotinoylchlorid sættes dråbevis ved 0°C til 10°C til en 20%'s vandig opløsning af 6,5 g natriumborhydrid. Efter tilsætningen omrøres blandingen i 1 time, og etherlaget skilles fra og tørres. Etherlaget indampes under formindsket tryk, hvorved der fås 9,6 g 2-methylthiopyridin-5-methanol,  $n_D^{22} = 1,6084$ .

25

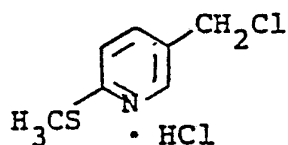
35

0

Referenceeksempel 1c

7,7 g thionylchlorid sættes til 7,8 g 2-methylthio-  
 pyridin-5-methanol (fra det ovenfor anførte referenceeksem-  
 pel 1b) i 30 ml chloroform ved stuetemperatur. Efter at der  
 5 er omrørt i nogen tid, afdestilleres de flygtige stoffer  
 under formindsket tryk, hvorved der i støkiometrisk mængde  
 fås 10,4 g 2-methylthio-5-chlormethylpyridinhydrochlorid,  
 smp. 127-130°C.

10

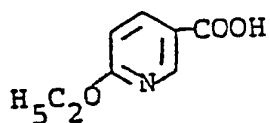


15

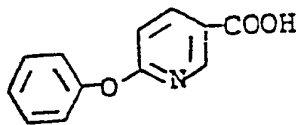
De på samme måde som i de ovenfor anførte reference-  
 eksempler 1a, 1b og 1c fremstillede forbindelser er eksempel-  
 vis anført i det følgende:

Fremgangsmåde ifølge referenceeksempel 1a:

20



(Smp. 187-190°C)



(Smp. 167-168°C)

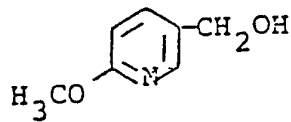
25

30

35

0

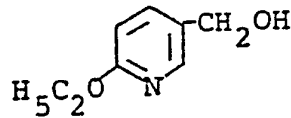
Fremgangsmåde ifølge referenceeksempel lb:



(syntetiseret ud fra 6-methoxynicotinsyre, en kendt forbindelse)

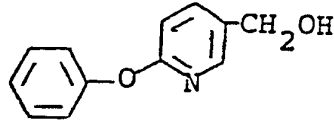
5

(Kp. 95-96°C/6,7 Pa)

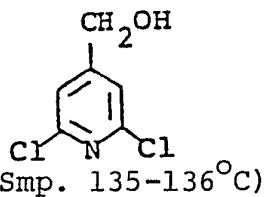


10

(kp. 97-98°C/5,3 Pa)



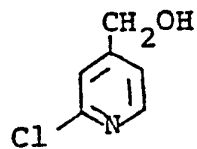
15

 $(n_D^{25} \quad 1,5960)$ 

(syntetiseret ud fra 2,6-dichlorisonicotinsyre, en kendt forbindelse)

20

(Smp. 135-136°C)

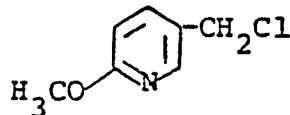


(syntetiseret ud fra 2-chlorisonicotinsyre, en kendt forbindelse)

(Smp. 64-66°C)

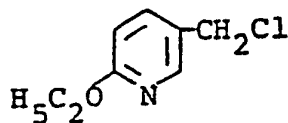
25

Fremgangsmåde ifølge referenceeksempel lc:



30

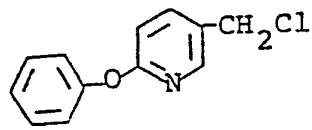
(kp. 98-99°C/667-800 Pa)



35

(Kp. 68-70°C/133 Pa)

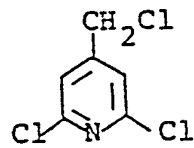
0



5

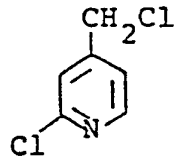
( $n_D^{27}$  1,6088)

10



(Smp. 52-53°C)

15



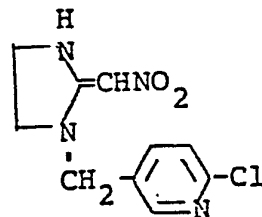
(Kp. 129-130°C/4 kPa)

### Eksempel 6

20

18,6 g N-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-ethylendiamin, 16,5 g 1-nitro-2,2-bis-(methylthio)-ethylen og 100 ml methanol blandes sammen ved stuetemperatur. Blandingen opvarmes lidt efter lidt under omrøring og omrøres yderligere ved 50°C, indtil methylmercaptanudviklingen er bragt til ende. Efter omsætningen afkøles reaktionsblandingen til stuetemperatur, og de fremkomne krystaller samles ved filtrering, hvorved der fås 19 g (1-(2-chlor-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-imidazolin med den i det følgende anførte formel i form af bleggule krystaller, smp. 165-166°C.

30



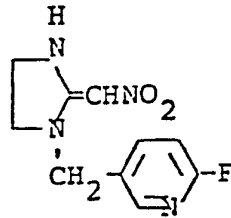
35

(Forbindelse nr. 95)

0

Eksempel 7

1,7 g N-(2-fluor-5-pyridylmethyl)-ethylendiamin,  
 1,7 g 1-nitro-2,2-bis-(methylthio)-ethylen og 10 ml ethanol  
 blandes sammen ved stuetemperatur. Blandingen opvarmes lidt  
 5 efter lidt under omrøring og holdes videre under tilbagesva-  
 ling, indtil methylmercaptanudviklingen er bragt til ende.  
 Efter afkøling til stuetemperatur isoleres de fremkomne kry-  
 staller ved filtrering, hvorpå de tørres, og der fås 1,7 g  
 lysegule krystaller af 1-(2-fluor-5-pyridylmethyl)-2-(nitro-  
 10 methylen)-imidazolin, smp. 139-142°C.



15

(Forbindelse nr. 1)

Eksempel 8

Nedenstående tabel II viser de på samme måde som i  
 20 eksemplerne 6 og 7 fremstillede forbindelser med den almene  
 formel (I).

25


30

35



0

Tabel II (fortsat)

Forbindelse nr.	m	n	R	Position af subst. på pyridin	X <sub>e</sub>	Fysiske konstanter
16	3	0	H	4-	2-Cl	Smp. 219-222°C
17	2	0	H	4-	2,6-Cl <sub>2</sub>	Smp. 258-260°C
18	2	0	H	2-	6-CH <sub>3</sub>	Smp. 191-194°C
19	3	0	H	2-	6-CH <sub>3</sub>	Smp. 202-204°C
20	2	0	H	2-	5-Cl	Smp. 145-147°C
21	3	0	H	2-	5-Cl	Smp. 161-162°C
22	2	0	H	5-	2-CH <sub>3</sub>	Smp. 120-124°C
23	3	0	H	5-	2-CH <sub>3</sub>	Smp. 138-140°C
24	2	0	H	5-	2-SCH <sub>3</sub>	Smp. 125-126°C
25	3	0	H	5-	2-SCH <sub>3</sub>	Smp. 137-139°C
26	2	0	H	4-	2-Cl	Smp. 228-230°C
29	2	0	H	5-	6-CH <sub>3</sub> 2-OCH <sub>3</sub>	Smp. 159-161°C
42	2	0	H	5-	2- 	Smp. 196-198°C
97	3	0	H	5-	2-Cl	Smp. 184-186°C
76	2	0	H	5	2,3-Cl <sub>2</sub>	Smp. 214-216°C
96	2	1	H	5-	2-Cl	Smp. 196-200°C
51	3	2	H	5-	2-Br	
48	2	0	CH <sub>3</sub>	5-	2-F	
49	2	0	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - -iso	5-	2-F	
50	2	1	H	5-	2-F	
55	3	0	H	5-	2,4-Cl <sub>2</sub>	
98	3	1	H	5-	2-Cl	
30	3	0	H	5-	2-OCH <sub>3</sub>	

0

Eksempel 9 (fugteligt pulver)

15 dele af forbindelsen nr. 95 ifølge opfindelsen, 80 dele af en blanding (1:5) pulverformig diatoméjerd og lerpulver, 2 dele natriumalkylbenzensulfonat og 3 dele natriumalkylnaphthalensulfonat/formaldehyd-kondensat pulveriseres og blandes til et fugteligt pulver. Dette fortyndes med vand og stænkes ud på de skadelige insekter og/eller deres omgivelser eller det sted, hvor de forekommer.

10

Eksempel 10 (emulgerbart koncentrat)

30 dele af forbindelse nr. 13 ifølge opfindelsen, 55 dele xylen, 8 dele polyoxyethylenalkylphenylether og 7 dele calciumalkylbenzensulfonat blandes indbyrdes under omrøring, hvorved der fås et emulgerbart koncentrat. Dette fortyndes med vand og stænkes ud på skadelige insekter og/eller deres omgivelser eller det sted, hvor de forekommer.

15

Eksempel 11 (pudder)

2 dele af forbindelse nr. 5 ifølge opfindelsen og 98 dele lerpulver pulveriseres og blandes, hvorved der fås et pudder. Dette strøes ud over de skadelige insekter og/eller deres omgivelser eller det sted, hvor de optræder.

20

Eksempel 12 (granulat)

25 dele vand sættes til en blanding af 10 dele af forbindelse nr. 14 ifølge opfindelsen, 30 dele bentonit (montmorillonit), 58 dele talkum og 2 dele ligninsulfonat, og blandingen æltes godt. Blandingens forarbejdes med en ekstruder-granulator til et granulat med en kornstørrelse på 0,43 til 2,0 mm (10-40 mesh), som derpå tørres ved 40°C til 50°C, hvorved der dannes et granulat. Granulatet strøes ud over skadelige insekter og/eller deres omgivelser eller det sted, hvor de optræder.

30

35

0

Eksempel 13 (granulat)

En rotationsblander fyldes med 95 dele lermineralpartikler med en partikelstørrelsesfordeling på mellem 0,2 og 2 mm, og under blanderens rotation sprøjtes der 5 dele af forbindelse nr. 51 ifølge opfindelsen ud over partiklerne til opnåelse af en jævn befugtning af disse. Den fugtige blanding tørres ved 40°C til 50°C, hvorved der dannes et granulat. Granulatet strøes ud over skadelige insekter og/eller deres omgivelser eller det sted, hvor de optræder.

10

Eksempel 14 (oliepræparat)

0,5 dele forbindelse nr. 1 ifølge opfindelsen og 99,5 dele petroleum blandes sammen under omrøring, hvorved der dannes et oliepræparat. Dette stænkes ud over skadelige insekter og/eller deres omgivelser eller det sted, hvor de optræder.

15

Eksempel 15 (biologisk test)

Test med over for organophosphormiddel resistente *Nephotettix cincticeps*:

20

Fremstilling af forsøgspræparat:

Opløsningsmiddel: 3 vægtdele xylen

Emulgator: 1 vægtdel polyoxyethylenalkylphenylether.

Til fremstilling af et hensigtsmæssigt præparat blandes 1 vægtdel af den aktive forbindelse med den ovenfor anførte mængde opløsningsmiddel, som indeholder den ovenfor anførte mængde emulgator. Blandingen fortyndes med vand til én på forhånd fastsat koncentration.

25

Forsøgsmetode:

Risplanter med en højde på ca. 10 cm, der hver især er plantet i pletter med en diameter på 12 cm, stænkes med 10 ml pr. plette med de med vand fortyndede opløsninger af hver af de virksomme forbindelser, der er fremstillet som anført ovenfor, idet opløsningerne udviser en på forhånd bestemt koncentration af aktivt stof. Det påsprøjtede kemi-

35

kalie får lov at tørre, og ned over risplanterne sættes en trådkurv med en diameter på 7 cm og en højde på 14 cm, under hvilken der er anbragt 30 udvoksede huneksemplarer af *Nephotettix cincticeps*, der er resistente over for organophosphor-  
5 midler. Potterne opbevares hver især i et rum med konstant temperatur, og 2 dage senere bestemmes antallet af døde insekter, og udryddelsesgraden beregnes.

Resultaterne er anført i nedenstående tabel III.

10

15

20

25

30

35

0

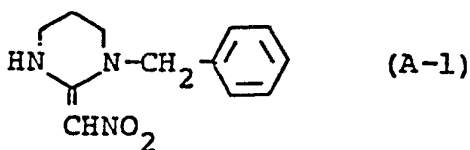
Tabel III

Forbindelse nr.	Koncentration af aktivt stof (ppm)	Udryddelsesgrad (%)	
5	1	8	100
	9	8	100
	13	8	100
	14	8	100
	22	8	100
10	24	8	100
	29	8	100
	95	8	100
	97	8	100
15	Sammenligning		
	A-1	40	65
	B-1	40	55

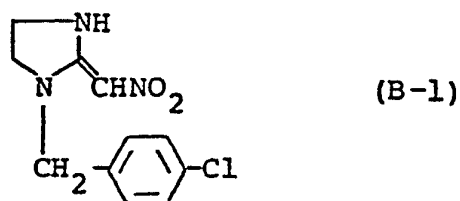
20 Note:

- 1) Forbindelsesnumrene er de samme som angivet ovenfor.
- 2) Sammenligningsforbindelserne A-1 og B-1 er de tilsvarende, ovenfor beskrevne forbindelser med de nedenfor anførte formler:

25



30



35

Foruden de i eksempel 15 eksempelvis nævnte forbindelser viser f.eks. forbindelserne nr. 48, 49, 50, 51, 55, 96 og 98 ligeledes udmærkede insekticide virkninger ved det samme forsøg som i eksempel 15.

5

Eksempel 16 (biologisk test)

Forsøg med lygtebærere

Forsøgsmetode:

En som i eksempel 15 fremstillet vandig fortynding med på forhånd fastlagt koncentration af den aktive forbindelse stænkes i en mængde på 10 ml pr. potte ud på risplanter med en højde på ca. 10 cm, der er dyrket i potter med en diameter på 12 cm. Det påsprøjtede kemikalie får lov at tørre, og over risplanterne sættes der en trådkurv med en diameter på 7 cm og en højde på 14 cm. Under trådkurven anbringes der 30 udvoksede huneksemplarer af *Nilaparvata lugens* Stal, en stamme, der viser resistens over for organophosphormidler. Potterne opbevares i et rum med konstant temperatur, og 2 dage senere bestemmes antallet af døde insekter. Derefter beregnes udryddelsesgraden.

15

På samme måde beregnes udryddelsesgraden ved angreb af *Sogatella furcifera* Horvath og organophosphorresistente *Laodelphax striatella*.

Resultaterne er anført i tabel IV.

25

30

35

0

Tabel IV

	Forbindelse nr.	Koncentration af aktivt stof (ppm)	Udryddelsesgrad (%)		
			N. lugens	L. stria tellus	S. fur- cifera
5	1	40	100	100	100
	7	40	100	100	100
	9	40	100	100	100
10	13	40	100	100	100
	14	40	100	100	100
	29	40	100	100	100
	50	40	100	100	100
	95	40	100	100	100
15	97	40	100	100	100
Sammenligning					
	A-1	40	50	40	40
	B-1	40	30	30	30

20

Note:

- 1) Forbindelsesnumrene er de samme som anført ovenfor.
- 2) Sammenligningsforbindelserne A-1 og B-1 er de samme som anført i fodnoten til tabel III.

25

Eksempel 17 (biologisk test)

Forsøg med over for organophosphorkemikalier og carbamatkemikalier resistente *Myzodes persicae* (grønne ferskenbladlus).

Forsøgsmetode:

30 Opdrættede, grønne ferskenbladlus, der viser resistens over for organophosphorkemikalier og carbamatkemikalier, anbringes på stiklinger af æggeformede frugter (sorte aflange auberginer) med en højde på ca. 20 cm, der er dyrket i uglaserede potter med en diameter på 15 cm (ca. 200 bladlus pr. stikling). 1 dag efter anbringelsen sprøjtes planterne

35

i tilstrækkelig mængde ved hjælp af en sprøjtepistol med en som beskrevet i eksempel 15 fremstillet vandig fortynding af hver af de aktive forbindelser med en på forhånd fastlagt koncentration. Efter sprøjtningen får pletterne lov at henstå i et væksthuse ved 28°C. 24 timer efter sprøjtningen beregnes udryddelsesgraden. For hver forbindelse gennemføres forsøget som dobbeltbestemmelse.

Resultaterne er anført i nedenstående tabel V.

		<u>Tabel V</u>	
10	Forbindelse nr.	Koncentration af aktivt stof (ppm)	Udryddelsesgrad (%)
	1	200	100
15	9	200	100
	13	200	100
	14	200	100
	25	200	100
	30	200	100
20	95	200	100
	97	200	100
Sammenligning			
	A-1	1000	80
25		200	30
	B-1	1000	60
		200	10
	Estox	1000	100
30	(Handelsprodukt)	200	20

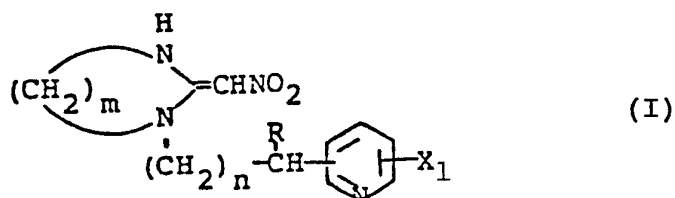
Note:

- 1) Forbindelsesnumrene og sammenligningsforbindelserne A-1 og B-1 er de samme som angivet ovenfor.
- 2) Estox: S-2-ethylsulfinyl-1-methylethyldimethylphosphorthiolat (45% 's emulgerbart koncentrat).

P a t e n t k r a v .

1. 1-Pyridylalkylsubstitueret imidazolidinyl-2- eller hexahydropyrimidinyl-2-nitromethylenderivat, k e n d e t e g n e t ved, at det har den almene formel

5



10

hvor R betyder hydrogen eller lavere alkyl, X betyder halogen, lavere alkyl, lavere alkoxy, lavere alkylthio, aryloxy eller arylthio, l betyder 1, 2, 3 eller 4, m betyder 2 eller 3, og n betyder 0, 1, 2 eller 3, og salte deraf.

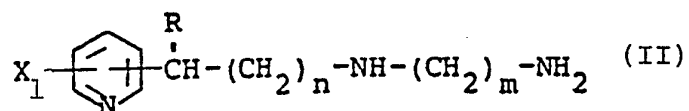
15

2. Nitromethylenderivat ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at X betyder chlor, fluor, brom, methyl, methoxy, methylthio eller phenoxy, og l betyder 1, og salte deraf.

20

3. Fremgangsmåde til fremstilling af nitromethylen-derivater med den almene formel (I) ifølge krav 1 eller et salt deraf, k e n d e t e g n e t ved, at en forbindelse med den almene formel

25



hvor R, X, l, m og n har de i krav 1 anførte betydninger, omsættes med en forbindelse med den almene formel

30

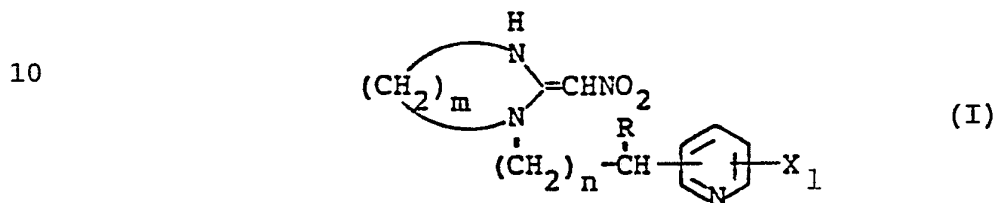


35

hvor hver af grupperne R' betyder lavere alkyl eller benzyl,

eller begge grupperne R' tilsammen betyder lavere alkylen med mindst 2 carbonatomer, som danner en ring med de nabostillede svovlatomer, hvorefter, om ønsket, en fremstillet forbindelse omdannes til et salt deraf.

- 5 4. Insekticid, k e n d e t e g n e t ved, at det som aktivt stof indeholder mindst ét nitromethylenderivat med den almene formel (I)



- 15 hvor R, X, l, m og n hver især har den i krav 1 angivne betydning, eller salte deraf.

5. Fremgangsmåde til bekæmpelse af insekter, k e n d e t e g n e t ved, at insekterne eller deres omgivelser behandles med nitromethylenderivater med den almene formel (I).
- 20

6. Anvendelse af nitromethylenderivater med den almene formel (I) til bekæmpelse af insekter.

7. Fremgangsmåde til fremstilling af insekticide midler, k e n d e t e g n e t ved, at nitromethylenderivater med den almene formel (I) blandes med strækkemidler og/eller overfladeaktive midler.
- 25

30

35