

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 147 195

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

				Int. Cl. ³
(11)	147 195	(44)	25.03.81	3(51) A 01 N 47/12 A 01 N 43/78
(21)	APA 01 N / 216 772	(22)	08.11.79	
(31)	11531/78 7728/79	(32)	09.11.78 24.08.79	(33) CH

(71) siehe (73)

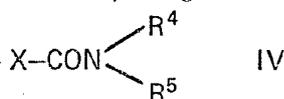
(72) Winternitz, Paul, Dr., CS

(73) F. Hoffmann La Roche & Co., AG, Basel, CH

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

(54) Schädlingsbekämpfungsmittel

(57) Die Erfindung betrifft Schädlingsbekämpfungsmittel, enthaltend als Wirkstoff mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I, worin R¹ und R³ nieder Alkyl, nieder Alkenyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten, wobei der Arylrest gegebenenfalls mit einem Halogenatom substituiert sein kann, R² nieder Alkyl, R⁴ nieder Alkyl oder Cycloalkyl, und R⁵ Wasserstoff, nieder Alkyl, nieder Alkylcarbonyl oder mit Halogen substituiertes nieder Alkylcarbonyl bedeuten, und/oder mindestens ein Säureadditionssalz davon. Die Verbindungen der Formel I und deren Salze eignen sich insbesondere zur Bekämpfung von Insekten. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der obigen Wirkstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Oxim der Formel II mit einem Isocyanat der Formel R⁴-N=C=O oder mit einem Carbamoylhalogenid der Formel IV,



worin R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben und X ein Halogenatom bedeutet, umsetzt, sowie Verfahren zur Herstellung und Anwendung der Mittel und die Verwendung der Mittel. — Formeln I und II —

216772 -1-

Berlin, den 25.2.1980

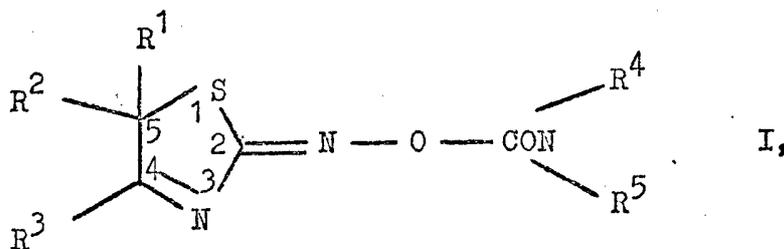
AP A 01 N/216 772

56 305/11

Schädlingsbekämpfungsmittel,

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Carbamoyl-oxime der allgemeinen Formel



worin R^1 und R^3 nieder Alkyl, nieder Alkenyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten, wobei der Arylrest gegebenenfalls mit einem Halogenatom substituiert sein kann, R^2 nieder Alkyl, R^4 nieder Alkyl oder Cycloalkyl, und R^5 Wasserstoff, nieder Alkyl, nieder Alkylcarbonyl oder mit Halogen substituiertes nieder Alkylcarbonyl bedeuten,

und Säureadditionssalze dieser Verbindungen, enthaltende Schädlingsbekämpfungsmittel, die sich insbesondere zur Bekämpfung von Insekten eignen. Somit umfaßt die Erfindung Schädlingsbekämpfungsmittel, die eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I bzw. Salze davon enthalten, Verfahren zur Herstellung derartiger Mittel sowie deren Verwendung.

Die Erfindung betrifft ferner Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I und deren Salze.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Vergleichbare technische Lösungen sind derzeit nicht bekannt. Es gibt eine ganze Reihe von Schädlingsbekämpfungsmitteln, deren größter Nachteil bei fast allen die nach einem gewissen Zeitraum auftretende Resistenz der Schädlinge ist.

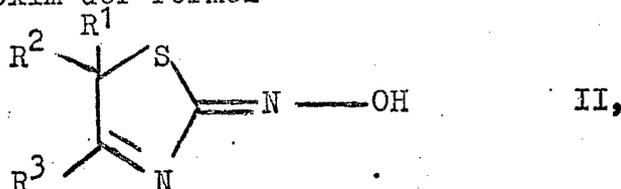
Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die Entwicklung von neuen Verbindungen mit pestiziden Eigenschaften, von einem Verfahren zu deren Herstellung, und von Schädlingsbekämpfungsmitteln, die solche Verbindungen enthalten sowie die Verwendung solcher Verbindungen bzw. Mittel zur Bekämpfung von Schädlingen in der Landwirtschaft und im Gartenbau.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue 2-oxo-thiazolin-O-carbamoyloxim-Derivate herzustellen und solche Verbindungen enthaltende fungicide Mittel bereitzustellen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man ein Oxim der Formel

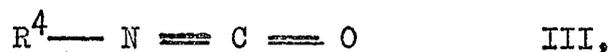


worin R¹, R² und R³ die oben angegebene Bedeutung besitzen,

216772. ³
~~-2a-~~

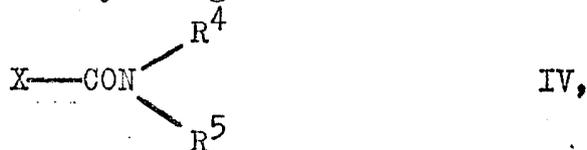
25.2.1980
AP A 01 N/216 772
56 305/11

a) mit einem Isocyanat der Formel



in welcher R^4 die oben angegebene Bedeutung hat, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt, oder

b) mit einem Carbamoylhalogenid der Formel



in welcher R^4 und R^5 die oben angegebene Bedeutung haben und X ein Halogenatom bedeutet,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und eines säurebindenden Mittels umgesetzt,

und erwünschtenfalls eine erhaltene Verbindung der Formel I mit einer Säure in ein Säureadditionssalz überführt.

Der Ausdruck "nieder Alkyl" umfaßt - wenn nicht ausdrücklich anderweitig definiert - sowohl geradkettige

als auch verzweigte Kohlenwasserstoffradikale mit 1-5 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl und dergleichen. Dies gilt auch für nieder Alkylgruppen enthaltende Reste wie nieder Alkylcarbonyl und halogen-
5 substituiertes nieder Alkylcarbonyl. Der Ausdruck "nieder Alkenyl" umfasst sowohl geradkettige als auch verzweigte Kohlenwasserstoffradikale mit 2-5 Kohlenstoffatomen. Als Beispiele seien genannt: Vinyl, Allyl, Butenyl und Pentenyl. Der Ausdruck "Halogen" umfasst die vier Halogenatome
10 Fluor, Chlor, Brom und Jod, wenn nicht ausdrücklich anderweitig angegeben. Bevorzugte Arylreste sind der Phenyl und der Naphthylrest. Die Cycloalkylreste sind solche mit 3-6 Kohlenstoffatomen.

15 Als Säureadditionssalze der Verbindungen der Formel I, die aber, verglichen mit den Basen I, von geringerer Bedeutung sind, kommen physiologisch verträgliche Salze in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise Salze der Verbindungen I mit Halogenwasserstoffsäuren wie z.B. der Chlor-
20 wasserstoffsäure und der Bromwasserstoffsäure, ferner mit Phosphorsäure, Salpetersäure, ausserdem mono- und bifunktionelle Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren, wie z.B. Essigsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Salicylsäure, Sorbinsäure und
25 Milchsäure, und schliesslich Sulfonsäure, wie die 1,5-Naphthalin-disulfonsäure.

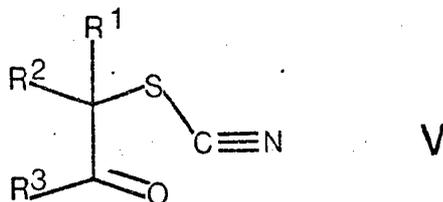
Die Erfindung betrifft auch die syn- und anti-Formen der Verbindungen der Formel I.

30 Verbindungen der Formel I, worin R^1 , R^2 und R^3 Alkyl mit 1-3 Kohlenstoffatomen bedeuten, sind bevorzugt.

Weiter sind Verbindungen der Formel I bevorzugt,
35 worin R^4 Alkyl mit 1-3 Kohlenstoffatomen und R^5 Wasserstoff bedeuten.

Besonders bevorzugte Verbindungen sind:

werden, indem man ein α -Thiocyanatoketon der Formel



10 in welcher R^1 , R^2 und R^3 die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Hydroxylamin in Gegenwart eines Lösungsmittels, vorzugsweise eines Alkohols bzw. eines wässrigen Alkohols, bei Temperaturen zwischen 5 und 100°C, vorzugsweise zwischen 25 und 40°C, umgesetzt. Dabei wird das Hydroxylamin

15 vorzugsweise in Form eines Salzes, insbesondere als Hydrochlorid, in Gegenwart eines Säurebindemittels, wie beispielsweise Natriumhydrogencarbonat oder Natriumacetat, eingesetzt. Die Isolierung der Verbindungen der Formel

II erfolgt dadurch, dass man den während der Umsetzung

20 entstandenen Feststoff nach Abdestillieren des Lösungsmittels mit Wasser digeriert, abfiltriert, trocknet und gegebenenfalls umkristallisiert, oder in einem geeigneten Lösungsmittel aufnimmt, mit Wasser wäscht, über Natriumsulfat trocknet und nach Abdestillieren des Lösungsmittels

25 umkristallisiert oder chromatographisch reinigt.

Die als Ausgangsstoffe verwendeten α -Thiocyanatoketone der Formel V sind zum Teil bekannt und lassen sich nach üblichen Verfahren herstellen, z.B. durch Austausch

30 des Halogenatoms in α -Halogenketonen gegen die Thiocyanatogruppe mittels Metallrhodaniden in einem geeigneten Lösungsmittel wie z.B. Aceton oder Dimethylformamid. Die benötigten α -Halogenketone sind zum Teil bekannt und können nach üblichen Verfahren, wie z.B. durch Halogenierung

35 der Carbonylverbindungen mit Brom in Dioxan, oder N-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff, hergestellt werden.

Die weiterhin zu dem erfindungsgemässen Herstellungsverfahren benötigten Isocyanate bzw. Carbamoylhalogenide sind durch die Formeln III bzw. IV definiert. In diesen Formeln steht R^4 vorzugsweise für Alkyl mit 1-3 Kohlenstoffatomen. R^5 steht vorzugsweise für Wasserstoff oder Alkyl mit 1-3 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methyl.

Die Isocyanate der Formel III sind bekannt oder lassen sich nach allgemein üblichen und bekannten Verfahren herstellen, z.B. durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen und anschliessendes Erhitzen.

Die Carbamoylhalogenide der Formel IV sind bekannt oder lassen sich nach allgemein üblichen und bekannten Verfahren herstellen, z.B. durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen.

Als Verdünnungsmittel kommen für die Umsetzung gemäss Verfahrensvariante a) vorzugsweise alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise Aether wie 1,2-Dimethoxyäthan, Tetrahydrofuran oder Dioxan; Ketone wie Diäthylketon, insbesondere Aceton und Methyläthylketon; Nitrile wie Propionitril, insbesondere Acetonitril; Formamide wie insbesondere Dimethylformamid; und halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform.

Als Katalysatoren können beim Verfahren a) vorzugsweise verwendet werden: tertiäre Base, wie Triäthylamin, Pyridin, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan; und Zinn-organische Verbindungen, wie Dibutylzinndiacetat.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens a) in einem grösseren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise zwischen 10 und 85°C. Bei der Anwesenheit eines Lösungsmittels wird zweckmässigerweise beim Siede-

punkt des jeweiligen Lösungsmittels gearbeitet.

Bei der Durchführung der Verfahrensvariante a) arbeitet man vorzugsweise mit einem Ueberschuss an Isocyanat.
5 Zur Isolierung der Verbindungen der Formel I wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand nach üblichen Methoden aufgearbeitet.

Für die Durchführung gemäss Verfahrensvariante b)
10 kommen als Verdünnungsmittel vorzugsweise alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise die bei Verfahren a) aufgezählten Lösungsmittel.

Die Umsetzung nach Verfahrensvariante b) wird in
15 Gegenwart eines Säurebinders vorgenommen. Man kann alle üblicherweise verwendbaren anorganischen und organischen Säurebinder zugeben. Hierzu gehören vorzugsweise Alkali-carbonate, wie beispielsweise Natriumcarbonat, Kalium-carbonat und Natriumhydrogencarbonat; ferner niedere ter-
20 tiäre Alkylamine, Cycloalkylamine oder Arylalkylamine, wie beispielsweise Triäthylamin und Dimethylbenzylcyclohexylamin; weiterhin Pyridin und Diazabicyclooctan.

Die Reaktionstemperaturen der Verfahrensvariante
25 b) können in einem grösseren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise zwischen 0 und 40°C.

Bei der Durchführung des Verfahrens b) setzt man
30 vorzugsweise auf 1 Mol der Verbindung der Formel II 1 bis 2 Mol an Carbamoylhalogenid der Formel IV ein. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, den Säurebinder in geringem Ueberschuss (bis ca. 30 Gew.o/o) einzusetzen. Die Isolierung der Verbindungen der Formel I erfolgt in
35 üblicher Weise.

Die Ueberführung einer erhaltenen Verbindung der

Formel I mit einer Säure in ein Säureadditionssalz erfolgt in an sich bekannter Weise.

Die Verbindungen der Formel I sind ganz allgemein
5 als Pestizide von Wert. Sie zeigen sich besonders wertvoll zur Bekämpfung von Insekten, Milben und Nematoden insbesondere gegen

- Coleoptera wie z.B. Epilachna spp., Leptinotarsa
10 decemlineata, Anthonomus spp., Conotrachelus nenuphar, Lema spp., Lissorhoptrus cryzaepilus, Phyllotreta spp., Psylliodes chrysocephala, Meligethes aenus, Ceutorrhynchus assimilis, Agriotes spp., Melolontha melolontha, Diabrotica spp.
- 15 - Lepidoptera wie z.B. Laspeyresia spp., Adoxophyes orana, Tortrix viridana, Cheimatobia brumata, Lyonetia clerkella, Operophtera brumata, Lithocolletis blancardella, Porthetria dispar, Mamestra brassicae, Agrotis segetum, Plutella spp., Pieris brassicae,
20 Choristoneura fumiferana, Heliothis spp., Spodoptera spp., Pectinophora gossypiella, Chilo spp., Ostrinia nubilalis, Clysia ambiguella, Lobesia botrana.
- Diptera wie z.B. Drosophila melanogaster, Ceratitis spp., Oscinella frit, Dacus spp., Rhagoletis spp.,
25 Leatherjacket spp.
- Homoptera; d.h. Blattläuse wie z.B. Aphis fabae, Myzus persicae und weitere Arten dieser Gattungen, Rhopalosiphon spp., Schizaphis spp., Dysaphis spp., Eriosoma spp., Macrosiphum spp., Adelges spp., Sitobion avenae, Metopolophium dirhodum sowie Schild- und Schmierläuse wie z.B. Aspidiotus spp., Saissetia
30 spp., Quadraspidiotus perniciosus, Aonidiella aurantii, Coccus spp., Lepidosaphes spp., Planococcus spp., Pseudecoccus spp., Ceroplaster spp., Icerya purchasi, Chrysomphalus spp., Parlatoria spp., sowie Zikaden wie z.B. Nephotettix spp., Laodelphax spp., Nilaparvata spp., Sogatella spp., Erythroneura spp.
35

- Aleyrodidae wie z.B. *Trialeurodes vaporariorum*, *Dialeurodes* spp., *Aleurothrixus* spp., *Bemisia* spp., *Aleyrodes* spp., ausserdem Trips-Arten und Wanzen.
- Acarina wie z.B. *Tetranychus urticae*, *Panonychus ulmi* und andere Tetranychiden, Tarsonemiden wie *Stenotarsonemus* spp., Tenuipalpiden wie *Brevipalpus*, Eriophyiden wie *Phyllocoptruta oleivora*, *Aceria sheldoni*, *Eriophyes* spp., *Aceria* spp., ferner Zecken.
- Nematoda wie z.B. freilebende Nematoden (u.a. *Pratylenchus* spp. wie *P. penetrans*), blattparasitische Nematoden (u.a. *Aphelenchoides*), wurzelparasitische Nematoden (u.a. *Meloidogynae* spp. wie *M. incognita*, *Globodera* spp. wie *G. rostochiensis*).

- Die erfindungsgemässen Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten und Granulate. Diese werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden.
- Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten wie Xylol, Toluol, Benzol und Alkylnaphthaline; chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzole, Chloräthylene und Methylenchlorid; aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan und Paraffine, z.B. Erdölfraktionen; Alkohole, wie Butanol und Glykol, sowie deren Aether und Ester; Ketone wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon und Cyclohexanon; stark polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid sowie Wasser; unter verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Tem-

peratur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase wie Halogenkohlenwasserstoffe, z.B. Freon; als feste Trägerstoffe: natürliche Gesteinsmehle wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit und Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als Emulgiermittel: nichtionogene und anionische Emulgatoren wie Polyoxyäthylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyäthylen-Fettalkohol-Aether, z.B. Alkylaryl-polyglykoläther, Alkylsulfonate, Alkylsulfate und Arylsulfonate; als Dispergiermittel: z.B. Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Die erfindungsgemässen Wirkstoffe können in Formulierungen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen. Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.o/o Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 40 Gew.o/o.

Die Wirkstoffe können als solche in Form ihrer Formulierungen oder in den daraus bereiteten Anwendungsformen wie gebrauchsfertige Lösungen, Emulsionen, Schäume, Suspensionen, Pulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubmittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Verspritzen, Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Eindrillen, Verräuchern, Giessen, Beizen oder Inkrustieren.

Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in grösseren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10 Gew.o/o, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1 Gew.o/o.

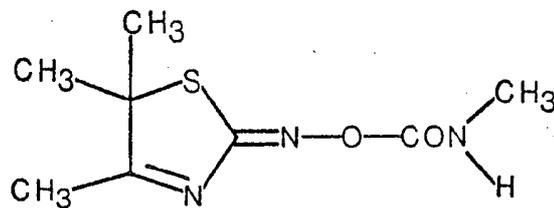
Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wo es möglich ist, Formulierungen bis zu 95 o/o oder sogar den 100o/o-igen Wirkstoff allein auszubringen.

Die gute Wirkung gegen pflanzenschädigende Insekten, Nematoden und Milben geht aus den nachstehenden Beispielen mit Blattläusen, Zikaden, Spinnmilben und weiteren Schädlingen hervor.

5

In den nachstehenden Beispielen ist die Verbindung mit der Formel

10



15

als Verbindung A bezeichnet.

20

25

30

35

216772

13
-12-

25.2.1980

AP A 01 N/216 772

56 305/11

Ausführungsbeispiel:Beispiel 1Testinsekt: *Leptinotarsa decemlineata*, KartoffelkäferTestmethode: Larvizid-Test auf Blattrondellen

Kartoffelblattrondellen werden mit acetonischer Wirkstofflösung besprüht. Pro Rondelle werden 5 frischgeschlüpfte Larven des ersten Stadiums angesetzt, bei 25 °C und 60 % relativer Feuchtigkeit inkubiert und nach 2 Tagen mit 2 unbehandelten Rondellen pro Parzelle nachgefüttert. Unbehandelte und mit Aceton behandelte Blattrondellen dienen als Kontrollen. Testdauer: 4 Tage. Die Resultate werden ausgedrückt als prozentuale Reduktion der Überlebensrate der Larven im Vergleich zu den Kontrollparzellen.

Wirkstoff	Dosis (10 ^{-x} g AS/cm ²)	% Wirkung
Verbindung A	x = 5	100
	6	100
	7	100
	8	0

(Unbehandelte Kontrollparzellen: 5 % Mortalität)

AS = Wirkstoff

Beispiel 2Testinsekt: *Tetranychus urticae*, gemeine SpinnmilbeTestmethode: Ovizid-Test auf Blattrondellen

Buschbohnen-Blattrondellen werden mit 10 odulten Weibchen infiziert. 1 Tag später werden die Weibchen entfernt, und die Blattrondellen mit 70 bis 100 Eiern werden mit acetonischer Wirkstofflösung besprüht. Die behandel-

ten Rondellen werden auf feuchten Schaumstoff gelegt und bei 25°C und 60 o/o relativer Feuchtigkeit inkubiert. Unbehandelte und mit Aceton behandelte Blattrondellen dienen als Kontrollen. Testdauer: 6 Tage. Die Resultate werden ausgedrückt als prozentuale Reduktion der Schlüpf-
5 rate der Eier.

Wirkstoff	Dosis (10 ^{-x} g AS/cm ²)	o/o Wirkung
10 Verbindung A	x = 5	100
	6	100
	7	44

15 (Unbehandelte Kontrollparzellen: 3 o/o Eimortalität)
AS = Wirkstoff

Beispiel 3

20 Testinsekt: Musca domestica, Stubenfliege

Testmethode: UV-Persistenztest auf Glas (die Stärke der Wirkstoffe wird neben der Wirkung nach 72 Stunden Vorinkubation unter UV, auch durch den Vergleich mit der
25 Variante ohne Vorinkubation erkannt.)

Petrischalenböden (Ø 9 cm) werden mit acetonischer Wirkstofflösung behandelt und während 72 Stunden unter UV-Licht (Philips TOA 40 W/05) bei 28°C und 60 o/o relativer Feuchtigkeit vorinkubiert. Nach dieser Zeit werden pro Petrischale 10 Fliegenweibchen (4-5 Tage alt) ange-
30 setzt und bei 25°C und 60 o/o relative Feuchtigkeit inkubiert. Unbehandelte und mit Aceton behandelte Petrischalen dienen als Kontrollen. Testdauer: 72 Stunden (unter
35 UV) und 24 Stunden (nach Ansatz der Fliegen). Die Resultate werden ausgedrückt als prozentuale Reduktion der Ueberlebensrate der Fliegen im Vergleich zu den Kontroll-

parzellen.

Wirkstoff	Dosis (10 ^{-x} g AS/cm ²)	o/o Wirkung (nach 72 Stunden Vorinkubation unter UV)	o/o Wirkung (ohne Vorinkubation)
5			
<hr/>			
Verbindung A	x = 5	100	100
	6	100	100
10	7	0	95
	8		2

(Unbehandelte Kontrollparzellen: 0 o/o Mortalität)

AS = Wirkstoff

15

Erfindungsgemässe Verbindungen der Formel I und deren Herstellungsverfahren werden in den nachstehenden Beispielen 4 bis 25 illustriert.

20

Beispiel 4 (Verfahrensvariante a)

15,8 g (0,1 Mol) 2-Oxo-4,5,5-trimethyl-3-thiazolin-oxim und 8,5 g (0,15 Mol) Methylisocyanat werden in 100 ml wasserfreiem Dichlormethan gelöst. Zu dieser Lösung gibt man einige Tropfen Triäthylamin hinzu. Das Gemisch erwärmt sich nach kurzer Zeit auf 40-45°C, eventuell wird kurze Zeit auf 50-60°C erwärmt. Anschliessend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 50 ml heissem Essigsäureäthylester gelöst, mit Kohle behandelt, 30 filtriert und das heisse Filtrat auf 20-30 ml eingeeengt und mit 20-30 ml Hexan versetzt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgenutscht, mit Aether gewaschen und getrocknet. Man erhält 2-Oxo-4,5,5-trimethyl-3-thiazolin-0-(methylcarbamoyl)oxim. Fp.: 123-125°C.

35

Beispiel 5 (Verfahrensvariante b)

15,8 g (0,1 Mol) 2-Oxo-4,5,5-trimethyl-3-thiazolin-oxim und 15,2 g (0,15 Mol) Triäthylamin werden in 100 ml
5 wasserfreiem 1,2-Dimethoxyäthan gelöst und 16,1 g (0,15 Mol) Dimethylcarbamoylchlorid zugetropft. Das Gemisch wird 3 Stunden am Rückfluss erhitzt und anschliessend das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 100 ml Dichlormethan gelöst, mit Wasser gewaschen,
10 die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel (Laufmittel: Aether/Dichlormethan 9:1) gereinigt. Man erhält 2-Oxo-4,5,5-trimethyl-3-thiazolin-O-(dimethylcarbamoyl)oxim. Fp.: 108-110°C.

15

Beispiel 6

Analog dem in Beispiel 4 beschriebenen Verfahren wird 2-Oxo-4-äthyl-5,5-dimethyl-3-thiazolin-oxim mit Methylisocyanat umgesetzt. Man erhält 2-Oxo-4-äthyl-5,5-dimethyl-3-thiazolin-O-(methylcarbamoyl)oxim. Fp.: 98-100°C. Ausgangsmaterial: 2-Methyl-2-thiocyanat-3-pentanon. $Kp_{0,03}$: 56-58°C. 2-Oxo-4-äthyl-5,5-dimethyl-3-thiazolin-oxim. Fp.: 178-180°C.

25

Beispiel 7

Analog dem in Beispiel 4 beschriebenen Verfahren wird 2-Oxo-4-isopropyl-5,5-dimethyl-3-thiazolin-oxim mit Methylisocyanat umgesetzt. Man erhält 2-Oxo-4-isopropyl-5,5-dimethyl-3-thiazolin-O-(methylcarbamoyl)oxim. Fp.: 89-91°C. Ausgangsmaterial: 2,4-Dimethyl-2-thiocyanat-3-pentanon. $Kp_{0,02}$: 64-66°C. 2-Oxo-4-isopropyl-5,5-dimethyl-3-thiazolin-oxim. Fp.: 220-222°C.

35

Beispiel 8

Analog dem in Beispiel 4 beschriebenen Verfahren wird 2-Oxo-4,5,5-trimethyl-3-thiazolin-oxim mit Aethyl-
5 isocyanat umgesetzt. Man erhält 2-Oxo-4,5,5-trimethyl-3-thiazolin-0-(äthylcarbamoyl)-oxim. Fp.: 84-86°C.

Beispiel 9

10 Analog dem in Beispiel 4 beschriebenen Verfahren wird 2-Oxo-4-phenyl-5,5-dimethyl-3-thiazolin-oxim mit Methylisocyanat umgesetzt. Man erhält 2-Oxo-4-phenyl-5,5-dimethyl-3-thiazolin-0-(methylcarbamoyl)oxim. Fp.: 135-137°C. Ausgangsmaterial: 2-Methyl-1-phenyl-2-thio-
15 cyanat-1-propanon. Kp_{0,02}: 98-100°C. 2-Oxo-4-phenyl-5,5-dimethyl-3-thiazolin-oxim. Fp.: 147-149°C.

Beispiel 10

20 Analog dem in Beispiel 4 beschriebenen Verfahren wird 2-Oxo-4,5,5-trimethyl-3-thiazolin-oxim mit Isopropylisocyanat umgesetzt. Man erhält 2-Oxo-4,5,5-trimethyl-3-thiazolin-0-(isopropylcarbamoyl)-oxim. Fp.: 114-116°C.

25

Beispiel 11

Analog dem in Beispiel 4 beschriebenen Verfahren wird 2-Oxo-4,5,5-trimethyl-3-thiazolin-oxim mit Cyclopropylisocyanat umgesetzt. Man erhält 2-Oxo-4,5,5-tri-
30 methyl-3-thiazolin-0-(cyclopropylcarbamoyl)-oxim. Fp.: 86-89°C.

Beispiel 12

35 Analog dem in Beispiel 4 beschriebenen Verfahren wird 2-Oxo-4,5,5-trimethyl-3-thiazolin-oxim mit Cyclobutylisocyanat umgesetzt. Man erhält 2-Oxo-4,5,5-trimethyl-

3-thiazolin-0-(cyclobutylcarbamoyl)-oxim. Fp.: 94-96°C.

Beispiel 13

5 Analog dem in Beispiel 4 beschriebenen Verfahren
wird 2-Oxo-4-propyl-5,5-dimethyl-3-thiazolin-oxim mit
Methylisocyanat umgesetzt. Man erhält 2-Oxo-4-propyl-
5,5-dimethyl-3-thiazolin-0-(methylcarbamoyl)-oxim. Fp.:
112-114°C. Ausgangsmaterial: 2-Oxo-4-propyl-5,5-dimethyl-
10 3-thiazolin-oxim. Fp.: 145-147°C.

Beispiel 14

Analog dem in Beispiel 4 beschriebenen Verfahren
15 wird 2-Oxo-4-cyclohexyl-5,5-dimethyl-3-thiazolin-oxim
mit Methylisocyanat umgesetzt. Man erhält 2-Oxo-4-cyclo-
hexyl-5,5-dimethyl-3-thiazolin-0-(methylcarbamoyl)-oxim.
Fp.: 158-160°C. Ausgangsmaterial: 2-Oxo-4-cyclohexyl-
5,5-dimethyl-3-thiazolin-oxim. Fp.: 159-162°C.

20

Beispiel 15

Analog dem in Beispiel 4 beschriebenen Verfahren
wird 2-Oxo-4,5-dimethyl-5-äthyl-3-thiazolin-oxim mit Me-
25 thylisocyanat umgesetzt. Man erhält 2-Oxo-4,5-dimethyl-
5-äthyl-3-thiazolin-0-(methylcarbamoyl)-oxim. Fp.: 115-
117°C. Ausgangsmaterial: 2-Oxo-4,5-dimethyl-5-äthyl-3-
thiazolin-oxim. Fp.: 143,5-144,5°C.

30

Beispiel 16

Analog dem in Beispiel 4 beschriebenen Verfahren
wird 2-Oxo-4,5-diäthyl-5-methyl-3-thiazolin-oxim mit Me-
thylisocyanat umgesetzt. Man erhält 2-Oxo-4,5-diäthyl-
35 5-methyl-3-thiazolin-0-(methylcarbamoyl)-oxim. Fp.: 88-
90°C. Ausgangsmaterial: 2-Oxo-4,5-diäthyl-5-methyl-3-
thiazolin-oxim. Fp.: 125-128°C.

Beispiel 17

Analog dem in Beispiel 4 beschriebenen Verfahren wird 2-Oxo-4,5-dimethyl-5-propyl-3-thiazolin-oxim mit
5 Methylisocyanat umgesetzt. Man erhält 2-Oxo-4,5-dimethyl-5-propyl-3-thiazolin-0-(methylcarbamoyl)-oxim. Fp.: 66-69°C. Ausgangsmaterial: 2-Oxo-4,5-dimethyl-5-propyl-3-thiazolin-oxim. Fp.: 94-96°C.

10

Beispiel 18

Analog dem in Beispiel 4 beschriebenen Verfahren wird 2-Oxo-4-propyl-5-äthyl-5-methyl-3-thiazolin-oxim mit Methylisocyanat umgesetzt. Man erhält 2-Oxo-4-propyl-5-äthyl-5-methyl-3-thiazolin-0-(methylcarbamoyl)-
15 oxim. Fp.: 124-126°C. Ausgangsmaterial: 2-Oxo-4-propyl-5-äthyl-5-methyl-3-thiazolin-oxim. Fp.: 132-135°C.

20

Beispiel 19

Analog dem in Beispiel 4 beschriebenen Verfahren wird 2-Oxo-4-butyl-5,5-dimethyl-3-thiazolin-oxim mit Methylisocyanat umgesetzt. Man erhält 2-Oxo-4-butyl-5,5-dimethyl-3-thiazolin-0-(methylcarbamoyl)-oxim. Fp.: 128-
25 130°C. Ausgangsmaterial: 2-Oxo-4-butyl-5,5-dimethyl-3-thiazolin-oxim. Fp.: 117-119°C.

Beispiel 20

30 Analog dem in Beispiel 4 beschriebenen Verfahren wird 2-Oxo-4,5-dimethyl-5-isobutyl-3-thiazolin-oxim mit Methylisocyanat umgesetzt. Man erhält 2-Oxo-4,5-dimethyl-5-isobutyl-3-thiazolin-0-(methylcarbamoyl)-oxim. Fp.:
99-101°C. Ausgangsmaterial: 2-Oxo-4,5-dimethyl-5-isobutyl-
35 3-thiazolin-oxim. Fp.: 105-107°C.

Beispiel 21

Analog dem in Beispiel 4 beschriebenen Verfahren wird 2-Oxo-4,5-dimethyl-5-pentyl-3-thiazolin-oxim mit
5 Methylisocyanat umgesetzt. Man erhält 2-Oxo-4,5-dimethyl-5-pentyl-3-thiazolin-0-(methylcarbamoyl)-oxim als dickflüssiges Oel. $n_D^{44,5}$: 1,5256. Ausgangsmaterial: 2-Oxo-4,5-dimethyl-5-pentyl-3-thiazolin-oxim. Fp.: 104-106°C.

10

Beispiel 22

Analog dem in Beispiel 4 beschriebenen Verfahren wird 2-Oxo-4-(p-chlorphenyl)-5,5-dimethyl-3-thiazolin-oxim
15 mit Methylisocyanat umgesetzt. Man erhält 2-Oxo-4-(p-chlorphenyl)-5,5-dimethyl-3-thiazolin-0-(methylcarbamoyl)-oxim. Fp.: 147-149°C. Ausgangsmaterial: 2-Oxo-4-(p-chlorphenyl)-5,5-dimethyl-3-thiazolin-oxim. Fp.: 205-207°C.

20

Beispiel 23

Analog dem in Beispiel 4 beschriebenen Verfahren wird 2-Oxo-4,5-dimethyl-5-butyl-3-thiazolin-oxim mit Methylisocyanat umgesetzt. Man erhält 2-Oxo-4,5-dimethyl-
25 5-butyl-3-thiazolin-0-(methylcarbamoyl)-oxim als dickflüssiges Oel. $n_D^{44,5}$: 1,5324. Ausgangsmaterial: 2-Oxo-4,5-dimethyl-5-butyl-3-thiazolin-oxim. Fp.: 100-102°C.

30

Beispiel 24

Analog dem in Beispiel 4 beschriebenen Verfahren wird 2-Oxo-4,5-dimethyl-5-(3-methyl-2-pentenyl)-3-thiazolin-oxim mit Methylisocyanat umgesetzt. Man erhält 2-
35 Oxo-4,5-dimethyl-5-(3-methyl-2-pentenyl)-3-thiazolin-0-(methylcarbamoyl)-oxim als dickflüssiges Oel; n_D^{20} : 1,5424.

Das als Ausgangsmaterial benötigte 3-Brom-3,6-dimethyl-5-octen-2-on kann wie folgt hergestellt werden:

5 g 3,6-Dimethyl-5-octen-2-on werden vorgelegt und
5 tropfenweise mit einer Lösung von 18,5 g 2-Carboxyäthyl-triphenylphosphoniumperbromid in 30 ml Tetrahydrofuran versetzt. Anschliessend lässt man über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Das unlösliche Bromid wird abfiltriert, das Filtrat wird auf 5 o/o wässrige Natriumcarbonatlösung
10 gegossen und zweimal mit Aether extrahiert. Die Extrakte werden mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird im Kugelrohr bei 60°C/0,06 Torr destilliert. Man erhält rohes 3-Brom-3,6-dimethyl-5-octen-2-on, das ge-
15 mäss dem unten in Beispiel 26 beschriebenen Verfahren zum Rhodanid und weiter zum 2-Oxo-4,5-dimethyl-5-(3-methyl-2-pentenyl)-3-thiazolin-oxim, n_D^{20} : 1,5432, umgesetzt wird.

20

Beispiel 25

7,9 g 2-Oxo-4,5,5-trimethyl-3-thiazolin-oxim werden in 100 ml Acetonitril gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 6,9 g Kaliumcarbonat hinzu. Das Reaktionsgemisch wird
25 auf 0° gekühlt und unter intensivem Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 6,8 g N-Acetyl-N-methyl-carbaminsäurechlorid in 25 ml Acetonitril versetzt. Nach erfolgter Zugabe wird das Eisbad entfernt und während 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird
30 das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wird auf halbgesättigte Kochsalzlösung gegossen und dreimal mit Essigester extrahiert. Die Extrakte werden mit halbgesättigter und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Na-
35 triumsulfat getrocknet und eingedampft. Durch Kristallisation aus Hexan-Essigester erhält man reines 2-Oxo-4,5,5-trimethyl-3-thiazolin-O-[methyl(acetyl)carbamoyle]-oxim.

Fp.: 119-124°C.

Analog dem oben beschriebenen Verfahren wird 2-Oxo-4,5-dimethyl-5-äthyl-3-thiazolin-oxim mit N-Acetyl-N-methylcarbamidsäurechlorid umgesetzt. Man erhält 2-Oxo-4,5-dimethyl-5-äthyl-3-thiazolin-O-[methyl(acetyl)carbamoyl]oxim; Fp.: 98-101°C.

Beispiel 26

10

Das als Ausgangsmaterial in den Beispielen 4, 5, 8, 10 bis 12 und 25 benötigte 2-Oxo-4,5,5-trimethyl-3-thiazolin-oxim kann wie folgt hergestellt werden:

15

16,5 g (0,1 Mol) 3-Brom-3-methyl-2-butanon und 11,6 g (0,12 Mol) Kaliumrhodanid werden in 150 ml wasserfreiem Aceton 1-2 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das ausgeschiedene Kaliumbromid abgenutscht, mit etwas Aceton nachgewaschen und im Vakuum bei 50°C zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird in 200 ml Aether aufgenommen, dreimal mit 100 ml Wasser gewaschen, die Aetherphase über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Das Rohprodukt wird an einer kurzen Vigreux-Kolonne fraktioniert. Man erhält 3-Methyl-3-thiocyanat-2-butanon. $Kp_{0,04}$: 52°C.

20

25

8,3 g (0,12 Mol) Hydroxylaminhydrochlorid werden in 50 ml Wasser gelöst und mit 10,1 g (0,12 Mol) Natriumhydrogencarbonat versetzt. Diese Lösung (pH 6-7) wird bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Lösung aus 14,3 g (0,1 Mol) 3-Methyl-3-thiocyanat-2-butanon in 100 ml Aethanol hinzugefügt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches steigt rasch auf 37°C an. Anschliessend wird 1 Stunde nachgerührt und 120 ml des Lösungsmittels im Vakuum bei 50°C abdestilliert. Der Rückstand wird dreimal mit je 100 ml Aether ausgeschüttelt, die organische Phase mit wenig Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet

30

35

und bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Nach dem Abkühlen wird der Kristallbrei mit 10 ml Hexan versetzt, die Kristalle abgenutscht, mit Aether/Hexan 2:1 gewaschen und getrocknet. Man erhält 2-Oxo-4,5,5-trimethyl-3-thiazolin-oxim. Fp.: 151-153°C.

Die entsprechenden Ausgangsmaterialien in den Beispielen 6, 7, 9 und 13 bis 24 werden in Analogie zum vorstehenden Beispiel hergestellt.

10

Beispiel 27

Die Verbindungen der Formel I können beispielsweise wie folgt formuliert werden:

15

	<u>g/Liter</u>
a) Wirkstoff der Formel I	250
N-Methyl-2-pyrrolidon	500
Emulgator-Mischung bestehend aus: Calcium-Alkylarylsulfonat, Alkylphenoläthoxylat, Blockpolymerisat aus Propylenoxid und Aethylenoxid	50
Calcium-Dodecylbenzolsulfonat	25
Lösungsmittel (Gemisch aus Mono-, Di- und Tri-nieder Alkylbenzolen)	ad 1000 ml

25

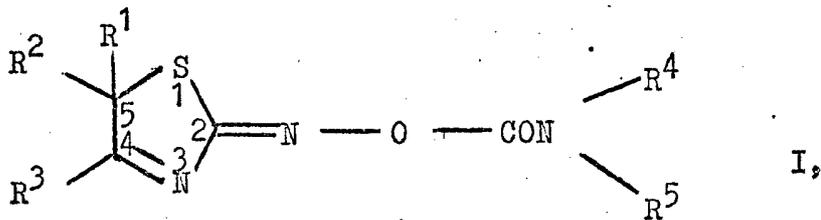
	<u>g/Liter</u>
b) Wirkstoff der Formel I	250
N-Methyl-2-pyrrolidon	ad 1000 ml
c) Wirkstoff der Formel I	50 g
Hochdisperse Kieselsäure	5 g
Natrium-Laurylsulfat	1 g
Natrium-Lignonsulfonat	2 g
Kaolin	<u>42 g</u>
	100 g

30

35

Erfindungsanspruch

1. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet dadurch, daß es eine wirksame Menge von mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel



worin R^1 und R^3 nieder Alkyl, nieder Alkenyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten, wobei der Arylrest gegebenenfalls mit einem Halogenatom, substituiert sein kann, R^2 nieder Alkyl, R^4 nieder Alkyl oder Cycloalkyl und R^5 Wasserstoff, nieder Alkyl, nieder Alkylcarbonyl oder mit Halogen substituiertes nieder Alkylcarbonyl bedeuten,

oder einem Säureadditionssalz einer solchen Verbindung, sowie inertes Trägermaterial enthält.

2. Schädlingsbekämpfungsmittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es eine wirksame Menge von mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I, worin R^1 , R^2 und R^3 Alkyl mit 1-3 Kohlenstoffatomen bedeuten, oder einem Säureadditionssalz einer solchen Verbindung, sowie inertes Trägermaterial enthält.
3. Schädlingsbekämpfungsmittel nach Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß es eine wirksame Menge von mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I, worin R^4 Alkyl mit 1-3 Kohlenstoffatomen und R^5 Wasserstoff bedeuten, oder einem Säureadditionssalz einer solchen Verbindung, sowie inertes Trägermaterial enthält.

216772

15
-24-

25.2.1980

AP A 01 N/216 772

56 305/11

4. Schädlingsbekämpfungsmittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es eine wirksame Menge von 2-Oxo-4,5,5-trimethyl-3-thiazolin-0-(methylcarbamoyl)-oxim, oder einem Säureadditionssalz davon, sowie inertes Trägermaterial enthält.
5. Schädlingsbekämpfungsmittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es eine wirksame Menge von 2-Oxo-4,5-dimethyl-5-ethyl-3-thiazolin-0-(methylcarbamoyl)-oxim, oder einem Säureadditionssalz davon, sowie inertes Trägermaterial enthält.
6. Schädlingsbekämpfungsmittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es eine wirksame Menge von 2-Oxo-4,5-diethyl-5-methyl-3-thiazolin-0-(methylcarbamoyl)-oxim, oder einem Säureadditionssalz davon, sowie inertes Trägermaterial enthält.
7. Schädlingsbekämpfungsmittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es eine wirksame Menge von einer Verbindung ausgewählt unter:
2-Oxo-4,5,5-trimethyl-3-thiazolin-0-(dimethylcarbamoyl)-oxim, 2-Oxo-4-ethyl-5,5-dimethyl-3-thiazolin-0-(methylcarbamoyl)-oxim, 2-Oxo-4-isopropyl-5,5-dimethyl-3-thiazolin-0-(methylcarbamoyl)-oxim, 2-Oxo-4,5,5-trimethyl-3-thiazolin-0-(ethylcarbamoyl)-oxim, 2-Oxo-4-phenyl-5,5-dimethyl-3-thiazolin-0-(methylcarbamoyl)-oxim, 2-Oxo-4,5,5-trimethyl-3-thiazolin-0-(isopropylcarbamoyl)-oxim, 2-Oxo-4,5,5-trimethyl-3-thiazolin-0-(cyclopropylcarbamoyl)-oxim, 2-Oxo-4,5,5-trimethyl-3-thiazolin-0-(cyclobutylcarbamoyl)-oxim, 2-Oxo-4-propyl-5,5-dimethyl-3-thiazolin-0-(methylcarbamoyl)-oxim, 2-Oxo-4-cyclohexyl-5,5-dimethyl-3-thiazolin-0-(methylcarbamoyl)-oxim, 2-Oxo-4,5-dimethyl-5-propyl-3-thiazolin-0-(methylcarbamoyl)-

216772

²⁶
-25-

25.2.1980

AP A 01 N/216 772

56 305/11

oxim, 2-Oxo-4-propyl-5-ethyl-5-methyl-3-thiazolin-0-(methylcarbamoyl)-oxim, 2-Oxo-4-butyl-5,5-dimethyl-3-thiazolin-0-(methylcarbamoyl)-oxim, 2-Oxo-4,5-dimethyl-5-isobutyl-4-thiazolin-0-(methylcarbamoyl)-oxim, 2-Oxo-4,5-dimethyl-5-pentyl-3-thiazolin-0-(methylcarbamoyl)-oxim, 2-Oxo-4-(p-chlorphenyl)-5,5-dimethyl-3-thiazolin-0-(methylcarbamoyl)-oxim, 2-Oxo-4,5-dimethyl-5-butyl-3-thiazolin-0-(methylcarbamoyl)-oxim, 2-Oxo-4,5-dimethyl-5-(3-methyl-2-pentenyl)-3-thiazolin-0-(methylcarbamoyl)-oxim, 2-Oxo-4,5,5-trimethyl-3-thiazolin-0-[methyl-(acetyl)-carbamoyl]-oxim und 2-Oxo-4,5-dimethyl-5-ethyl-3-thiazolin-0-[methyl(acetyl)carbamoyl]-oxim, enthält.

8. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, gekennzeichnet dadurch, daß man die zu schützenden Gegenstände mit einem in den Punkten 1 bis 7 genannten Mittel behandelt.
9. Verwendung eines in den Punkten 1 bis 7 genannten Mittel zur Bekämpfung von Schädlingen.