



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 2199/86

(51) Int.Cl.5

C 07 D 213/64

(22) Indleveringsdag: 12 maj 1986

A 01 N 43/40

(41) Alm. tilgængelig: 01 dec 1986

A 01 N 43/54

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 18 okt 1993

A 01 N 43/78

(86) International ansøgning nr.: -

A 01 N 49/00

(30) Prioritet: 30 maj 1985 JP 117189/85

C 07 D 239/34

C 07 D 239/38

C 07 D 277/16

C 07 D 277/34

(73) Patenthaver: *SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED; No. 15, Kitahama 5-chome;

Higashi-ku, Osaka-shi; Osaka-fu, JP

(72) Opfinder: Hiroshi *Kisida; JP, Sumio *Nishida; JP, Makoto *Hatakoshi; US

(74) Fuldmægtig: Plougmann & Vingtoft A/S

(54) Nitrogenholdige heterocycliske forbindelser, fremgangsmåde til fremstilling deraf, insecticide præparater indeholdende forbindelserne samt anvendelse af forbindelserne ved insektbekæmpelse

(56) Fremdragne publikationer

EP off.g.skrift nr. 128648

US pat. nr. 3551417

Andre publikationer: Chem. Abs. 72 (1970), side 424, abstract nr. 48916 s.

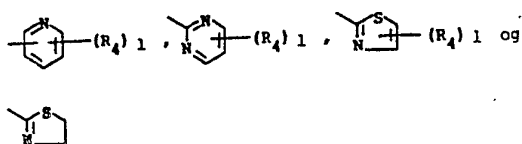
(57) Sammendrag:

2199-86

Nitrogenholdige heterocycliske forbindelser med den almene formel I



hvor

R₁ er en af følgende grupper:

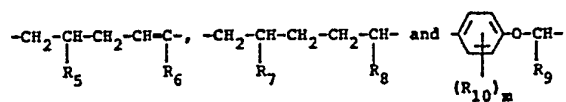
2199-86

(hvor R_4 er hydrogen, halogen eller methyl, og l er et helt tal 1 eller 2);

R_2 er hydrogen eller methyl;

R_3 er alkyl, alkoxy, alkenyl eller alkenyloxy, som alle eventuelt kan have en eller flere substituer;

A er en af følgende grupper



(hvor R_5 , R_6 , R_7 , R_8 og R_9 , som er ens eller forskellige, hver er hydrogen eller methyl, R_{10} er hydrogen, halogen, eller lavere alkyl, og m er et helt tal fra 1 - 4); og

X er oxygen eller svovl.

er nyttige som insekticide midler.

larver ved puppestadiets afslutning kommer frem som voksne insekter, jfr. testeksempel 1 nedenfor.

Fra europæisk patentansøgning nr. 128.648 A1 kendes forbindelser, der har juvenilhormonagtig virkning og er beslægtede med forbindelserne med formlen I, men som imidlertid i venstre ende af molekylet indeholder en funktion med to phenylgrupper, hvor de foreliggende forbindelser kun indeholder én eller ingen phenylgrupper. Under hensyntagen til den meget store variation i strukturen af juvenilhormonanalogs virkningsmåde (jfr. fx "Insectice Mode of Action", red. Juvel R. Coats, Academic Press 1982, side 315-389, og G. Matolcsy et al., "Pesticide Chemistry", *Studies in Environmental Science* 32, side 172-193), er det imidlertid ikke muligt for fagmanden at forudsige, hvorvidt udeladelse af én eller begge de phenylfunktioner, der findes i de fra modholdet kendte forbindelser, vil resultere i forbindelser med juvenilhormonanalogs virkning.

Eksempler på C₁₋₇-alkyl omfatter methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, sec.butyl, tert.butyl, isobutyl, pentyl, isopentyl, neopentyl, 1-methylbutyl, 2-methylbutyl, 1,1-dimethylpropyl, 1,2-dimethylpropyl, 1-ethylpropyl, hexyl, 1-methylpentyl, 2-methylpentyl, 3-methylpentyl, 4-methylpentyl, 1,1-dimethylbutyl, 1,2-dimethylbutyl, 1,3-dimethylbutyl, 2,2-dimethylbutyl, 2,3-dimethylbutyl, 3,3-dimethylbutyl, 1,1,2-trimethylpropyl, 1,2,2-trimethylpropyl, 1-ethylbutyl, 2-ethylbutyl, heptyl, 1-methylhexyl, 2-methylhexyl, 3-methylhexyl, 4-methylhexyl, 5-methylhexyl, 1,1-dimethylpentyl, 1,2-dimethylpentyl, 1,3-dimethylpentyl, 1,4-dimethylpentyl, 2,2-dimethylpentyl, 2,3-dimethylpentyl, 2,4-dimethylpentyl, 3,3-dimethylpentyl, 3,4-dimethylpentyl, 4,4-dimethylpentyl, 1,1,2-trimethylbutyl, 1,1,3-trimethylbutyl, 1,2,2-trimethylbutyl, 1,2,3-trimethylbutyl, 1,3,3-trimethylbutyl, 2,2,3-trimethylbutyl, 2,3,3-trimethylbutyl, 1,1,2,2-tetramethylpropyl, 1-ethylpentyl, 2-ethylpentyl, 3-ethylpentyl, 1-ethyl-1-methylbutyl, 1-ethyl-2-methylbutyl, 1-ethyl-3-methylbutyl, 2-ethyl-1-methylbutyl, 2-ethyl-2-methylbutyl, 2-ethyl-3-methylbutyl, 1-propylbutyl og 1,1-diethylpropyl.

Eksempler på C₂₋₇-alkoxy er ethyloxy, propyloxy, isopropyloxy, butyloxy, sec.butyloxy, tert.butyloxy, isobutyloxy, pentyloxy, isopentyloxy, neopentyloxy, 1-methylbutyloxy, 2-methylbutyloxy, 1,1-dimethylpropyloxy, 1,2-dimethylpropyloxy, 1-ethylpropyloxy, hexyloxy, 1-methylpentyloxy, 2-methylpentyloxy, 3-methylpentyloxy, 4-methylpentyloxy, 1,1-dimethylbutyloxy, 1,2-dimethylbutyloxy, 1,3-dimethylbutyloxy, 2,2-dimethylbutyloxy, 2,3-dimethylbutyloxy, 3,3-dimethylbutyloxy, 1,1,2-trimethylpropyloxy, 1,2,2-trimethylpropyloxy, 1-ethylbutyloxy, 2-ethylbutyloxy, heptyloxy, 1-methylhexyloxy, 2-methylhexyloxy, 3-methylhexyloxy, 4-methylhexyloxy, 5-methylhexyloxy, 1,1-dimethylpentyloxy, 1,2-dimethylpentyloxy, 1,3-dimethylpentyloxy, 1,4-dimethylpentyloxy, 2,2-dimethylpentyloxy, 2,3-dimethylpentyloxy, 2,4-dimethylpentyloxy, 3,3-dimethylpentyloxy, 3,4-dimethylpentyloxy, 4,4-dimethylpentyloxy, 1,1,2-trimethylbutyloxy, 1,1,3-trimethylbutyloxy, 1,2,2-trimethylbutyloxy, 1,2,3-trimethylbutyloxy, 1,3,3-trimethylbutyloxy, 2,2,3-trimethylbutyloxy, 2,3,3-trimethylbutyloxy, 1,1,2,2-tetramethylpropyloxy, 1-ethylpentyloxy, 2-ethylpentyloxy, 3-ethylpentyloxy, 1-ethyl-1-methylbutyloxy, 1-ethyl-2-methylbutyloxy, 1-ethyl-3-methylbutyloxy, 2-ethyl-1-methylbutyloxy, 2-ethyl-2-methylbutyloxy, 2-ethyl-3-methylbutyloxy, 1-propylbutyloxy og 1,1-diethylpropyloxy.

Udtrykket "C₃₋₇-alkenyl" kan opfattes i en bred betydning og dækker de grupper, der har en eller flere dobbeltbindinger. Eksempler på alkenyl omfatter følgende allyl, isopropenyl, 1-propenyl, 1-butenyl, 2-butenyl, 3-butenyl, 1-methyl-1-propenyl, 2-methyl-1-propenyl, 1-methyl-2-propenyl, 2-methyl-2-propenyl, 1-pentenyl, 2-pentenyl, 3-pentenyl, 4-pentenyl, 1,3-pentadienyl, 2,4-pentadienyl, 1-methyl-1-butenyl, 2-methyl-1-butenyl, 3-methyl-1-butenyl, 1-methyl-2-butenyl, 2-methyl-2-butenyl, 3-methyl-2-butenyl, 1-methyl-3-butenyl, 2-methyl-3-butenyl, 3-methyl-3-butenyl, 1,1-dimethyl-2-propenyl, 1-ethyl-1-propenyl, 1-ethyl-2-propenyl, 2-ethyl-2-propenyl, 1-hexenyl, 2-hexenyl, 3-hexenyl, 4-hexenyl, 5-hexenyl, 1,3-hexadienyl, 2,4-hexadienyl, 3,5-hexadienyl, 1,3,5-hexatrienyl, 1-methyl-1-pentenyl, 2-methyl-1-pentenyl, 3-methyl-1-pentenyl, 4-methyl-1-pentenyl, 1-methyl-2-pentenyl, 2-methyl-2-pentenyl, 3-methyl-2-pentenyl, 4-methyl-2-pentenyl, 1-methyl-3-pentenyl, 2-methyl-3-pentenyl, 3-methyl-3-pentenyl, 4-methyl-3-pentenyl, 1-methyl-4-pentenyl, 2-methyl-

yl-4-pentenyl, 3-methyl-4-pentenyl, 4-methyl-4-pentenyl, 1-methyl-1,3-pentadienyl, 2-methyl-1,3-pentadienyl, 3-methyl-1,3-pentadienyl, 4-methyl-1,3-pentadienyl, 1-methyl-2,4-pentadienyl, 2-methyl-2,4-pentadienyl, 3-methyl-2,4-pentadienyl, 4-methyl-2,4-pentadienyl, 1,2-dimethyl-1-butenyl, 1,3-dimethyl-1-butenyl, 2,3-dimethyl-1-butenyl, 3,3-dimethyl-1-butenyl, 1,1-dimethyl-2-butenyl, 1,2-dimethyl-2-butenyl, 1,3-dimethyl-2-butenyl, 2,3-dimethyl-2-butenyl, 1,1-dimethyl-3-butenyl, 1,2-dimethyl-3-butenyl, 1,3-dimethyl-3-butenyl, 2,2-dimethyl-3-butenyl, 2,3-dimethyl-3-butenyl, 1-ethyl-1-butenyl, 2-ethyl-1-butenyl, 1-ethyl-2-butenyl, 2-ethyl-2-butenyl, 1-ethyl-3-butenyl, 2-ethyl-3-butenyl, 1,1,2-trimethyl-2-propenyl, 1-heptenyl, 2-heptenyl, 3-heptenyl, 4-heptenyl, 5-heptenyl, 6-heptenyl, 1,3-heptadienyl, 2,4-heptadienyl, 3,5-heptadienyl, 4,6-heptadienyl, 1,3,5-heptatrienyl, 2,4,6-heptatrienyl, 1-methyl-1-hexenyl, 2-methyl-1-hexenyl, 3-methyl-1-hexenyl, 4-methyl-1-hexenyl, 5-methyl-1-hexenyl, 1-methyl-2-hexenyl, 2-methyl-2-hexenyl, 3-methyl-2-hexenyl, 4-methyl-2-hexenyl, 5-methyl-2-hexenyl, 1-methyl-3-hexenyl, 2-methyl-3-hexenyl, 3-methyl-3-hexenyl, 4-methyl-3-hexenyl, 5-methyl-3-hexenyl, 1-methyl-4-hexenyl, 2-methyl-4-hexenyl, 3-methyl-4-hexenyl, 4-methyl-4-hexenyl, 5-methyl-4-hexenyl, 1-methyl-5-hexenyl, 2-methyl-5-hexenyl, 3-methyl-5-hexenyl, 4-methyl-5-hexenyl, 5-methyl-5-hexenyl, 1-methyl-1,3-hexadienyl, 2-methyl-1,3-hexadienyl, 3-methyl-1,3-hexadienyl, 4-methyl-1,3-hexadienyl, 5-methyl-1,3-hexadienyl, 1-methyl-2,4-hexadienyl, 2-methyl-2,4-hexadienyl, 3-methyl-2,4-hexadienyl, 4-methyl-2,4-hexadienyl, 5-methyl-2,4-hexadienyl, 1-methyl-3,5-hexadienyl, 2-methyl-3,5-hexadienyl, 3-methyl-3,5-hexadienyl, 4-methyl-3,5-hexadienyl, 5-methyl-3,5-hexadienyl, 1-methyl-1,3,5-hexatrienyl, 2-methyl-1,3,5-hexatrienyl, 3-methyl-1,3,5-hexatrienyl, 4-methyl-1,3,5-hexatrienyl, 5-methyl-1,3,5-hexatrienyl, 1,2-dimethyl-1-pentenyl, 1,3-dimethyl-1-pentenyl, 1,4-dimethyl-1-pentenyl, 2,3-dimethyl-1-pentenyl, 2,4-dimethyl-1-pentenyl, 3,3-dimethyl-1-pentenyl, 3,4-dimethyl-1-pentenyl, 4,4-dimethyl-1-pentenyl, 4,5-dimethyl-1-pentenyl, 1,1-dimethyl-2-pentenyl, 1,2-dimethyl-2-pentenyl, 1,3-dimethyl-2-pentenyl, 1,4-dimethyl-2-pentenyl, 2,3-dimethyl-2-pentenyl, 2,4-dimethyl-2-pentenyl, 3,4-dimethyl-2-pentenyl, 4,4-dimethyl-2-pentenyl, 1,1-dimethyl-3-pentenyl, 1,2-dimethyl-3-pentenyl, 1,3-dimethyl-3-pentenyl, 1,4-dimethyl-3-pentenyl, 2,2-dimethyl-3-pentenyl, 2,3-dimethyl-3-pentenyl, 2,4-dimethyl-3-pentenyl,

3,4-dimethyl-3-pentenyl, 1,1-dimethyl-4-pentenyl, 1,2-dimethyl-4-pentenyl, 1,3-dimethyl-4-pentenyl, 1,4-dimethyl-4-pentenyl, 2,3-dimethyl-4-pentenyl, 2,4-dimethyl-4-pentenyl, 3,3-dimethyl-4-pentenyl, 3,4-dimethyl-4-pentenyl, 1,2-dimethyl-1,3-pentadienyl, 1,3-dimethyl-1,3-pentadienyl, 1,4-dimethyl-1,3-pentadienyl, 2,3-dimethyl-1,3-pentadienyl, 2,4-dimethyl-1,3-pentadienyl, 3,4-dimethyl-1,3-pentadienyl, 4,4-dimethyl-1,3-pentadienyl, 1,1-dimethyl-2,4-pentadienyl, 1,2-dimethyl-2,4-pentadienyl, 1,3-dimethyl-2,4-pentadienyl, 1,4-dimethyl-2,4-pentadienyl, 2,3-dimethyl-2,4-pentadienyl, 2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl, 3,4-dimethyl-2,4-pentadienyl, 1,2,3-trimethyl-1-butenyl, 1,3,3-trimethyl-1-butenyl, 2,3,3-trimethyl-1-butenyl, 1,1,2-trimethyl-2-butenyl, 1,1,3-trimethyl-2-butenyl, 1,2,3-trimethyl-2-butenyl, 1,1,2-trimethyl-3-butenyl, 1,1,3-trimethyl-3-butenyl, 1,2,2-trimethyl-3-butenyl, 1,2,3-trimethyl-3-butenyl, 2,2,3-trimethyl-3-butenyl og 1,2,3-trimethyl-1,3-butadienyl.

Eksempler på C₃₋₇-alkenyloxy er på samme måde allyloxy, isopropenyloxy, 1-propenyloxy, 1-butenyloxy, 2-butenyloxy, 3-butenyloxy, 1-methyl-1-propenyloxy, 2-methyl-1-propenyloxy, 1-methyl-2-propenyloxy, 2-methyl-2-propenyloxy, 1-pentenylloxy, 2-pentenylloxy, 3-pentenylloxy, 4-pentenylloxy, 1,3-pentadienyloxy, 2,4-pentadienyloxy, 1-methyl-1-butenyloxy, 2-methyl-1-butenyloxy, 3-methyl-1-butenyloxy, 1-methyl-2-butenyloxy, 2-methyl-2-butenyloxy, 3-methyl-2-butenyloxy, 1-methyl-3-butenyloxy, 2-methyl-3-butenyloxy, 3-methyl-3-butenyloxy, 1,1-dimethyl-2-propenyloxy, 1-ethyl-1-propenyloxy, 1-ethyl-2-propenyloxy, 2-ethyl-2-propenyloxy, 1-hexenyloxy, 2-hexenyloxy, 3-hexenyloxy, 4-hexenyloxy, 5-hexenyloxy, 1,3-hexadienyloxy, 2,4-hexadienyloxy, 3,5-hexadienyloxy, 1,3,5-hexatrienyloxy, 1-methyl-1-pentenylloxy, 2-methyl-1-pentenylloxy, 3-methyl-1-pentenylloxy, 4-methyl-1-pentenylloxy, 1-methyl-2-pentenylloxy, 2-methyl-2-pentenylloxy, 3-methyl-2-pentenylloxy, 4-methyl-2-pentenylloxy, 1-methyl-3-pentenylloxy, 2-methyl-3-pentenylloxy, 3-methyl-3-pentenylloxy, 4-methyl-3-pentenylloxy, 1-methyl-4-pentenylloxy, 2-methyl-4-pentenylloxy, 3-methyl-4-pentenylloxy, 4-methyl-4-pentenylloxy, 1-methyl-1,3-pentadienyloxy, 2-methyl-1,3-pentadienyloxy, 3-methyl-1,3-pentadienyloxy, 4-methyl-1,3-pentadienyloxy, 1-methyl-2,4-pentadienyloxy, 2-methyl-2,4-pentadienyloxy, 3-methyl-2,4-pentadienyloxy, 4-methyl-2,4-pentadienyloxy, 1,2-dimethyl-1-butenyloxy, 1,3-dimethyl-1-bute-

nyloxy, 2,3-dimethyl-1-butenyloxy, 3,3-dimethyl-1-butenyloxy, 1,1-dimethyl-2-butenyloxy, 1,2-dimethyl-2-butenyloxy, 1,3-dimethyl-2-butenyloxy, 2,3-dimethyl-2-butenyloxy, 1,1-dimethyl-3-butenyloxy, 1,2-dimethyl-3-butenyloxy, 1,3-dimethyl-3-butenyloxy, 2,2-dimethyl-3-butenyloxy, 2,3-dimethyl-3-butenyloxy, 1-ethyl-1-butenyloxy, 2-ethyl-1-butenyloxy, 1-ethyl-2-butenyloxy, 2-ethyl-2-butenyloxy, 1-ethyl-3-butenyloxy, 2-ethyl-3-butenyloxy, 1,1,2-trimethyl-2-propenyloxy, 1-heptenyloxy, 2-heptenyloxy, 3-heptenyloxy, 4-heptenyloxy, 5-heptenyloxy, 6-heptenyloxy, 1,3-heptadienyloxy, 2,4-heptadienyloxy, 3,5-heptadienyloxy, 4,6-heptadienyloxy, 1,3,5-heptatrienyloxy, 2,4,6-heptatrienyloxy, 1-methyl-1-hexenyloxy, 2-methyl-1-hexenyloxy, 3-methyl-1-hexenyloxy, 4-methyl-1-hexenyloxy, 5-methyl-1-hexenyloxy, 1-methyl-2-hexenyloxy, 2-methyl-2-hexenyloxy, 3-methyl-2-hexenyloxy, 4-methyl-2-hexenyloxy, 5-methyl-2-hexenyloxy, 1-methyl-3-hexenyloxy, 2-methyl-3-hexenyloxy, 3-methyl-3-hexenyloxy, 4-methyl-3-hexenyloxy, 5-methyl-3-hexenyloxy, 1-methyl-4-hexenyloxy, 2-methyl-4-hexenyloxy, 3-methyl-4-hexenyloxy, 4-methyl-4-hexenyloxy, 5-methyl-4-hexenyloxy, 1-methyl-5-hexenyloxy, 2-methyl-5-hexenyloxy, 3-methyl-5-hexenyloxy, 4-methyl-5-hexenyloxy, 5-methyl-5-hexenyloxy, 1-methyl-1,3-hexadienyloxy, 2-methyl-1,3-hexadienyloxy, 3-methyl-1,3-hexadienyloxy, 4-methyl-1,3-hexadienyloxy, 5-methyl-1,3-hexadienyloxy, 1-methyl-2,4-hexadienyloxy, 2-methyl-2,4-hexadienyloxy, 3-methyl-2,4-hexadienyloxy, 4-methyl-2,4-hexadienyloxy, 5-methyl-2,4-hexadienyloxy, 1-methyl-3,5-hexadienyloxy, 2-methyl-3,5-hexadienyloxy, 3-methyl-3,5-hexadienyloxy, 4-methyl-3,5-hexadienyloxy, 5-methyl-3,5-hexadienyloxy, 1-methyl-1,3,5-hexatrienyloxy, 2-methyl-1,3,5-hexatrienyloxy, 3-methyl-1,3,5-hexatrienyloxy, 4-methyl-1,3,5-hexatrienyloxy, 5-methyl-1,3,5-hexatrienyloxy, 1,2-dimethyl-1-pentenyloxy, 1,3-dimethyl-1-pentenyloxy, 1,4-dimethyl-1-pentenyloxy, 2,3-dimethyl-1-pentenyloxy, 2,4-dimethyl-1-pentenyloxy, 3,3-dimethyl-1-pentenyloxy, 3,4-dimethyl-1-pentenyloxy, 4,4-dimethyl-1-pentenyloxy, 4,5-dimethyl-1-pentenyloxy, 1,1-dimethyl-2-pentenyloxy, 1,2-dimethyl-2-pentenyloxy, 1,3-dimethyl-2-pentenyloxy, 1,4-dimethyl-2-pentenyloxy, 2,3-dimethyl-2-pentenyloxy, 2,4-dimethyl-2-pentenyloxy, 3,4-dimethyl-2-pentenyloxy, 4,4-dimethyl-2-pentenyloxy, 1,1-dimethyl-3-pentenyloxy, 1,2-dimethyl-3-pentenyloxy, 1,3-dimethyl-3-pentenyloxy, 1,4-dimethyl-3-pentenyloxy, 2,2-dimethyl-3-pentenyloxy, 2,3-dimethyl-3-pentenyloxy, 2,4-dimethyl-3-pentenyloxy, 3,4-dimethyl-3-pentenyloxy,

1,1-dimethyl-4-pentenyloxy, 1,2-dimethyl-4-pentenyloxy, 1,3-dimethyl-4-pentenyloxy, 1,4-dimethyl-4-pentenyloxy, 2,2-dimethyl-4-pentenyloxy, 2,3-dimethyl-4-pentenyloxy, 2,4-dimethyl-4-pentenyloxy, 3,3-dimethyl-4-pentenyloxy, 3,4-dimethyl-4-pentenyloxy, 1,2-dimethyl-1,3-pentadienyloxy, 1,3-dimethyl-1,3-pentadienyloxy, 1,4-dimethyl-1,3-pentadienyloxy, 2,3-dimethyl-1,3-pentadienyloxy, 2,4-dimethyl-1,3-pentadienyloxy, 3,4-dimethyl-1,3-pentadienyloxy, 4,4-dimethyl-1,3-pentadienyloxy, 1,1-dimethyl-2,4-pentadienyloxy, 1,2-dimethyl-2,4-pentadienyloxy, 1,3-dimethyl-2,4-pentadienyloxy, 1,4-dimethyl-2,4-pentadienyloxy, 2,3-dimethyl-2,4-pentadienyloxy, 2,4-dimethyl-2,4-pentadienyloxy, 3,4-dimethyl-2,4-pentadienyloxy, 1,2,3-trimethyl-1-butenyloxy, 1,3,3-trimethyl-1-butenyloxy, 2,3,3-trimethyl-1-butenyloxy, 1,1,2-trimethyl-2-butenyloxy, 1,1,3-trimethyl-2-butenyloxy, 1,2,3-trimethyl-2-butenyloxy, 1,1,2-trimethyl-3-butenyloxy, 1,1,3-trimethyl-3-butenyloxy, 1,2,2-trimethyl-3-butenyloxy, 1,2,3-trimethyl-3-butenyloxy, 2,2,3-trimethyl-3-butenyloxy og 1,2,3-trimethyl-1,3-butadienyloxy.

Udtrykket "halogen" omfatter fluor, klor, brom og jod. Udtrykket "lavere" betegner en gruppe med ikke over 5 carbonatomer.

Organophosphor-insekticider, organochlorerede insekticider, carbat-insekticider, etc. har ydet et stort bidrag til bekæmpelse og udryddelse af skadelige insekter. Visse af disse insekticider udviser imidlertid høj toxicitet. Endvidere forårsager deres residualvirkning til tider ufavorabel abnormalitet i insekters økosystem. Endvidere bemærkes der resistens overfor disse insekticider hos husfluer, plantehoppere, bladhoppere, risborere etc.

Med henblik på at løse de ovennævnte problemer blev der udført omfattende undersøgelser, og som resultat har det nu vist sig, at de nitrogenholdige heterocycliske forbindelser med den almene formel I udviser en bemærkelsesværdig juvenil hormon-lignende virkning og giver en bemærkelsesværdig bekæmpende og udryddende virkning mod insekter tilhørende *Coleoptera*, *Lepidoptera*, *Hemiptera*, *Dictyoptera*, *Diptera*, etc. i landbrugsmarker, skovområder, kornlagre, oplagrede produkter, sanitære faciliteter, etc. ved relativt lave koncentrationer. Opfindelsen angår derfor også præparater til bekæmpelse eller

udryddelse af insekter, hvilke præparater omfatter en forbindelse med formlen I og en inert bærer eller diluent, ligesom opfindelsen omfatter en fremgangsmåde til bekæmpelse af insekter, som er ejendommelig ved, at insekterne påføres en insekticid virksom mængde af en forbindelse med formlen I, samt anvendelse af forbindelserne som insecticide midler.

Som insekticid med juvenil hormon-lignende virkning, kendes der "methoprene" (jfr. U.S.A. patentskrifterne 3.904.662 og 3.912.815). Dets insecticide virkning er imidlertid stadig ikke tilfredsstillende.

10 Opfindelsen angår også en fremgangsmåde til fremstilling af forbindelserne med formlen I, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved det i krav 4's kendetegnende del angivne. De forskellige fremgangsmådevarianter A-D er beskrevet nedenfor.

FREMGANGSMÅDE A

15 En forbindelse med den almene formel II



hvor R_2 , R_3 og A hver er som defineret ovenfor, og Y_1 er halogen, mesyloxy, eller tosyloxy, omsættes med en forbindelse med den almene formel III



hvor R_1 og X hver er som defineret ovenfor, eller dens alkalimetal-salt til dannelse af den nitrogenholdige heterocycliske forbindelse med den almene formel I.

25 FREMGANGSMÅDE B

En forbindelse med den almene formel IV



hvor R_2 , R_3 , A og X hver er som defineret ovenfor, eller dens alkalimetalsalt omsættes med en forbindelse med den almene formel V

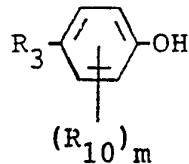


V

hvor R_1 er som defineret ovenfor, og Y_2 er halogen, til dannelse af den nitrogenholdige heterocycliske forbindelse med den almene formel I.

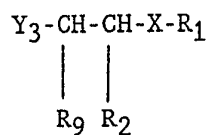
FREM GANGSMÅDE C

En forbindelse med den almene formel VI



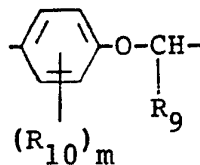
VI

10 hvor R_3 , R_{10} og m er som defineret ovenfor, eller dens alkalimetalsalt omsættes med en forbindelse med den almene formel VII



VII

15 hvor R_1 , R_2 , R_9 og X hver er som defineret ovenfor, og Y_3 er halogen, mesyloxy eller tosyloxy, til dannelse af den nitrogenholdige heterocycliske forbindelse med den almene formel I, hvor A er

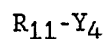


(hvor R_9 , R_{10} og m hver er som defineret ovenfor).

FREM GANGSMÅDE D

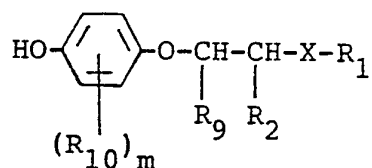
En forbindelse med den almene formel VIII

20

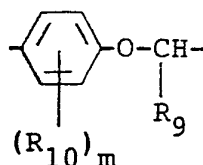


VIII

hvor R_{11} er alkyl med 3 - 7 carbonatomer, og Y_4 er halogen, mesyloxy eller tosyloxy, omsættes med en forbindelse med den almene formel IX



hvor R_1 , R_2 , R_9 , R_{10} , m og X hver er som defineret ovenfor, eller dens alkalimetalsalt, til dannelse af den nitrogenholdige hetero-
 5 cycliske forbindelse med den almene formel I, hvor R_3 er alkoxy med 3-7 carbonatomer, og A er



(hvor R_9 , R_{10} og m hver er som defineret ovenfor).

I de ovennævnte fremgangsmåder kan det molære forhold mellem reagen-
 serne vælges på passende måde. I fremgangsmåde A er det molære for-
 10 hold mellem forbindelsen II og forbindelsen III normalt 1:1-10,
 fortrinsvis 1:1,1-1,5. I fremgangsmåde B er det molære forhold mellem
 forbindelsen IV og forbindelsen V sædvanligvis 1:0,5-10, fortrinsvis
 1:0,8-2,0. I fremgangsmåde C er det molære forhold mellem forbindel-
 sen VI og forbindelsen VII sædvanligvis 1:0,5-2,0, især 1:0,7-1,5. I
 15 fremgangsmåde D er det molære forhold mellem forbindelsen VIII og
 forbindelsen IX sædvanligvis 1:0,5-2,0, sædvanligvis 1:0,7-1,1.

I alle fremgangsmåderne A, B, C og D kan reaktionen sædvanligvis
 udføres i fraværelse eller nærværelse af et inert opløsningsmiddel
 (fx dimethylformamid, dimethylsulfoxid, tetrahydrofuran, dimethoxye-
 20 than, toluen) i nærværelse af et syrebindende middel. Som det syre-
 bindende middel kan der som eksempel nævnes et alkalimetall, et alka-
 limetalhydrid, et alkalimetallamid, et alkalimetallhydroxid, et alkali-
 metalcarbonat eller en organisk base (fx triethylamin, dimethylani-
 lin). Med henblik på at accelerere reaktionen kan der anvendes en
 25 faseoverføringskatalysator såsom benzyltriethylammoniumchlorid,

tetra-n-butylammoniumbromid eller tris(3,6-dioxaheptyl)amin. I dette tilfælde er vand anvendeligt som opløsningsmidlet.

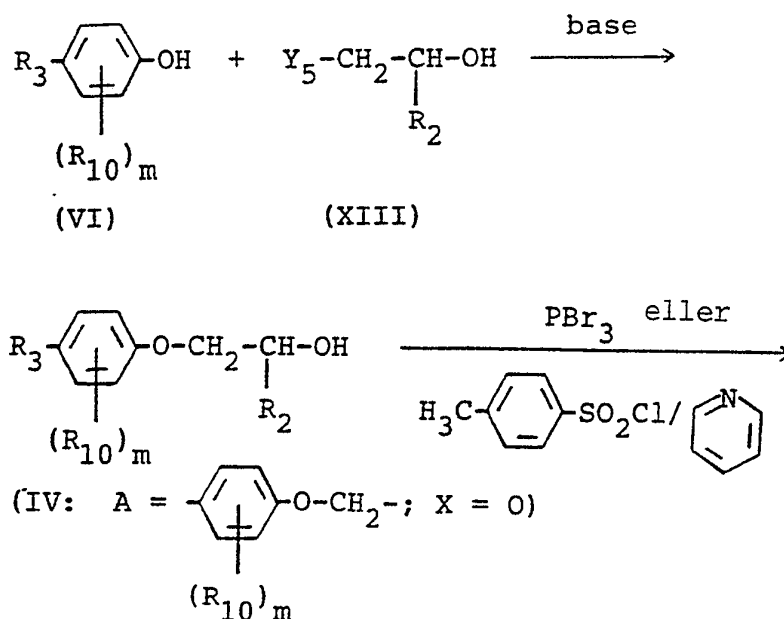
Reaktionen udføres normalt ved en temperatur på fra -30°C til reaktionsblandingsens kogepunkt, fortrinsvis fra stuetemperatur til 110°C og i løbet af et tidsrum på 0,5 - 24 timer.

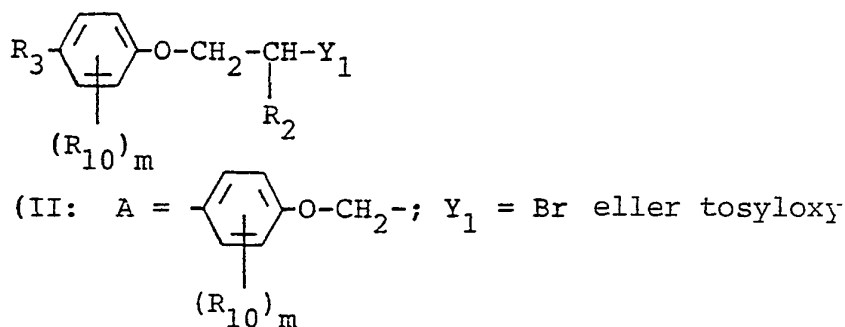
Udvinding af den fremstillede nitrogenholdige heterocycliske forbindelse med formlen I fra reaktionsblandingen og oprensning af den udvundne nitrogenholdige heterocycliske forbindelse med formlen I kan udføres ved i og for sig konventionelle fremgangsmåder, fx kan udvindingen ske ved destillation, udfældning, ekstraktion og lignende. Oprensningen kan ske ved omkrystallisation, chromatografi, etc.

Den nitrogenholdige heterocycliske forbindelse med formlen I har optiske isomerer med hensyn til R_2 , R_5 , R_7 , R_8 og/eller R_9 og også geometriske isomerer med hensyn til R_6 . Alle disse isomerer er omfattet af opfindelsen.

Forbindelser med de almene formler III, V, VII og VIII som mellemprodukter til fremstilling af den nitrogenholdige heterocycliske forbindelse med formlen I er i og for sig kendte eller kan fremstilles ved kendte metoder eller metoder i lighed med disse.

Forbindelserne med formlerne II og IV kan fx fremstilles ifølge nedenstående skema:

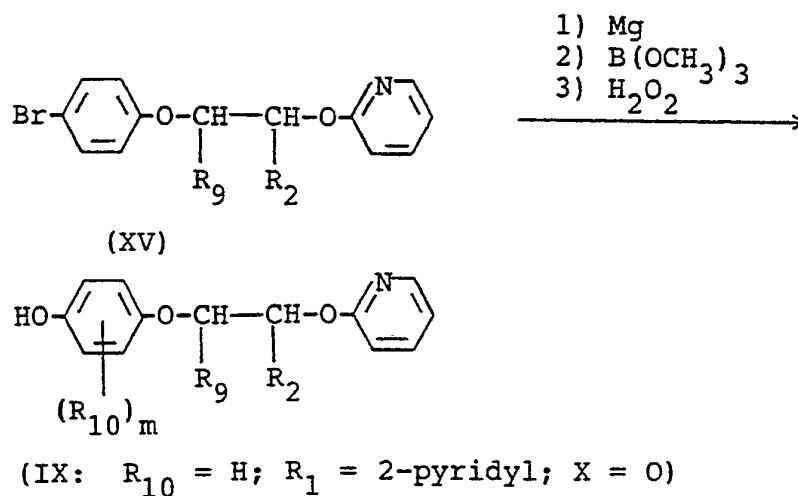
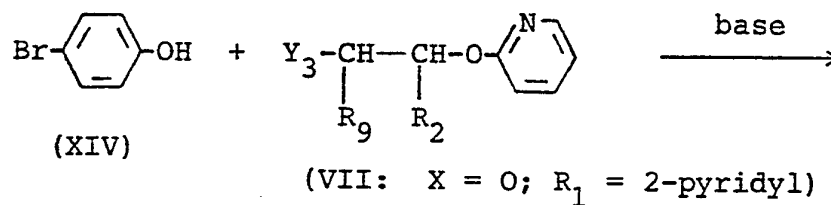




hvor R_2 , R_3 , R_9 , R_{10} , m og Y_1 hver er som defineret ovenfor, og Y_5 er halogen.

Forbindelsen med formlen VI er kendt eller kan fremstilles ved i og for sig kendte metoder (jfr. *Org.Synth.*, I, s. 150 (1941); *Tetrahedron*, 24, s. 2289 (1968); *J.Org.Chem.*, 22, s. 1001 (1957)).

Forbindelsen med formlen IX kan fås jfr. følgende skema:



hvor R_2 , R_9 og Y_3 hver er defineret ovenfor.

Typiske eksempler på fremstilling af de nitrogenholdige heterocycliske forbindelser med formlen I er illustreret i det følgende.

EKSEMPEL 2

Fremstilling af forbindelse nr. 29 (fremgangsmåde B)

- 5 Til en suspension af natriumhydrid (0,086 g; 62% i olie) i 10 ml vandfrit N,N-dimethylformamid blev der dråbevis under omrøring og i løbet af 10 minutter sat en blanding af 0,500 g 2-(4-isobutoxymethylphenoxy)ethanol og 5 ml vandfrit N,N-dimethylformamid, og omrøringen blev fortsat ved 60-70°C i 2 timer. Den resulterende blanding blev
- 10 afkølet til en temperatur på 5-10°C, og en blanding af 0,402 g 2-bromthiazol og 5 ml vandfrit N,N-dimethylformamid blev tilsat dråbevis i løbet af 30 minutter efterfulgt af omrøring ved stuetemperatur natten over og yderligere ved 60-70°C i 2 timer. Reaktionsblandingen blev holdt ud i 50 ml isvand og ekstraheret med 2 x 30 ml
- 15 toluen. Ekstrakten blev vasket med vand og tørret over vandfrit natriumsulfat, og opløsningsmidlet blev fjernet ved destillation under reduceret tryk. Remanensen blev oprenset ved silicagelsøjlechromatografi, hvilket gav 0,164 g af titelforbindelsen som en farveløs
- 20 væske.
- $n_D^{23.0} = 1,5403.$

EKSEMPEL 3

Fremstilling af forbindelse nr. 9 (fremgangsmåde C)

- 25 Til en suspension af natriumhydrid (0.070 g; 62% i olie) i 10 ml vandfrit N,N-dimethylformamid blev der under omrøring dråbevis i løbet af 10 minutter sat en blanding af 0,300 g 4-n-butoxyphenol og 5 ml vandfrit N,N-dimethylformamid. Omrøringen blev fortsat ved stuetemperatur i 1 time. Den resulterende blanding blev afkølet til en temperatur på 5-10°C, og en blanding af 0,529 g 2-(2-pyridyloxy)ethyl-p-toluensulfonat og 5 ml vandfrit N,N-dimethylformamid blev
- 30 tilsat dråbevis i løbet af 30 minutter efterfulgt af omrøring ved

stuetemperatur natten over og yderligere ved 60-70°C i 2 timer. Reaktionsblandingen blev hældt ud i 50 ml isvand og ekstraheret med 2 x 30 ml toluen. Ekstrakten blev vasket med vand og tørret over vandfrit natriumsulfat, og opløsningsmidlet blev fjernet ved destillation under reduceret tryk. Remanensen blev oprenset ved silicagelsøjlechromatografi, hvilket gav 0,194 g af titelforbindelsen som hvide krystaller, smeltepunkt 53,2°C.

EKSEMPEL 4

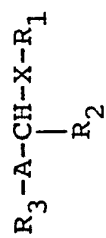
Fremstilling af forbindelse nr. 7 (fremgangsmåde D)

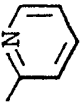
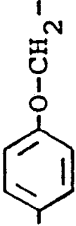
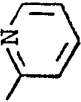
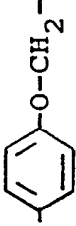
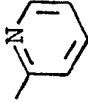
10 Til en suspension af natriumhydrid (0.084 g; 62% i olie) i 10 ml vandfrit tetrahydrofuran blev der under omrøring dråbevis i løbet af 30 minutter sat en blanding af 0,500 g 4-[2-(2-pyridyloxy)ethoxy]-phenol og 10 ml vandfrit tetrahydrofuran, og omrøringen blev fortsat ved stuetemperatur i 1 time. Til den resulterende blanding blev der
15 dråbevis i løbet af 30 minutter sat en blanding af 0,425 g isoamylbromid og 5 ml vandfrit tetrahydrofuran, og omrøringen blev fortsat ved stuetemperatur natten over efterfulgt af opvarmning under tilbage-
20 gesvaling i 1 time. Reaktionsblandingen blev hældt ud i 50 ml isvand og ekstraheret med 2 x 30 ml toluen. Ekstrakten blev vasket med vand og tørret over vandfrit natriumsulfat, og opløsningsmidlet blev fjernet ved destillation under reduceret tryk. Remanensen blev oprenset ved silicagelsøjlechromatografi, hvilket gav 0,374 g af titelforbindelsen som hvide krystaller, smeltepunkt 69,1°C.

På samme måde som ovenfor blev der fremstillet nitrogenholdige heterocycliske forbindelser med formlen I, af hvilke typiske eksempler er vist i tabel 1.

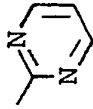
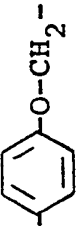
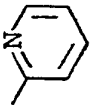
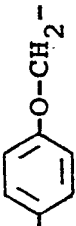
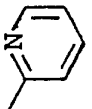
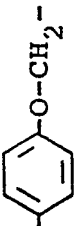
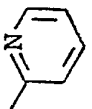
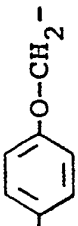
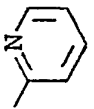
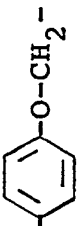
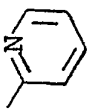
Tabel 1

(I)

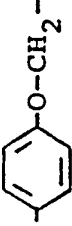
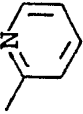
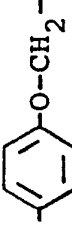
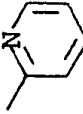
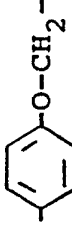
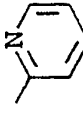
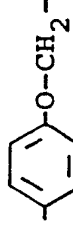
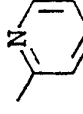
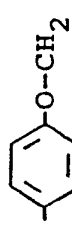
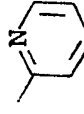
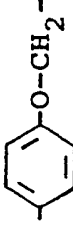
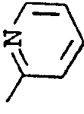


Forbin- delse nr.	R ₃	A	R ₂	X	R ₁	Fysisk egenskab
1	$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 - O - C - CH_2 - CH_2 - \\ \\ CH_3 \end{array} $	$ \begin{array}{c} -CH_2 - CH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - \\ \\ CH_3 \end{array} $	H	O		n _D ^{26,0} 1,4864
2	$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 - CH - CH_2 - O - \\ \\ CH_3 \end{array} $		H	O		n _D ^{26,0} 1,5331
3	$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 - O - C - CH_2 - O - \\ \\ CH_3 \end{array} $		H	O		n _D ^{26,5} 1,5351

fortsat

Forbin- delse nr.	R ₃	A	R ₂	X	R ₁	Fysisk egenskab
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \end{array}$	H	O		$n_D^{23,5}$ 1,4810
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}- \end{array}$		H	O		Smp., 51,7°C
6	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$		H	O		Smp., 55,3°C
7	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}- \end{array}$		H	O		Smp., 69,1°C
8	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-$		H	O		Smp., 64,7°C
9	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$		H	O		Smp., 53,2°C

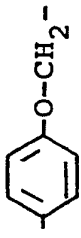
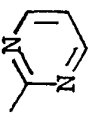
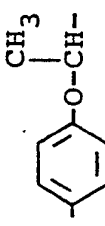
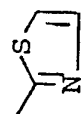
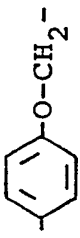
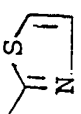
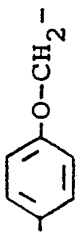
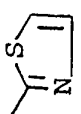
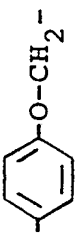

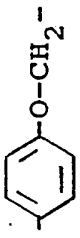
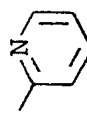
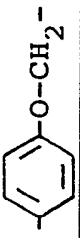
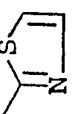
fortsat

Forbin- delse nr.	R ₃	A	R ₂	X	R ₁	Fysisk egenskab
10	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -O-		H	O		Smp., 55,3°C
11	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -O-		H	O		Smp., 57,5°C
12	CH ₃ -CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -O-		H	O		^{26,5} n _D 1,5350
13	(CH ₃) ₃ C-CH ₂ -CH ₂ -O-		H	O		Smp., 68,0°C
14	(CH ₃) ₃ C-CH ₂ -O-		H	O		^{26,0} n _D 1,5294
15	CH ₃ -CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₂ -O-		CH ₃	O		^{23,0} n _D 1,5298

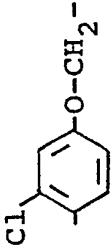
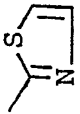
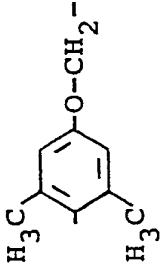
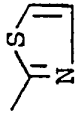
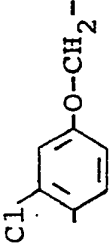
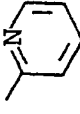
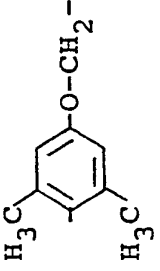
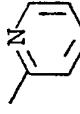
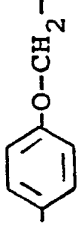
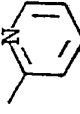
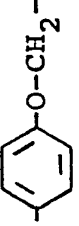
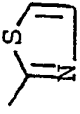
fortsat

Forbin- delse nr.	R ₃	A	R ₂	X	R ₁	Fysisk egenskab
16	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}- \end{array}$		H	O		Smp., 69,4°C
17	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}- \end{array}$		H	O		$n_D^{22,5}$ 1,5304
18	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}- \end{array}$		H	O		$n_D^{22,5}$ 1,5293
19	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}- \end{array}$		CH ₃	O		$n_D^{22,5}$ 1,5324
20	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}- \end{array}$		H	O		Smp., 97,2°C
21	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}- \end{array}$		H	S		$n_D^{21,5}$ 1,5674

fortsat

Forbin- delse nr.	R ₃	A	R ₂	X	R ₁	Fysisk egenskab
23	CH_3 $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-O-}$		H	S		$n_D^{22,0}$ 1,5657
24	CH_3 $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-O-}$	CH_3 	H	O		$n_D^{22,0}$ 1,5331
25	CH_3 $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-O-}$		CH ₃	O		$n_D^{22,5}$ 1,5281
26	CH_3 $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-O-}$		H	O		$n_D^{22,5}$ 1,5441
27	CH_3 $\text{CH}_3\text{O-C-CH}_2\text{-O-}$ CH_3		H	O		$n_D^{21,5}$ 1,5427
28	CH_3 $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$		H	O		$n_D^{23,0}$ 1,5348
29	CH_3 $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$		H	O		$n_D^{23,0}$ 1,5403

fortsat

Forbin- delse nr.	R ₃	A	R ₂	X	R ₁	Fysisk egenskab
30	CH_3 $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$		H	O		$n_D^{23,0}$ 1,5488
31	CH_3 $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$		H	O		$n_D^{23,0}$ 1,5300
32	CH_3 $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$		H	O		$n_D^{23,0}$ 1,5440
33	CH_3 $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$		H	O		$n_D^{23,0}$ 1,5295
34	CH_3 $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$		H	O		Smp. , 62,6°C
35	CH_3 $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$		H	O		$n_D^{22,0}$ 1,5340

Ved anvendelse af de nitrogenholdige heterocycliske forbindelser med formlen I som insekticide midler kan de anvendes som sådanne eller fortrinsvis i en hvilken som helst passende præparatsform, såsom emulgerbare koncentrat, pudder, granuler, befugtelige pulvere og fine granuler. Indholdet af den nitrogenholdige heterocycliske forbindelse med formlen I i sådanne præparater er sædvanligvis fra ca. 0,1 - 99,9 vægtprocent, fortrinsvis fra ca. 2 - 80 vægtprocent.

Præparatet kan formuleres på i og for sig konventionel måde ved blanding af mindst én af de nitrogenholdige heterocycliske forbindelser med formlen I med en passende fast eller flydende bærer/bærere eller diluent/diluenter. En passende adjuvant/adjuvanter (fx overfladeaktive midler, klæbemidler, dispergeringsmidler, stabilisatorer) kan tilblendes for at forbedre dispersibiliteten og andre egenskaber hos den anvendte aktive bestanddel.

Eksempler på de faste bærere eller diluenter er lerarter (fx kaolin, bentonit, Fuller's jord, pyrophyllit, sericit), talkummer, andre uorganiske materialer (fx hydratiseret siliciumoxid, pimpsten, diatoméjord, svovlpulver, aktivkul) etc. som fine pulvere eller i pudderagtig form.

Eksempler på de flydende bærere eller diluenter er alkoholer (fx methanol, ethanol), ketoner (fx acetone, methylethylketon), ethere (fx diethylether, dioxan, Cellosolve®, tetrahydrofuran), aromatiske carbonhydrider (fx benzen, toluen, xylen, methylnaphthalen), aliphatiske carbonhydrider (fx benzin, petroleum, lampeolie), estere, nitriler, syreamider (fx dimethylformamid, dimethylacetamid), halogenerede carbonhydrider (fx dichlorethan, trichlorethylen, carbontetrachlorid), etc.

Eksempler på de overfladeaktive midler er alkylsulfater, alkylsulfonater, alkylarylsulfonater, polyethylenglycolethere, polyvalente alkoholestere etc. Eksempler på klæbemidler og dispergeringsmidler kan omfatte casein, gelatine, stivelsespulver, CMC (carboxymethylcellulose), gummi arabicum, alginsyre, ligninsulfonat, bentonit, melasse, polyvinylalkohol, fyrreolie og agar. Som stabilisatorer kan der anvendes PAP (isopropylsyrephosphatblanding), TCP (tricresylphos-

phat), toluolie, epoxyderede olier, forskellige overfladeaktive midler, forskellige fedtsyrer og estere deraf, etc.

Endvidere kan præparatet indeholde insekticider, insektvækstinhibitorer, acaricider, nematocider, fungicider, herbicider, plantevækstregulerende midler, gødningsstoffer, jordforbedrende midler, etc.

5 Især ved anvendelse i forbindelse med konventionelle insekticider tilvejebringes der et bredt virkningsspektrum eller en mere øjeblikkelig virkning på meget heterogene populationer. Eksempler på insekticiderne omfatter organophosphorforbindelser (fx fenitrothion (0,0-dimethyl-0-(3-methyl-4-nitrophenyl)-phosphorthioat), malathion

10 (S-[1,2-bis(ethoxycarbonyl)-ethyl]-0,0-dimethylphosphorthioat), dimethoat (0,0-dimethyl-S-(N-methylcarbamoylmethyl)-phosphordithioat), salithion (2-methoxy-4H-1,3,2-benzdioxaphosphorin-2-sulfid), diazinon (0,0-diethyl-0-(2-isopropyl-6-methyl-4-pyrimidinyl)-phosphorthioat),

15 dipterex (2,2,2-trichlor-1-hydroxyethyl-0,0-dimethylphosphonat), dichlorvos (0-(2,2-dichlorvinyl)-0,0-dimethylphosphat), etc.), carbamatforbindelser (fx MPMC (3,4-dimethylphenyl-N-methylcarbammat), MTMC (m-tolyl-N-methylcarbammat), BPMC (2-sec.butylphenyl-N-methylcarbammat), carbaryl (1-naphtyl-N-methylcarbammat), etc.) og pyrethroidforbindelser (fx resmethrin (5-benzyl-3-furylmethyl-*d,l*-cis,-trans-chrysanthemat), permethrin (3-phenoxybenzyl-*d,l*-cis,trans-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat), fenpropathrin (α -cyano-3-phenoxybenzyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropancarboxylat), fenvalerat (α -cyano-m-phenoxybenzyl- α -isopropyl-p-chlorphenylacetat),

25 etc.).

De nitrogenholdige heterocycliske forbindelser med formlen I ifølge opfindelsen formuleret i et passende præparat kan anvendes ved en passende påføringsmetode såsom sprøjtning, rygning, jordbehandling, jordoverfladebehandling eller i kombination med dyrefoder. Hvis de

30 nitrogenholdige heterocycliske forbindelser med formlen I fx sættes til silkeormes foder, kan der forventes en forstørring af kokonen.

Visse praktiske udførelsesformer af præparatet ifølge opfindelsen til bekæmpelse af insekter er illustreret i nedenstående formuleringseksempler, hvor procentangivelser og delangivelser er efter vægt.

FORMULERINGSEKSEMPEL 1

20 dele af hver af forbindelserne 1 - 35, 20 dele af en emulgator (en blanding af polyoxyethylen-styreneret phenylether, polyoxyethylen-styreneret phenyletherpolymer og et alkylarylsulfonat) og 60 dele
5 xylen blandes grundigt til dannelse af et emulgerbart koncentrat.

FORMULERINGSEKSEMPEL 2

20 dele af hver af forbindelserne 1 - 35 og 5 dele af en emulgator (natriumlaurylsulfat) blandes grundigt, og der tilsættes 75 dele diatoméjord (0,05 mm), og den resulterende blanding blandes grundigt i
10 en pulverisator til fremstilling af et befugteligt pulver.

FORMULERINGSEKSEMPEL 3

3 dele af hver af forbindelserne 16, 28 eller 29 opløses i 20 dele acetone, der tilsættes 97 dele talkum (0,05 mm), og den resulterende blanding blandes grundigt i en pulverisator. Derefter fjernes acetonen ved afdampning, hvilket giver et pudder.
15

FORMULERINGSEKSEMPEL 4

5 dele af hver af forbindelserne nr. 28 eller 29, 2 dele af et dispergeringsmiddel (calciumligninsulfonat) og 93 dele ler blandes grundigt i en pulverisator. Til den resulterende blanding sættes der vand
20 i en mængde på 10%, og den resulterende blanding æltes grundigt og granuleres ved hjælp af en granulator efterfulgt af tørring, hvilket giver granuler.

FORMULERINGSEKSEMPEL 5

2 dele forbindelse nr. 29, 2 dele af et dispergeringsmiddel (calciumligninsulfonat) og 96 dele ler blandes grundigt i en pulverisator.
25

Der sættes vand til den resulterende blanding i en mængde på 10%. Den resulterende blanding blandes grundigt og granuleres ved hjælp af en granulator efterfulgt af lufttørring, hvilket giver fine granuler.

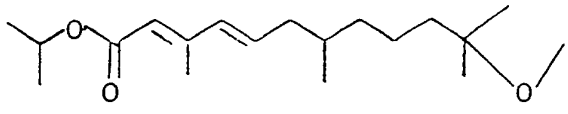
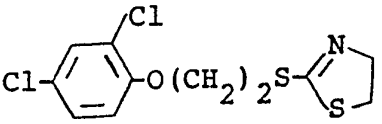
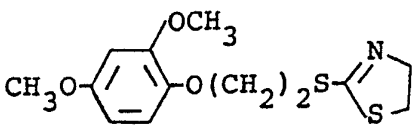
FORMULERINGSEKSEMPEL 6

- 5 10 dele af hver af forbindelserne nr. 1 - 35, 20 dele resmethrin, 20 dele af en emulgator (en blanding af polyoxyethylen-styreneret phenylether, polyoxyethylen-styreneret phenyletherpolymer og et alkylarylsulfonat) og 50 dele xylen blandes grundigt, hvilket giver et emulgerbart koncentrat.

10 FORMULERINGSEKSEMPEL 7

- 10 dele af hver af forbindelserne nr. 1 - 35, 20 dele fenitrothion og 5 dele af en emulgator (natriumlaurylsulfat) blandes grundigt, og der sættes 65 dele diatoméjord (0,05 mm) dertil, og den resulterende blanding blandes grundigt i en pulverisator, hvilket giver et befugteligt pulver.
- 15

Nedenstående eksempler viser nogle typiske testdata, der viser den fortræffelige insektbekæmpende virkning hos de nitrogenholdige heterocycliske forbindelser med formlen I. Forbindelserne anvendt til sammenligning er som følger:

Forbindelse nr.	Kemisk struktur	Bemærkninger
5	a 	Kendt som "methoprene" jfr. U.S.A. patentskrifter nr. 3.904.662 & 3.912.815
10	b 	Forbindelse i eksempel IX i US 3.551.417
15	c 	Forbindelse syntetiseret fra mellemprodukt eksemplificeret i US 3.551.417

TESTEKSEMPEL 1

Et emulgerbart koncentrat fremstillet ifølge formuleringseksempel 1 blev fortyndet med vand til at give en 400 ganges fortynding. 0,7 ml af fortyndingen blev sat til 100 ml destilleret vand. Larver af almindelig moskito, (*Culex pipiens pallens*) (i sidste stadium) blev sluppet løs deri og opdrættet i 7 dage indtil deres fremkomst. Fremkomstgraden blev observeret i overensstemmelse med følgende kriterier:

- A: mindre end 10%
- B: mellem 10 og 90%
- C: mere end 90%

Resultaterne er vist i tabel 2.

Tabel 2

Testforbindelse nr.		koncentration(ppm)	fremkomstgrad (%)
5	1	3,5	A
	2	3,5	A
	3	3,5	A
	4	3,5	A
	5	3,5	A
10	6	3,5	A
	7	3,5	A
	8	3,5	A
	9	3,5	A
	10	3,5	A
15	11	3,5	A
	12	3,5	A
	13	3,5	A
	14	3,5	A
	15	3,5	A
20	16	3,5	A
	17	3,5	A
	18	3,5	A
	19	3,5	A
	20	3,5	A
25	21	3,5	A
	23	3,5	A
	24	3,5	A
	25	3,5	A
	26	3,5	A
30	27	3,5	A
	28	3,5	A
	29	3,5	A
	30	3,5	A
	31	3,5	A
35	32	3,5	A
	33	3,5	A
	34	3,5	A
40	35	3,5	A
	a	3,5	A
	b	3,5	C
	c	3,5	C
	ubehandlet	-	C

TESTEKSEMPEL 2

2 g pulveriseret dyrefoder blev blandet grundigt med 14 g klid. Et emulgerbart koncentrat fremstillet i overensstemmelse med formuleringsseksempel 1 blev fortyndet med vand til en forud bestemt koncentration, og fortyndingen blev sat til ovennævnte blanding. Den resulterende blanding blev blandet grundigt, hvilket gav en kunstig kultur. 30 larver af husflue (*Musca domestica*) blev opdrættet deri indtil forpupning. De dannede pupper blev placeret i en plasticop, og fremkomstgraden blev bestemt. I overensstemmelse med følgende ligning blev fremkomstinhiberingen (%) beregnet:

$$\text{Fremkomst-} \\ \text{inhiberingen} = \left(1 - \frac{\text{Fremkomstgrad i behandlet prøve}}{\text{Fremkomstgrad i ubehandlet prøve}}\right) \times 100 \\ (\%)$$

Resultaterne er vist i tabel 3.

15

Tabel 3

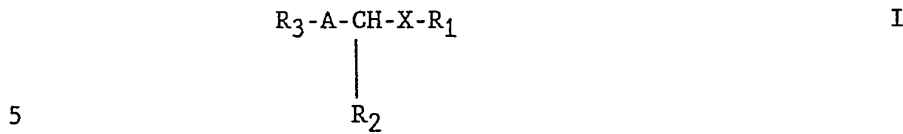
Testforbindelse nr.	Fremkomstinhibering (%)		
	3 ppm	1 ppm	0,3 ppm
2	100	42	3
7	100	87	31
12	83	20	0
15	93	43	0
16	100	96	45
25	100	58	8
26	100	61	11
28	100	100	93
29	100	100	100
32	94	56	3
34	100	67	41
35	100	100	51
a	60	13	2

35

PATENTKRAV

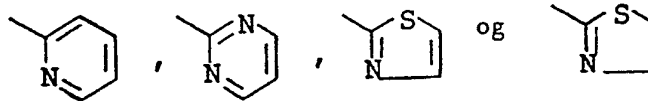
1. Nitrogenholdige heterocycliske forbindelser med den almene formel

I



hvor

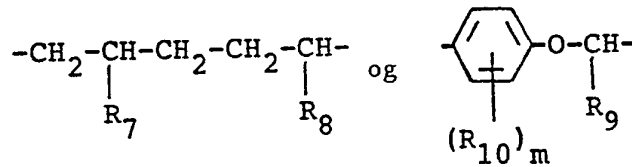
R₁ er en af følgende grupper:



R₂ er hydrogen eller methyl;

10 R₃ er C₁₋₇-alkyl, C₂₋₇-alkoxy, C₃₋₇-alkenyl eller C₃₋₇-alkenyloxy, som alle eventuelt kan bære en lavere alkoxygruppe;

A er en af følgende grupper



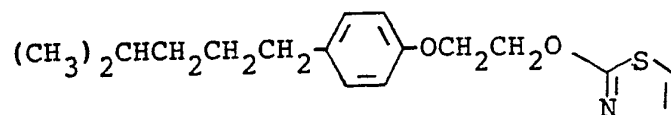
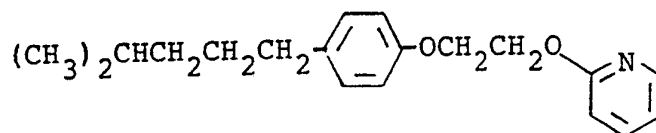
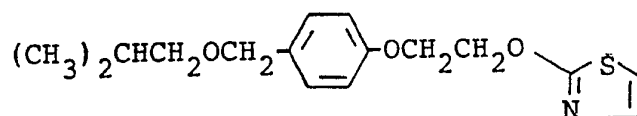
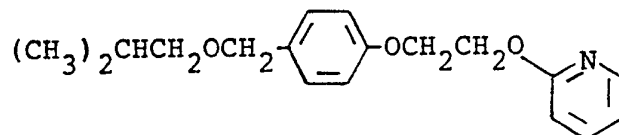
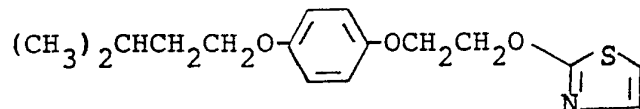
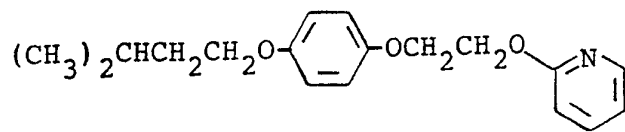
15 (hvor R₇, R₈ og R₉, som er ens eller forskellige, hver er hydrogen eller methyl, R₁₀ er hydrogen, halogen, eller lavere alkyl, og m er et helt tal fra 1 - 4); og

X er oxygen eller svovl.

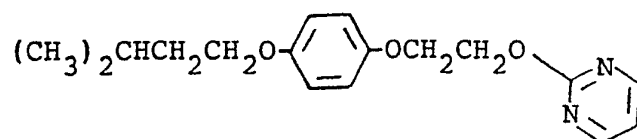
med det forbehold, at X er oxygen, når R₁ er 2-pyridyl.

2. Nitrogenholdige heterocycliske forbindelser ifølge krav 1
 k e n d e t e g n e t ved, at R₃ er C₁₋₇-alkyl, C₂₋₇-alkoxy eller
 20 C₃₋₇-alkenyloxy, hvoraf de to første eventuelt kan bære en lavere alkoxygruppe.

3. Nitrogenholdige heterocycliske forbindelser ifølge krav 1,
 k e n d e t e g n e t ved, at de har formlen



eller

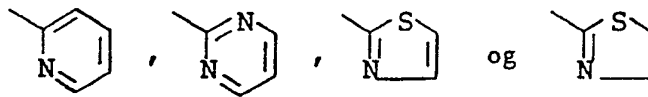


4. Fremgangsmåde til fremstilling af nitrogenholdige heterocycliske forbindelser med den almene formel I



5 hvor

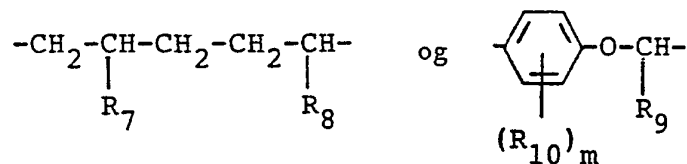
R_1 er en af følgende grupper:



R_2 er hydrogen eller methyl;

10 R_3 er C_{1-7} -alkyl, C_{2-7} -alkoxy, C_{3-7} -alkenyl eller C_{3-7} -alkenyl-nyloxy, som alle eventuelt kan bære en lavere alkoxygruppe;

A er en af følgende grupper



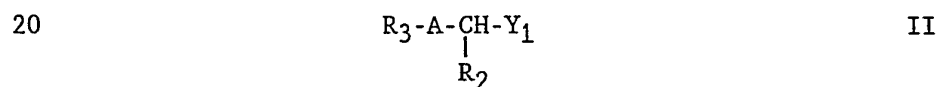
15 (hvor R_7 , R_8 og R_9 , som er ens eller forskellige, hver er hydrogen eller methyl, R_{10} er hydrogen, halogen, eller lavere alkyl, og m er et helt tal fra 1 - 4); og

X er oxygen eller svovl,

med det forbehold, at X er oxygen, hvis R_1 er 2-pyridyl,

k e n d e t e g n e t ved, at

(a) en forbindelse med den almene formel II



20

hvor R_2 , R_3 og A hver er som defineret ovenfor, og Y_1 er halogen, mesyloxy eller tosyloxy, omsættes med en forbindelse med den almene formel III

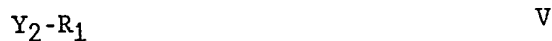


- 5 hvor R_1 og X hver er som defineret ovenfor, eller et alkalimetalsalt deraf;

(b) en forbindelse med den almene formel IV

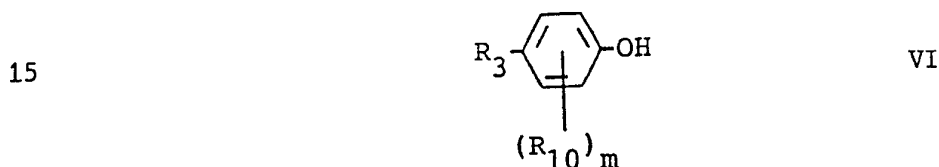


- 10 hvor R_2 , R_3 , A og X hver er som defineret ovenfor, eller et alkalimetalsalt deraf omsættes med en forbindelse med den almene formel V



hvor R_1 er som defineret ovenfor, og Y_2 er halogen;

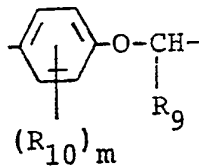
(c) en forbindelse med den almene formel VI



hvor R_3 , R_{10} og m hver er som defineret ovenfor, eller et alkalimetalsalt deraf omsættes med en forbindelse med den almene formel VII

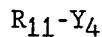


- 20 hvor R_1 , R_2 , R_9 og X hver er som defineret ovenfor, og Y_3 er halogen, mesyloxy eller tosyloxy, til dannelse af en forbindelse med den almene formel I, hvor A er



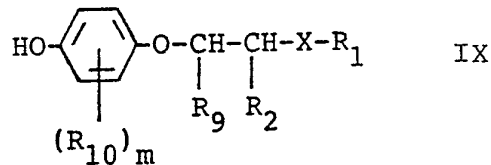
(hvor R_9 , R_{10} og m hver er som defineret ovenfor); eller

(d) en forbindelse med den almene formel VIII



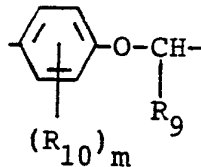
VIII

hvor R_{11} er alkyl med 3 - 7 carbonatomer, og Y_4 er halogen, mesyloxy
5 eller tosyloxy, omsættes med en forbindelse med den almene formel IX



IX

hvor R_1 , R_2 , R_9 , R_{10} , m og X hver er som defineret ovenfor, eller et
alkalimetalsalt deraf til dannelse af en forbindelse med den almene
formel I, hvor R_3 er alkoxy med 3-7 carbonatomer, og A er



(hvor R_9 , R_{10} og m hver er som defineret ovenfor).

- 10 5. Præparat til bekæmpelse eller udryddelse af insekter,
k e n d e t e g n e t ved, at det som aktiv bestanddel omfatter en
insekticid virksam mængde af en forbindelse ifølge krav 1 og en in-
ert bærer eller diluent.
6. Fremgangsmåde til bekæmpelse eller udryddelse af insekter,
15 k e n d e t e g n e t ved, at insekterne påføres en insekticid
virksam mængde af en forbindelse ifølge krav 1.
7. Anvendelse af forbindelserne ifølge krav 1 som insekticide midler.