

---

Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8001920**

Nederland

⑱ NL

---

⑤4 **Van thiazool afgeleide nitrilen, deze verbindingen bevattende insecticiden, alsmede werkwijze voor het bereiden van deze verbindingen.**

⑤1 Int.Cl<sup>3</sup>: C07D277/20, C07D417/00, A01N43/78.

⑦1 Aanvrager: Schering Aktiengesellschaft te Berlijn en Bergkamen, Bondsrepubliek Duitsland.

⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.  
Vereenigde Octroobureaux  
Nieuwe Parklaan 107  
2587 BP 's-Gravenhage.

---

②1 Aanvraag Nr. 8001920.

②2 Ingediend 1 april 1980.

③2 Voorrang vanaf 17 mei 1979.

③3 Land van voorrang: Bondsrepubliek Duitsland (DE).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: P 2920183 .

②3 --

⑥1 --

⑥2 --

---

④3 Ter inzage gelegd 19 november 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

---

Van thiazool afgeleide nitrilen, deze verbindingen bevattende insecticiden, alsmede werkwijze voor het bereiden van deze verbindingen.

De uitvinding heeft betrekking op nieuwe, van thiazool afgeleide nitrilen, meer in het bijzonder nieuwe thiazolideen-oxo-propionitrilen, op deze verbindingen bevattende insecticiden, alsmede op een werkwijze voor het bereiden van deze nieuwe verbindingen.

5 Thiazolylkaneelzuurnitrilen met insecticide-werking zijn reeds bekend (Duits Offenlegungs-schrift 2.703.542). Deze verbindingen vertonen echter niet altijd een bevredigende werking.

Ook zijn verbindingen met andere structuur doch gelijke werkingsrichting bekend, zoals b.v. fosforzuuresters (Duits octrooischrift 814.152), gechlloreerde koolwaterstoffen (Duits octrooischrift 1.015.797), carbamaten (Amerikaans octrooischrift 2.903.478) en pyrethroïden (belgisch octrooischrift 857.859). Actieve verbindingen van dit type bezitten een overwegend breed werkingsspectrum.

Het doel van de onderhavige uitvinding is de ontwikkeling van een insecticide, dat een nauw werkingsspectrum bezit en op gerichte wijze bepaalde insecten met succes bestrijdt.

Dit probleem wordt volgens de uitvinding opgelost door een insecticide, dat gekenmerkt is doordat het een of meer verbindingen bevat met de algemene formule 1, waarin

20  $R_1$  waterstof, halogeen,  $C_1-C_6$ -alkyl,  $C_3-C_6$ -cycloalkyl, thiënyl, pyridyl of een enkel- of meervoudig, onderling gelijk of verschillend door  $C_1-C_4$ -alkyl,  $C_1-C_4$ -alkoxy,  $C_1-C_4$ -alkylthio, halogeen, trifluormethyl, nitro of cyaan gesubstitueerde aromatische koolwaterstofgroep,

25  $R_2$  waterstof, halogeen,  $C_1-C_6$ -alkyl,  $C_3-C_6$ -cycloalkyl, thiënyl, pyridyl, fenyl of een enkel- of meervoudig, onderling gelijk of verschillend, door  $C_1-C_4$ -alkyl,  $C_1-C_4$ -alkoxy,  $C_1-C_4$ -alkylthio, halogeen, trifluormethyl, nitro of cyaan-gesubstitueerde aromatische koolwaterstofgroep en

30  $R_3$  een aromatische koolwaterstofgroep of een enkel- of meervoudig, onderling gelijk of verschillend door  $C_1-C_4$ -alkyl, halogeen- $C_1-C_4$ -alkyl,  $C_1-C_4$ -alkoxy, halogeen, trifluormethyl, nitro of cyaan gesubstitueerde aromatische koolwaterstofgroep voorstellen.

800 1920

De verbindingen volgens de uitvinding vertonen verrassenderwijze een in vergelijking met de bekende actieve verbindingen met analoge structuur ten dele betere insecticide-werking, terwijl zij bepaalde insecten gericht bestrijden.

5 Een uitstekende werking vertonen de verbindingen volgens de uitvinding vooral ten opzichte van schadelijke organismen behorende tot de orden van de Coleoptera, Lepidoptera, Diptera en Rhynchota, die in economisch opzicht van bijzonder belang zijn.

De verbindingen volgens de uitvinding hebben bij concentraties aan actieve verbinding van ongeveer 0,005 tot 5,0 %, bij voorkeur 0,01 tot 0,5 %, een uitstekende werking op de behandelde populaties van schadelijke organismen.

De verbindingen volgens de uitvinding kunnen hetzij alleen, hetzij gemengd met elkaar of met andere, als insecticide actieve verbindingen worden toegepast. Desgewenst kunnen andere middelen ter bescherming van planten of ter bestrijding van schadelijke organismen, zoals b.v. acariciden of fungiciden, al naar gelang het gewenste doel worden toegevoegd.

Een verhoging van de activiteitsintensiteit en van de activiteitssnelheid kan b.v. bereikt worden door toevoegsels, die de werking verhogen, zoals organische oplosmiddelen, bevochtigingsmiddelen en oliën. Dergelijke toevoegsels maken derhalve desgewenst een vermindering van de dosering van de actieve verbindingen mogelijk.

De bovenomschreven nieuwe actieve verbindingen of hun mengsels worden het beste toegepast in de vorm van preparaten, zoals poeders, strooisels, granulaten, oplossingen, emulsies of suspensies, onder toevoeging van vloeibare en/of vaste dragers of verdunningsmiddelen en desgewenst van bevochtigings-, hecht-, emulgeer- en/of dispergeermiddelen.

30 Geschikte vloeibare dragers zijn b.v. water, alifatische en aromatische koolwaterstoffen en voorts cyclohexanon, isofooron, dimethylsulfoxyde, dimethylformamide en fracties van minerale oliën.

Als vaste dragers zijn geschikt: minerale aarden, b.v. tonsol, kiezelgel, talk, kaolien, attaclay, kalksteen, kiezelzuur en plantaardige produkten, zoals b.v. meelsoorten.

Als oppervlakactieve verbindingen kunnen b.v. worden

genoemd: calciumligninesulfonaat, polyoxyethyleen-alkylfenylethers, naftaleensulfonzuren en zouten daarvan, fenolsulfonzuren en zouten daarvan, formaldehyde-condensatieprodukten, vetalcoholsulfaten, alsmede gesubstitueerde benzeensulfonzuren en zouten daarvan.

5 Het gehalte aan de actieve verbinding of actieve verbindingen in de verschillende preparaten kan binnen ruime grenzen variëren. Zo bevatten de middelen ongeveer 5 tot 95 gew.% actieve verbindingen, ongeveer 95 tot 5 gew.% vloeibare of vaste dragers, alsmede desgewenst ten hoogste 20 gew.% oppervlakactieve verbindingen.

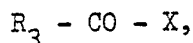
10 Het opbrengen van de middelen kan op de gebruikelijke wijze plaatsvinden, b.v. met water als drager in te verspuiten hoeveelheden van ongeveer 100 tot 3000 liter/ha. Het toepassen van de middelen bij de z.g. "Low-Volume"- of "Ultra-Low-Volume"-werkijze is even goed mogelijk als toepassing in de vorm van z.g. microgranulaten.

15 De bereiding van deze preparaten kan op bekende wijze, b.v. onder toepassing van meng- of maal-werkwijzen, worden uitgevoerd. Desgewenst kunnen de afzonderlijke componenten ook pas korte tijd vóór hun toepassing worden gemengd, zoals dit b.v. bij de zogenaamde tankmix-werkwijze in de praktijk gebruikelijk is.

20 Van de verbindingen volgens de uitvinding munten door een bijzonder goede insecticide-werking vooral die vertegenwoordigers uit, waarbij in de bovenvermelde formule  $R_1$  methylfenyl, halogeenfenyl, tert-butyl of thiënyl;  $R_2$  waterstof; en  $R_3$  een enkel- of meervoudig, onderling gelijk of verschillend door methyl, fluor, broom, jood, tri-  
25 fluormethyl, nitro of methoxy gesubstitueerde fenylgroep voorstellen.

De nieuwe verbindingen volgens de uitvinding kunnen worden bereid volgens een voor analoge verbindingen bekende methode.

Volgens de uitvinding kunnen de nieuwe verbindingen b.v. worden bereid door thiazolyl-acetonitrilen met de algemene formule  
30 2 of alkalizouten daarvan om te zetten met zuurhalogeniden met de algemene formule



desgewenst in tegenwoordigheid van een inert oplosmiddel onder toevoeging van een organische base, waarbij  $R_1$ ,  $R_2$  en  $R_3$  de eerderevermelde  
35 betekenissen bezitten en X halogeen, bij voorkeur chloor, voorstelt.

Het verdient aanbeveling de reactie uit te voeren door

verhitting van een mengsel van de reactiecomponenten op 120 tot 160°C, opgelost in een inert oplosmiddel, b.v. xyleen, op 140°C onder toevoeging van katalytische hoeveelheden van een organische base, b.v. pyridine of 4-dimethylaminopyridine.

5 Voor zover de alkalizouten van de thiazolylacetonitrilen worden toegepast, verdient het aanbeveling de omzetting uit te voeren bij -10°C tot +40°C in dimethylformamide, tetrahydrofuran of ether.

De hierna volgende voorbeelden dienen ter toelichting van de bereiding van verbindingen volgens de uitvinding.

Voorbeeld I

3-(2-Chloor-6-fluorfenyl)-2-(4-tert-butyl-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen)-3-oxopropionitrile

Aan 155 g (1,55 mol) cyaanthioacetamide, dat bij 40°C in 1,7 liter ethanol was opgelost, werd in een vlot tempo 280 g (1,55 mol) broompinakoline toegevoegd, waarna een uur onder terugvloei-coeling werd gekookt. Na concentreren onder verminderde druk werd het residu behandeld met een waterige soda-oplossing en vervolgens met methyleenchloride geëxtraheerd. De organische fase werd met magnesiumsulfaat gedroogd, geconcentreerd en onder sterk verminderde druk gedestilleerd.

Opbrengst: 178 g = 63 % 4-tert-butyl-2-cyaanmethylthiazool.

Kookpunt<sub>2</sub>: 101 - 118°C.

25 In 20 ml xyleen werden 9,0 g (0,05 mol) 4-tert-butyl-2-cyaanmethylthiazool en 0,5 g 4-dimethylaminopyridine gesuspenderd. Na toevoeging van 9,7 g (0,05 mol) 2-chloor-6-fluorbenzoylchloride werd 20 min onder terugvloei-coeling gekookt. Het oplosmiddel werd onder verminderde druk afgedestilleerd en het residu met 20 ml ethanol 5 min verwarmd. Na hernieuwd concentreren onder verminderde druk werd uit ethanol herkristalliseerd.

Opbrengst: 5,1 g = 30 % 3-(2-chloor-6-fluorfenyl)-2-(4-tert-butyl-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen)-3-oxo-propionitrile.

Smeltpunt: 198 - 199°C.

35 Voorbeeld II

3-(2-Chloorfenyl)-2-[4-(2-methylfenyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-3-oxopropionitrile

800 1920

Aan een oplossing van 94 g (0,94 mol) cyaanthioacetatamide in 1 liter ethanol werd bij 40°C langzaam onder roeren 50,6 g (0,94 mol) natriummethylaat toegevoegd. Na 10 min werd 200 g (0,94 mol) 2-methyl- $\omega$ -broomacetofenon toegedruppeld en vervolgens 5 20 min onder terugvloei-coeling gekookt.

De oplossing werd onder verminderde druk geconcentreerd en onder roeren in 4 liter water gebracht. De waterfase werd enige malen met methyleenchloride geëxtraheerd. De bijeengevoegde organische fasen werden met magnesiumsulfaat gedroogd en onder ver- 10 minderde druk geconcentreerd. Het olie-achtige residu werd onder sterk verminderde druk gedestilleerd.

Opbrengst: 76 g = 38 % 2-cyaanmethyl-4-(2-methylfenyl)-thiazool.

Kookpunt  $0,1$ : 159 - 162°C.

15 In 20 ml xyleen werd 10,7 g (0,05 mol) 2-cyaan-methyl-4-(2-methylfenyl)thiazool gesuspendeerd, waarna 0,5 g 4-dimethylamino-pyridine werd toegevoegd. Na toevoeging van 8,8 g (0,05 mol) 2-chloorbenzoylchloride werd 20 min onder terugvloei-coeling gekookt. Vervolgens werd het oplosmiddel onder verminderde druk verwijderd, 20 waarna met 20 ml methanol werd opgekookt en het mengsel opnieuw werd geconcentreerd. Het residu werd uit acetonitrile herkristalliseerd.

Opbrengst: 9,5 g = 54 % 3-(2-chloorfenyl)-2-(4-(2-methylfenyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen)-3-oxopropionitrile.

Smeltpunt: 168°C.

25 Op analoge wijze konden de volgende verbindingen volgens de uitvinding worden bereid:

	<u>Naam van de verbinding</u>	<u>Fysische constante</u>
30	3-(2-Methylfenyl)-2-(5-methyl-4-fenyl-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen)-3-oxopropionitrile	Smp.: 108 - 110°C
	3-(2-Fluorfenyl)-3-oxo-2-(4-tert-butyl-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen)-propionitrile	Smp.: 176 - 177°C
35	3-(2-Chloorfenyl)-3-oxo-2-(4-tert-butyl-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen)-propionitrile	Smp.: 217 - 219°C
	2-(4-tert-Butyl-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen)-3-(2-trifluormethylfenyl)-3-oxopropionitrile	Smp.: 195 - 196°C

	<u>Naam van de verbinding</u>	<u>Fysische constante</u>
	3-(2-Chloorfenyl)-3-oxo-2-[4-(2-thiënyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-propionitrile	Smp.: 162 - 163°C
5	3-(2-Broomfenyl)-3-oxo-2-[4-(2-thiënyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-propionitrile	Smp.: 147 - 148°C
10	3-(2-Fluorfenyl)-2-[4-(2-methylfenyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-3-oxopropionitrile	Smp.: 163 - 164°C
15	3-(2-Chloor-6-fluorfenyl)-2-[4-(2-methylfenyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-3-oxopropionitrile	Smp.: 191 - 192°C
	3-(2-Broomfenyl)-2-[4-(2-methylfenyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-3-oxopropionitrile	Smp.: 167 - 168°C
20	3-(2-Methoxyfenyl)-2-[4-(2-methylfenyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-3-oxopropionitrile	Smp.: 149 - 151°C
25	3-(2-Joodfenyl)-2-[4-(2-methylfenyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-3-oxopropionitrile	Smp.: 165 - 166°C
30	3-(2-Chloorfenyl)-2-[4-(3-methylfenyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-3-oxopropionitrile	Smp.: 157 - 158°C
	2-[4-(2-Chloorfenyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-3-oxo-3-fenylpropionitrile	Smp.: 170 - 170,5°C
35	3-(2-Chloorfenyl)-2-[4-(2-chloorfenyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-3-oxopropionitrile	Smp.: 170 - 171°C
	3-(2-Chloorfenyl)-2-[4-(2-fluorfenyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-3-oxopropionitrile	Smp.: 164 - 170°C
40	2-(5-Broom-4-fenyl-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen)-3-(2-chloorfenyl)-3-oxopropionitrile	Smp.: 143°C (ontleding)
45	3-(2-Chloorfenyl)-3-oxo-2-[4-(2-pyridyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-propionitrile	Smp.: 200 - 201°C

De verbindingen volgens de uitvinding zijn in de regel

800 1920

in water en benzine nagenoeg onoplosbare, in methanol, aceton en ethylacetaat matig oplosbare en in dimethylformamide goed oplosbare kristallijne stoffen.

De thans volgende voorbeelden dienen ter toelichting van de toepassingsmogelijkheden van de verbindingen volgens de uitvinding, in de vorm van hun preparaten.

Voorbeeld III

De verbindingen volgens de uitvinding werden als waterige suspensies met de aangegeven concentratie toegepast.

Met deze preparaten van actieve verbindingen werden bloemkoolbladen in uit polystyreen vervaardigde petrischalen op gedoseerde wijze (4 mg te verspuiten vloeistof/cm<sup>2</sup>) bespoten. Na het opdrogen van de opgespoten laag werden in elke petrischaal 10 jonge rupsen van de "Kohlschabe" (*Plutella maculipennis*) gebracht en twee dagen in de gesloten petrischalen aan het behandelde voer blootgesteld.

Het criterium voor de beoordeling van de werking was de sterfte van de rupsen in % na twee dagen. In de nu volgende tabel A zijn de bereikte resultaten samengevat.

T A B E L A

20	Verbindingen volgens de uitvinding	Concentratie aan actieve verbinding in %	Sterfte in %
25	3-(2-Methylfenyl)-2-(5-methyl-4-fenyl-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen)-3-oxopropionitrile	0,1	100
	3-(2-Fluorfenyl)-3-oxo-2-(4-tert-butyl-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen)-propionitrile	0,1	100
30	3-(2-Chloorfenyl)-3-oxo-2-(4-tert-butyl-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen)-propionitrile	0,1	100
	3-(2-Chloor-6-fluorfenyl)-2-(4-tert-butyl-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen)-3-oxopropionitrile	0,1	100
35	2-(4-tert-Butyl-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen)-3-(2-trifluormethylfenyl)-3-oxopropionitrile	0,1	100
40	3-(2-Chloorfenyl)-3-oxo-2-[4-(2-thiënyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-propionitrile	0,1	100

800 1920



	Verbindingen volgens de uitvinding	Concentratie aan actieve verbinding in %	Sterfte in %
5	3-(2-Broomfenyl)-3-oxo-2-[4-(2-thiënyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-propionitrile	0,1	100
10	3-(2-Chloorfenyl)-2-[4-(2-methylfenyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-3-oxopropionitrile	0,1	100
15	3-(2-Fluorfenyl)-2-[4-(2-methylfenyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-3-oxopropionitrile	0,1	100
	3-(2-Chloor-6-fluorfenyl)-2-[4-(2-methylfenyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-3-oxopropionitrile	0,1	100
20	3-(2-Broomfenyl)-2-[4-(2-methylfenyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-3-oxopropionitrile	0,1	100
25	3-(2-Methoxyfenyl)-2-[4-(2-methylfenyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-3-oxopropionitrile	0,1	100
30	3-(2-Joodfenyl)-2-[4-(2-methylfenyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-3-oxopropionitrile	0,1	100
35	3-(2-Chloorfenyl)-2-[4-(3-methylfenyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-3-oxopropionitrile	0,1	100
	2-[4-(2-Chloorfenyl)-2,3-dihydroxythiazool-2-ylideen]-3-oxo-3-fenylpropionitrile	0,1	100
40	3-(2-Chloorfenyl)-2-[4-(2-chloorfenyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-3-oxopropionitrile	0,1	100
45	3-(2-Chloorfenyl)-2-[4-(2-fluorfenyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-3-oxopropionitrile	0,1	100
	2-(5-Broom-4-fenyl-2,3-dihydroxythiazool-2-ylideen)-3-(2-chloorfenyl)-3-oxopropionitrile	0,1	100

8001920

Verbindingen volgens de uitvinding	Concentratie aan actieve verbinding in %	Sterfte in %
5 3-(2-Chloorfenyl)-3-oxo-2-[4-(2-pyridyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-propionitrile	0,1	100

#### Voorbeeld IV

De verbindingen volgens de uitvinding werden als wa-  
 10 terige suspensies in de gewenste concentratie toegepast. Evenzo wer-  
 den de vergelijkingsmiddelen, met water verdund, als suspensies of  
 emulsies in de gewenste concentraties opgebracht.

Met deze preparaten van de actieve verbindingen werden  
 de deksels en bodems van de uit polystyreen vervaardigde petri-  
 15 schalen op gedoseerde wijze (4 mg te verspuiten vloeistof/cm<sup>2</sup>) be-  
 spoten. Aan de zo verkregen opgespoten lagen werden telkens 25 vol-  
 wassen zuidvruchtvliegen (Ceratitis capitata) gedurende 48 uur in  
 de gesloten petrischalen onder lange dag condities in het labora-  
 torium blootgesteld.

20 Het criterium voor de beoordeling van de werking was  
 de sterfte van de vliegen in % na 48 uur. In de onderstaande tabel  
 B zijn de verkregen sterfte-percentages vergelijkenderwijze weer-  
 gegeven.

T A B E L B

Verbindingen volgens de uitvinding	Concentratie aan actieve verbinding in %	Sterfte in % na 48 uur
25 2-(4-tert-Butyl-2,3-dihydro- thiazool-2-ylideen)-3-(2-tri- fluormethylfenyl)-3-oxopro- pionitrile	0,0025	90
30 3-(2-Chloor-6-fluorfenyl)-2- [4-(2-methylfenyl)-2,3-di- hydrothiazool-2-ylideen]-3- oxopropionitrile	0,0025	98
35 3-(2-Joodfenyl)-2-[4-(2-methyl- fenyl)-2,3-dihydrothiazool-2- ylideen]-3-oxopropionitrile	0,0025	95
40 3-(2-Chloorfenyl)-2-[4-(2-chloor- fenyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]- 3-oxopropionitrile	0,0025	93

800 19 20

	Verbindingen volgens de uitvinding	Concentratie aan actieve verbinding in %	Sterfte in % na 48 uur
	<u>Vergelijkingsmiddel</u>		
5	2'-Chloor-3-hydroxy-2-(4-fenyl-2-thiazolyl)-kaneelzuurnitrile (volgens Duits Offenlegungsschrift 27 03 542)	0,0025	73
10	2-(4-Chloorfenyl)-isovaleriaanzuur-( $\alpha$ -cyaan-3-fenoxybenzyl)-ester (volgens Belgisch octrooischrift 857.859)	0,0025	65
15	6,7,8,9,10,10-Hexachloor-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiepine-3-oxyde (volgens Duits octrooischrift 1.015.797)	0,0025	68

Voorbeeld V

De verbindingen volgens de uitvinding werden als waterige suspensies met de aangegeven concentraties toegepast. Eveneens werden de vergelijkingsmiddelen, met water verdund, als suspensies of emulsies in de gewenste concentraties opgebracht.

Met deze preparaten van actieve verbindingen werden in uit polystyreen vervaardigde petrischalen bloenkoolbladen op gedoseerde wijze (4 mg te verspuiten vloeistof/cm<sup>2</sup>) bespoten. Na het opdrogen van de opgespoten laag werden in elke petrischaal 10 jonge rupsen van de "Kohlschabe" (*Plutella maculipennis*) gebracht en 2 dagen in de gesloten petrischalen aan het behandelde voer blootgesteld.

Het criterium voor de beoordeling van de werking was de sterfte van de rupsen in % na 2 dagen. In tabel C zijn de bereikte resultaten samengevat.

T A B E L C

	Verbindingen volgens de uitvinding	Concentratie aan actieve verbinding in %	Sterfte in %
35	3-(2-Chloor-6-fluorfenyl)-2-(4-tert-butyl-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen)-3-oxopropionitrile	0,01 0,005	100 65

800 1920

Verbindingen volgens de uitvinding	Concentratie aan actieve verbinding in %	Sterfte in %
5	3-(2-Chloor-6-fluorfenyl)-2- [4-(2-methylfenyl)-2,3-di- hydrothiazool-2-ylideen]-3-oxo- propionitrile	0,01 90 0,005 90
<u>Vergelijkingsmiddel</u>		
10	2'-Broom-3-hydroxy-2-(4-fenyl- 2-thiazolyl)-kaneelzuurnitrile) (volgens Duits Offenlegungsschrift 27 03 542)	0,01 90 0,005 50
15	1-Naftyyl-methylcarbamaat (volgens Amerikaans octrooischrift 2.903.478)	0,01 50 0,005 10
	0,0-Dimethyl-O-(p-nitrofenyl)- thiono-fosforzuurester (volgens Duits octrooischrift 814 152)	0,01 70 0,005 50

## C O N C L U S I E S

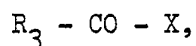
=====

1. Thiazolylideen-oxo-propionitrilen met de algemene formule 1, waarin
- R<sub>1</sub> waterstof, halogeen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-cycloalkyl, thiënyl, pyridyl of een enkel- of meervoudig, onderling gelijke of  
5 verschillend door C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylthio, halogeen, trifluormethyl, nitro of cyaan gesubstitueerde aromatische koolwaterstofgroep,
- R<sub>2</sub> waterstof, halogeen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-cycloalkyl, thiënyl, pyridyl, fenyl of een enkel- of meervoudig, onderling gelijk  
10 of verschillend, door C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylthio, halogeen, trifluormethyl, nitro of cyaan gesubstitueerde aromatische koolwaterstofgroep en
- R<sub>3</sub> een aromatische koolwaterstofgroep of een enkel- of meervoudig, onderling gelijk of verschillend, door C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, halogeen-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, halogeen, trifluormethyl,  
15 nitro of cyaan gesubstitueerde aromatische koolwaterstofgroep
- voorstellen.
2. Thiazolylideen-oxo-propionitrilen volgens conclusie  
20 1, waarin R<sub>1</sub> methylfenyl, halogeenfenyl, tert-butyl of thiënyl, R<sub>2</sub> waterstof en R<sub>3</sub> een enkel- of meervoudig, onderling gelijk of verschillend door methyl, fluor, chloor, broom, jood, trifluormethyl, nitro of methoxy gesubstitueerde fenylgroep voorstellen.
3. 3-(2-Chloor-6-fluorfenyl)-2-(4-tert-butyl-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen)-3-oxopropionitrile.  
25
4. 3-(2-Chloorfenyl)-2-[4-(2-methylfenyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-3-oxopropionitrile.
5. 3-(2-Methylfenyl)-2-(5-methyl-4-fenyl-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen)-3-oxopropionitrile.
- 30 6. 3-(2-Fluorfenyl)-3-oxo-2-(4-tert-butyl-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen)-propionitrile.
7. 3-(2-Chloorfenyl)-3-oxo-2-(4-tert-butyl-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen)-propionitrile.

8001920

8. 2-(4-tert-Butyl-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen)-3-(2-trifluormethylfenyl)-3-oxopropionitrile.
9. 3-(2-Chloorfenyl)-3-oxo-2-[2-thiënyl-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-propionitrile.
- 5 10. 3-(2-Broomfenyl)-3-oxo-2-[4-(2-thiënyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-propionitrile.
11. 3-(2-Fluorfenyl)-2-[4-(2-methylfenyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-3-oxopropionitrile.
12. 3-(2-Chloor-6-fluorfenyl)-2-[4-(2-methylfenyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-3-oxopropionitrile.
- 10 13. 3-(2-Broomfenyl)-2-[4-(2-methylfenyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-3-oxopropionitrile.
14. 3-(2-Methoxyfenyl)-2-[4-(2-methylfenyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-3-oxopropionitrile.
- 15 15. 3-(2-Joodfenyl)-2-[4-(2-methylfenyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-3-oxopropionitrile.
16. 3-(2-Chloorfenyl)-2-[4-(3-methylfenyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-3-oxopropionitrile.
17. 2-[4-(2-Chloorfenyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-3-oxo-3-fenylpropionitrile.
- 20 18. 3-(2-Chloorfenyl)-2-[4-(2-chloorfenyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-3-oxopropionitrile.
19. 3-(2-Chloorfenyl)-2-[4-(2-fluorfenyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-3-oxopropionitrile.
- 25 20. 2-(5-Broom-4-fenyl-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen)-3-(2-chloorfenyl)-3-oxopropionitrile.
21. 3-(2-Chloorfenyl)-3-oxo-2-[4-(2-pyridyl)-2,3-dihydrothiazool-2-ylideen]-propionitrile.
22. Werkwijze voor het bereiden van nitrilen, die van thiazool zijn afgeleid, met het kenmerk, dat thiazolylideen-oxopropionitrilen volgens een der conclusies 1 t/m 21 worden bereid volgens een voor analoge verbindingen bekende methode.
- 30 23. Werkwijze voor het bereiden van nitrilen, die van thiazool zijn afgeleid, met het kenmerk, dat thiazolideen-oxopropionitrilen volgens conclusies 1 - 21 worden bereid door thiazolylacetonitrilen met de algemene formule 2 of alkalizouten daarvan om
- 35

te zetten met zuurhalogeniden met de algemene formule



desgewenst in een inert oplosmiddel onder toevoeging van een organische base, waarbij  $R_1$ ,  $R_2$  en  $R_3$  de bovengenoemde betekenissen bezitten en X halogeen, bij voorkeur chloor, voorstelt.

5

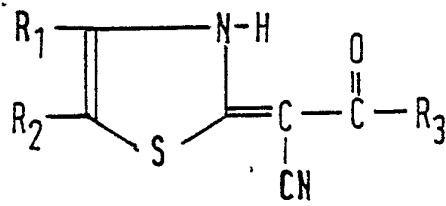
24. Werkwijze voor het bereiden van insecticiden, met het kenmerk, dat een of meer van de in de conclusies 1 t/m 21 genoemde verbindingen in een voor insecticiden geschikte toepassingsvorm worden gebracht.

10

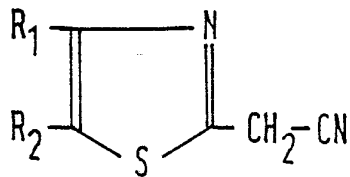
25. Gevormd insecticide, verkregen onder toepassing van de werkwijze volgens conclusie 24.

26. Insecticiden, gekenmerkt doordat zij een of meer verbindingen volgens een der conclusies 1 t/m 21 bevatten, welke bereid zijn onder toepassing van de werkwijze volgens conclusie 23.

1



2



Schering Aktiengesellschaft

8001920