



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(19)

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 000 014

A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 78100026.0

(51) Int. Cl.²: C 07 D 249/12,
C 07 D 405/04, A 01 N 9/22,
//C 07 C 109/14

(22) Anmeldetag: 01.06.78

(30) Priorität: 03.06.77 DE 2725148

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.12.78 Patentblatt 78/1

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB NL

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,
Postfach 80 03 20,
D-6230 Frankfurt/Main 80 (DE)

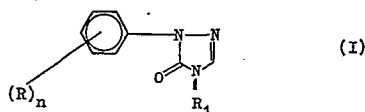
(72) Erfinder: Heubach, Günther, Dr.,
Luisenstrasse 15,
D-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)

(72) Erfinder: Emmel, Ludwig, Dr.,
An der Oberpforte 1,
D-6000 Frankfurt/Main 60 (DE)

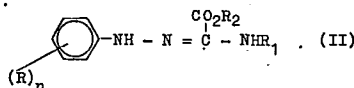
(72) Erfinder: Waltersdorfer, Anna, Dr.,
Geisenheimer Strasse 96,
D-6000 Frankfurt/Main (DE)

(54) 1-Aryl-4-alkyl-1,2,4-triazol-5-onen und Verfahren zu deren Herstellung, sowie deren Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.

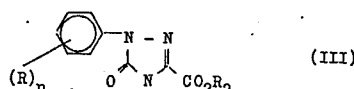
(57) Verbindungen der Formel I



worin (R)_n Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyan (subst.) Alkyl, (subst.) Alkoxy, (subst.) Alkylthio, (subst.) Phenyl, (subst.) Phenoxy oder Methylendioxy und R₁ Alkyl, Alkoxyalkyl, Dialkoxyalkyl, Dialkylaminoalkyl oder Cycloalkyl bedeuten, besitzen insektizide, akarizide, fungizide und/oder herbizide Eigenschaften, und werden erhalten durch die Cyclisierung von



mit Phosgen oder Kohlensäureestern, und Verseifung der erhaltenen



EP 0 000 014 A1

- 1 -

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT HOE 77/F 114

Dr.Tg/hka.

BEZEICHNUNG GEÄNDERT

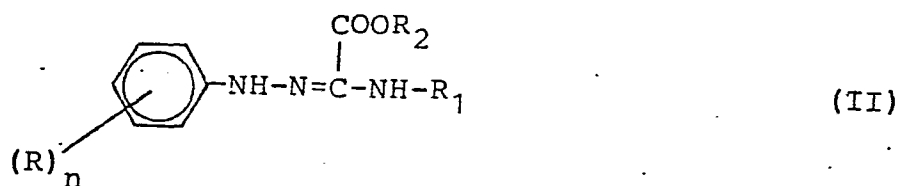
1-Aryl-4-alkyl-1,2,4-triazol-5-one und Verfahren zu ihrer
Herstellung sowie ihre Verwendung

siehe Titelseite

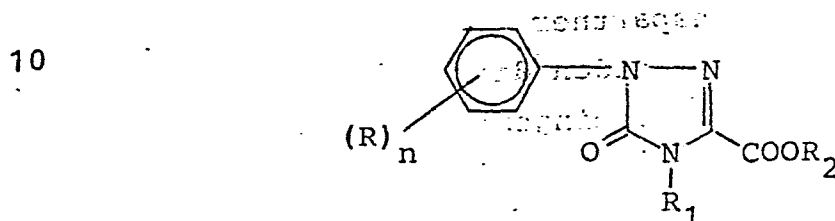
Die vorliegende Erfindung betrifft die neuen Verbindungen der Formel I, worin $(R)_n$ Wasserstoff oder 1 bis 4 gleiche oder verschiedene Reste der Gruppe bestehend aus Halogen, Nitro, Cyan, (C_1-C_6) -Alkyl, (C_1-C_6) -Alkoxy, (C_1-C_6) -Alkylthio (wobei die Alkyl-, Alkoxy- und Alkylthiogruppen ihrerseits durch ein oder mehrere Halogenatome substituiert sein können) oder eine Phenyl- oder Phenoxygruppe (die ihrerseits durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiert sein können) oder eine am Benzolring ankondensierte Methylendioxygruppe, und R_1 geradkettiges oder verzweigtes (C_1-C_{18}) Alkyl, (C_1-C_6) Alkoxyalkyl, Di- (C_1-C_4) alkoxyäthyl, Di- (C_1-C_4) alkylaminoäthyl oder (C_5-C_6) -Cycloalkyl bedeuten sowie ein Verfahren zu deren Herstellung. Die Verbindungen sind vor allem insektizid und akarizid wirksam.

Besonders bevorzugt unter den Verbindungen der Formel I sind solche, in denen $(R)_n$ Fluor, Chlor, Dichlor, Brom, Trifluormethyl, Trifluoräthoxy oder Hexafluorpropoxy, R_1 geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 - 6 C-Atomen ist.

Man erhält die Verbindungen, indem man Verbindungen der Formel



worin R_2 einen Alkylrest bedeutet, mittels Phosgen oder einem niedermolekularen Kohlensäureester cyclisiert, die erhaltenen Verbindungen der Formel



15 zu den entsprechenden Säuren verseift und letztere decarboxyliert.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch einen überraschend glatten Verlauf aus. Besonders überraschend ist die Tatsache, dass sich die Amidrazone der Formel II
20 glatt und unter sehr milden Bedingungen mit Phosgen bzw. Kohlensäureestern cyclisieren lassen. In Anbetracht der sehr schwach basischen NH-Gruppen in II war ein Ringschluss mit Phosgen bzw. Kohlensäureester nur unter wesentlich energischeren Bedingungen als den beschriebenen
25 zu erwarten. Die besonders leicht und ohne Verwendung von Katalysatoren verlaufende Decarboxylierung der freien Säuren zu den Verbindungen der Formel I war gleichfalls nicht zu erwarten.

30 Die Umsetzung $II \rightarrow III$ erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von -20° bis $+60^\circ$ C. Die Cyclisierung mit Phosgen wird wie bekannt in Gegenwart von Basen als säurebindenden Mitteln und protonenfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Geeignete Basen sind z.B. Triäthylamin, Trimethylamin, N,N-Dimethylanilin oder Pyridin. Als protonenfreie
35 Lösungsmittel kommen besonders Benzol, Äther, Aceton,

Dioxan THF u.ä. in Frage.

Die Reihenfolge der Zugabe der Reaktionspartner ist nicht kritisch. Man kann z.B. alle Reaktionspartner bei tieferer
5 Temperatur vorlegen und dann auf Reaktionstemperatur erwärmen. Man kann auch einen oder zwei Reaktionspartner - z.B. die Verbindung der Formel II und die Base - ganz oder teilweise vorlegen und Phosgen und gegebenenfalls den Rest der Reaktionspartner bei Reaktionstemperatur zu-
10 geben. Im allgemeinen werden die Reaktionspartner in etwa stöchiometrischen Mengen eingesetzt bzw. mit einem geringen Überschuss der einen Komponente. Vorzugsweise verwendet man die für die Phosgenierung benötigte Base (vorzugsweise ein tertiäres Amin) in einem stöchiometrischen Überschuss von bis zu 15 % und Phosgen bzw. Kohlensäureester
15 in einem Überschuss bis zu 20 %.

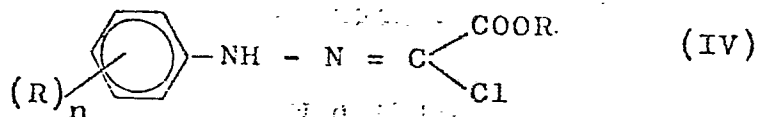
Die gebildete Verbindung der Formel III kann nach Abfiltrieren der Salze durch Abdestillieren des Lösungsmittels
20 isoliert werden. Sie wird mit wässrigem bzw. wässrig-alkoholischem Alkali, vorzugsweise NaOH, gegebenenfalls auch ohne Entfernung des Lösungsmittels, verseift, wobei zunächst die Alkalisalze der freien Säure entstehen, die in der wässrigen Phase löslich sind. Die freie Säure wird
25 durch Ansäuern der wässrigen Phase gewonnen und kann durch einfaches Erhitzen, vorzugsweise in einem organischen Lösungsmittel oder auch durch Erhitzen der wässrigen Suspension auf Temperaturen von 80° bis 150° C, vorzugsweise 90° bis 120° C, bzw. beim Siedepunkt des ver-
30 wendeten Lösungs- bzw. Suspensionsmittels decarboxyliert werden. Das erhaltene Triazolol der Formel I kann durch Entfernen des Lösungsmittels (z.B. Absaugen oder Abdestillieren) isoliert und gegebenenfalls weiter (z.B. durch Umkristallisieren) gereinigt werden.

35

Die Amidrazone der Formel II erhält man in an sich bekannter Weise, z.B. durch Umsetzung von Phenyldiazoniumsalzen

mit α -Halogenacetessigestern und weitere Umsetzung der erhaltenen α -Halogen- α -phenylhydrazono-glyoxylsäure-ester der Formel

5



mit Aminen der Formel R_1-NH_2 in an sich bekannter Weise.
(Literatur: C. r. 134, 1213 (1902); J. Chem. Soc. 87,
10 1859 (1905); Ber. 50, 1482 (1917))

Die Verbindungen der Formel I sind wertvolle Schädlings-
bekämpfungsmittel. Sie haben vor allem insektizide, ins-
besondere akarizide und ovizide, daneben zum Teil auch
15 fungizide und herbizide Eigenschaften und sind allein
oder in Mischung mit anderen Pflanzenschutzmitteln an-
wendbar.

Z.B. zeichnen sich die erfindungsgemässen Verbindungen
20 durch sehr gute Wirkung gegen solche Spinnmilbenstämme
aus, die gegen chlorierte Kohlenwasserstoffe und Phos-
phorsäure-derivate resistent geworden sind. Diese Resi-
stenz wird bekanntlich in vielen Ländern und Anbaugebie-
ten zunehmend zu einem ernststen Problem.

25

Mit den erfindungsgemässen Verbindungen werden sämtliche
beweglichen und unbeweglichen Spinnmilbenstadien erfasst.

30

Besonders gut ist auch die Wirkung gegen Eier, wobei die
Rückstandswirkung hervorzuheben ist, die den Neuaufbau
von Populationen verhindert. Die ovizide Wirkung er-
streckt sich auch auf Eier verschiedener Insektenarten.

35

Gegenstand der Erfindung sind daher auch Pflanzenschutz-
mittel, die gekennzeichnet sind durch einen Gehalt an Ver-
bindungen der Formel I.

Die erfindungsgemässen Mittel enthalten die Wirkstoffe
gemäss der allgemeinen Formel I zu 2 - 90 %. Sie können
als Dispersionen, emulgierbare Konzentrate, benetzbare
Pulver, versprühbare Lösungen und Stäubemittel in der ge-
5 lichen Zubereitungsformen angewendet werden.

> 0 = 1/2

Benetzbare Pulver sind in Wasser gleichmässig dispergier-
bare Präparate, die neben dem Wirkstoff ausser einem Ver-
dünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z.B. poly-
10 oxäthylierte Alkylphenole, polyoxäthylierte Oleyl- oder
Stearylamine, Alkyl- oder Alkylphenyl-sulfonate und Dis-
pergiermittel, z.B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-di-
naphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium oder auch
oleylmethyl-aurinsäures Natrium enthalten.

15 Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirk-
stoffes in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Butanon,
Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höher-
siedenden Aromaten erhalten.

20 Dispersionen werden durch Suspension des Wirkstoffes in
einem organischen Lösungsmittel, wie paraffinische Mine-
ralöle, flüssige Triglyceride und/oder flüssige aromati-
sche Ester, erhalten.

25 Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes
mit fein verteilten, festen Stoffen, z.B. Talkum, natür-
lichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit, Pyrophyllit oder Di-
atomeenerde.

30 Versprühbare Lösungen, wie sie vielfach in Sprühdosen ver-
handelt werden, enthalten den Wirkstoff in einem organi-
schen Lösungsmittel gelöst, daneben befindet sich z.B.
als Treibmittel ein Gemisch von Fluorchlorkohlenwasser-
35 stoffen.

Zur Anwendung werden die handelsüblichen Konzentrate



gebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z.B. bei benetz-
baren Pulvern, Dispersionen und emulgierbaren Konzentre-
tan mittels Wasser. Staubbörmige Zubereitungen sowie ver-
sprühbare Lösungen werden vor der Anwendung nicht mehr
5 mit weiteren inerten Stoffen verdünnt. Mit den äusseren
Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit u.a. variiert
die erforderliche Aufwandmenge. Sie kann innerhalb wei-
ter Grenzen schwanken.

10 HERSTELLUNGSBEISPIELE:

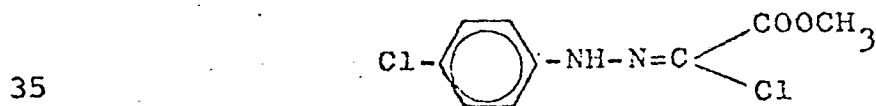
Beispiel 1:

a) α -Chlor- α -(4-chlorphenylhydrazono)-glyoxylsäure-
methylester

15 2,0 Mol (255 g) 4-Chloranilin werden in 652 ml konz.
Salzsäure und 1 Liter Eiswasser vorgelegt und in ca.
1 1/2 Stunden zwischen +6° und +8° C mit 140 g Na-
triumnitrit in 280 ml Wasser versetzt.

20 40 g Natriumacetat in 113 Liter Eiswasser und 1240 ml
Methanol werden mit 2,1 Mol (316 g) α -Chloracetessig-
säuremethylester versetzt und zwischen +6° und +8° C
in ca. 2 Stunden obige Diazoniumsalzlösung zugetropft.
Hierbei wird der pH-Wert durch gleichzeitiges Zutrop-
fen von ca. 470 ml 33-%iger Natronlauge bei 4,5 gehal-
25 ten (Glaselektrode). Nach 8 Stunden Stehen über Nacht war der
anfangs ölige Niederschlag kristallin geworden. Die
Kristalle werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und
in Methanol ausgekocht.

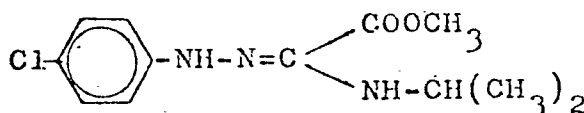
30 Ausbeute: 444,5 g $\hat{=}$ 89,9 % d. Th.
Schmp. 149° C



b) α -Isopropylamino- α -(4-chlorphenylhydrazono)-glyoxylsäuremethylester

4,045 Mol (1000 g) α -Chlor- α -(4-chlorphenylhydrazono)-glyoxylsäuremethylester, erhalten nach Beispiel 1 a),
 5 werden in 4 Liter Toluol suspendiert und dazu bei
 +10° C in 2 1/2 Stunden 8,09 Mol (478 g) Isopropylamin
 unter Rühren getropft. Nachrühren bei Raumtemperatur
 und Ausrühren mit Wasser ergibt nach Abziehen des
 Toluols am Rotationsverdampfer bräunliche Kristalle.
 10 Ausbeute: 1080 g $\approx$ 98,9 % d. Th.
 Schmp. 68° - 69° C

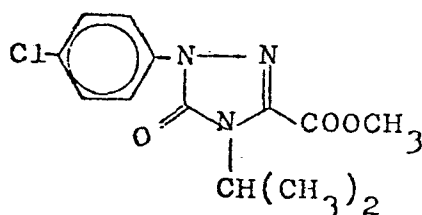
Nach Umkristallisieren schmilzt eine Probe bei 70° C.
 Das Rohprodukt ist für die folgende Umsetzung rein
 15 genug.



20 c) 1-(4-Chlorphenyl)-3-methoxycarbonyl-4-isopropyl-1,2,4-triazol-5-on

3,42 Mol (921 g) α -Isopropylamino- α -(4-chlorphenylhydrazono)-glyoxylsäuremethylester, erhalten nach Beispiel 1 b), werden in 5 Liter Toluol gelöst und mit
 25 7,9 Mol (798 g) Triäthylamin versetzt. Darauf werden
 innerhalb von 3 Stunden zwischen -10° und $\pm$ 0° C 4,1
 Mol (405 g) Phosgen eingegast und 4 Stunden bei Raum-
 temperatur nachgerührt. Nach Stehenlassen über Nacht
 rührt man mit Wasser aus und zieht das Lösungsmittel
 30 am Rotationsverdampfer ab. Das schmierige Rohprodukt
 wird aus Methanol (750 ml) umkristallisiert.
Ausbeute: 809 g $\approx$ 80 % d. Th.
 Schmp. 111° - 112,5° C

35 Eine Analysenprobe wurde nochmals aus Methanol umkristallisiert.



5

d) 1-(4-Chlorphenyl)-4-isopropyl-1,2,4-triazol-5-on-3-carbonsäure

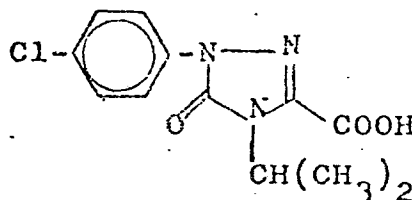
1,89 Mol (559 g) 1-(4-Chlorphenyl)-3-methoxycarbonyl-4-isopropyl-1,2,4-triazol-5-on, erhalten nach Beispiel 1 c), wurden in 2,7 Liter Methanol suspendiert und auf einmal mit 2,02 Mol (81 g) NaOH in 4 Liter Wasser versetzt. Das Triazol geht in Lösung. Nach einstündigem Kochen am Rückfluss war dünnschicht chromatographisch kein Ester mehr nachweisbar. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Verdünnen mit Wasser wurde filtriert, das Filtrat mit konz. Salzsäure angesäuert und der Niederschlag mit Wasser gewaschen.

15

Ausbeute: 516,5 g $\approx$ 97 % d. Th.

Schmp. 118° C (Zers. CO₂)

20



25

e) 1-(4-Chlorphenyl)-4-isopropyl-1,2,4-triazol-5-on

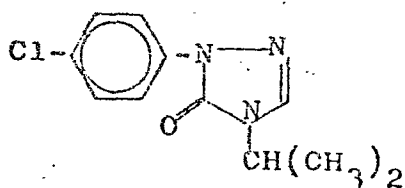
1,78 Mol (501 g) 1-(4-Chlorphenyl)-4-isopropyl-1,2,4-triazol-5-on-3-carbonsäure, erhalten nach Beispiel 1 d), wurden in 3 Liter Toluol suspendiert und 15 Minuten unter Rückfluss gekocht. Danach war Triazolcarbonsäure dünnschichtchromatographisch nicht mehr nachweisbar. Darauf wurden 2,8 Liter Toluol abdestilliert und der Rückstand mit überschüssigem Benzin versetzt. Nach Absaugen und Waschen mit Benzin erhielt man farblose Kristalle.

30

35

Ausbeute: 406 g $\approx$ 96 % d. Th.

Schmp. 86° C

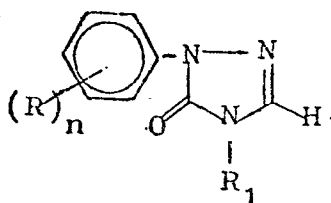


5

Analog 1 a) bis 1 e) wurden die in der Tabelle I aufgeführten Verbindungen hergestellt:

Tabelle I:

10



15

20

25

30

35

Beispiel Nr.	(R) _n	R ₁	Schmp. (° C)
2	H	-CH(CH ₃) ₂	Öl
3	H	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	43
4	H	-(CH ₂) ₅ -CH ₃	73
5	H		107 - 108
6	H	-C(CH ₃) ₃	103 - 104
7	2-Cl	-CH(CH ₃) ₂	118 - 119
8	3-Cl	-CH(CH ₃) ₂	80 - 81
9	3-Cl		102 - 103
10	3-Cl	-(CH ₂) ₃ CH ₃	73
11	3-Cl	-CH ₃	130 - 132
12	3-Cl	-C(CH ₃) ₃	102
13	4-Cl	-CH ₃	136 - 137
14	4-Cl	-(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	62
15	4-Cl		153

(Fortsetzung)

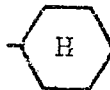
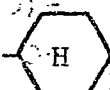
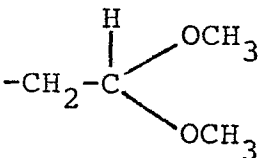
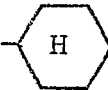
Beispiel Nr.	(R) _n	R ₁	Schmp. (° C)
16	4-Cl	$-(CH_2)_5CH_3$	91
17	4-Cl	$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	96 - 97
18	4-Cl	$-CH_2-CH_2-CH_3$	98 - 99
19	4-Cl	$-(CH_2)_{11}CH_3$	75 - 77
20	4-Cl	$-CH_2-CH(CH_3)_2$	102 - 103
21	4-Cl	$-(CH_2)_3CH_3$	93 - 94
22	4-Cl	$-C(CH_3)_3$	165
23	4-F	$-CH(CH_3)_2$	90
24	4-F	$-CH_2-CH_2-CH_3$	57 - 58
25	4-F		118
26	4-Br	$-CH(CH_3)_2$	98 - 99
27	3,4-Cl ₂	$-CH(CH_3)_2$	82
28	3,4-Cl ₂	$-CH_3$	152
29	3,4-Cl ₂	$-C(CH_3)_3$	148
30	3,4-Cl ₂		134 - 136
31	3,4-Cl ₂	$-CH_2-CH(CH_3)_2$	91
32	3,4-Cl ₂	$-(CH_2)_3CH_3$	78
33	3,4-Cl ₂	$-CH_2-CH_2-CH_3$	110
34	3,4-Cl ₂	$-CH_2-CH_2OCH_3$	122 - 123
35	3,4-Cl ₂		99 - 101
36	2,5-Cl ₂	$-CH(CH_3)_2$	104 - 105
37	3,5-Cl ₂		165
38	3,5-Cl ₂	$-CH_2-CH(CH_3)_2$	101 - 102
39	2,5-Cl ₂	$-CH(CH_3)_2$	125 - 126

Tabelle I (Fortsetzung)

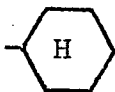
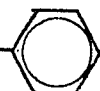
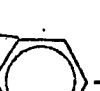
Beispiel Nr.		(R) _n	R ₁	Schmp. (° C)
5	40	3-CF ₃	-CH(CH ₃) ₂	88 - 89
	41	3-CF ₃	-(CH ₂) ₃ CH ₃	84 - 85
	42	3-CF ₃	-CH ₃	94
	43	3-CF ₃	-(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	63
	44	3-CF ₃	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	73 - 75
10	45	3-CF ₃		121 - 122
	46	3-CF ₃	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	76 - 77
	47	3-CF ₃	-C(CH ₃) ₃	110 - 111
15	48	3-CF ₃	-(CH ₂) ₅ CH ₃	Öl
	49	3-CF ₃	-(CH ₂) ₁₁ CH ₃	49 - 50
	50	3-CF ₃	-CH ₂ -CH ₂ OCH ₃	107 - 108
	51	3,5-(CF ₃) ₂	-CH(CH ₃) ₂	135 - 136
	52	3-CF ₃ , 4-Cl	-CH(CH ₃) ₂	116 - 117
20	53	2-CH ₃ , 4-Cl	-CH(CH ₃) ₂	101 - 102
	54	4-CH ₃	-(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	Öl
	55	4-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	81 - 82
	56	4-OCH ₃	-CH(CH ₃) ₂	58 - 59
	57	3-OCF ₃	-CH(CH ₃) ₂	Öl
25	58	3-OCF ₂ CH ₂ F	-CH(CH ₃) ₂	Öl
	59	3-OCF ₂ CHFCH ₃	-CH(CH ₃) ₂	Öl
	60	4-O-  -Cl	-CH(CH ₃) ₂	105 - 106
30	61	Cl-  -Cl	-CH(CH ₃) ₂	Öl
	62	Cl-  -Cl	-C(CH ₃) ₃	88 - 89
35	63	3-S-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	57 - 58
	64	2-Cl, 5-CF ₃	-CH(CH ₃) ₂	118

Tabelle I (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	(R) _n	R ₁	Schmp. (° C)
5 65	2,4,5-Cl ₃	-CH(CH ₃) ₂	150 - 151
66	3,4-CH ₂	-CH(CH ₃) ₂	111 - 112
67	2,4-Cl ₂	-CH(CH ₃) ₂	129 - 131
10 68	3-CN	-CH(CH ₃) ₂	133 - 135
69	4-Cl	-CH ₂ C ₁₂ H ₂₅	Sirup
70	4-I	-CH(CH ₃) ₂	113

15 Formulierungsbeispiele

Beispiel A:

Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus:

- 15 Gewichtsteilen Wirkstoff
- 20 75 Gewichtsteilen Cyclohexanon als Lösungsmittel
- 10 Gewichtsteilen oxäthylisiertes Nonylphenol (10 AeO)
als Emulgator

Beispiel B:

25 Ein in Wasser leicht dispergierbares benetzbares Pulver
wird erhalten indem man

- 25 Gewichtsteile Wirkstoff
 - 64 Gewichtsteile kaolinhaltiges Quarz als Inert-
stoff
 - 30 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium
und
 - 1 Gewichtsteil oleylmethyltaurinsaures Natrium
als Netz- und Dispergiermittel
- mischt und in einer Stiftmühle mahlt.

35

Beispiel C:

Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzen-

trat wird erhalten, indem man

20 Gewichtsteile Wirkstoff mit

6 Gewichtsteilen Alkylphenolpolyglykoläther

(Triton X 207®, Rohm und Haas)

5 3 Gewichtsteilen Isotridecanolpolyglykoläther

(Genapol X-080®, Hoechst) und

71 Gewichtsteilen paraffinisches Mineralöl.

(Essobayol 90®, Esso)

10 mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.

Beispiel D:

Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man

10 Gewichtsteile Wirkstoff und

15 90 Gewichtsteile Talkum als Inertstoff

mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.

BIOLOGISCHE BEISPIELE

20 Beispiel I:

Mit der Gemeinen Spinnmilbe (*Tetranychus urticae*; normal sensibel) stark befallene Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*) wurden mit der wässrigen Suspension eines Spritzpulverkonzentrates, die 0,05 Gew.-% des Wirkstoffes aus
25 Beispiel 1 enthielt, bis zum Stadium des Abtropfens gespritzt.

Anschliessend erfolgte die Aufstellung der gespritzten Pflanzen im Gewächshaus bei ca. 20° C. Die mikroskopische
30 Kontrolle 8 Tage nach der Spritzung zeigte, dass alle beweglichen und unbeweglichen Stadien der Population, einschliesslich der Eier, getötet waren.

In gleicher Weise geprüft, erwiesen sich auch die Verbindungen
35 gemäss Beispiel 17, 18, 26, 40, 44, 58 und 59 als ebenso gut wirksam.

Beispiel II:

Mit resistenten Obstbaumspeinnmilben (Metatetranychus ulmi, Stamm "Dardar") befallene Apfelbäumchen wurden mit der wässrigen Suspension eines Emulsionskonzentrates der in Tabelle II genannten Verbindungen bis zum beginnenden Abtropfen behandelt. Nach der Aufstellung der Pflanzen im Gewächshaus bei ca. 20° C erfolgte nach 8 Tagen die Kontrolle.

10 Tabelle II:

	Beispiel Nr.	Gew.-% AS in der Spritzebrühe	% Abtötung	
			akarizid	ovozid (geschätzt)
15	1	0,05	100	100
	17	0,05	100	100
	18	0,05	100	100
	20	0,05	100	100
	26	0,05	100	100
20	46	0,05	96	75 - 100
	48	0,05	97	75 - 100
	58	0,05	100	100
Vergleichsmittel:				
25	Azinphosmethyl	0,1	72	0
	Demeton-S-methyl	0,1	0	0
	Dimethoat	0,1	75	0

30 Beispiel III:

Behandlung von resistenten Speinnmilben (Tetranychus urticae, Stamm "Baardse") wie in Beispiel I angegeben.

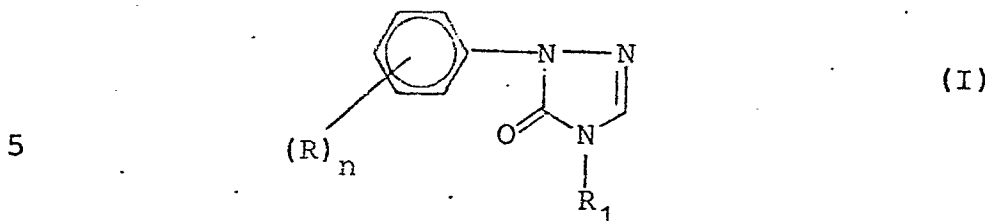
Tabelle III:

	Präparat gemäss Beispiel Nr.	Gew.-% AS in der Spritzebrühe	% Abtötung	
			akarizid	ovizid
5	1	0,1	100	50
	17	0,05	100	75 - 100
	26	0,1	94	75
	58	0,05	100	50
10	59	0,05	97	25 - 50
	Vergleichs- mittel			
	Demeton-S-methyl	0,2	94	0
15	Dimethoat	0,2	85	0

Patentansprüche:

HOE 77/F 114

1. Verbindungen der Formel



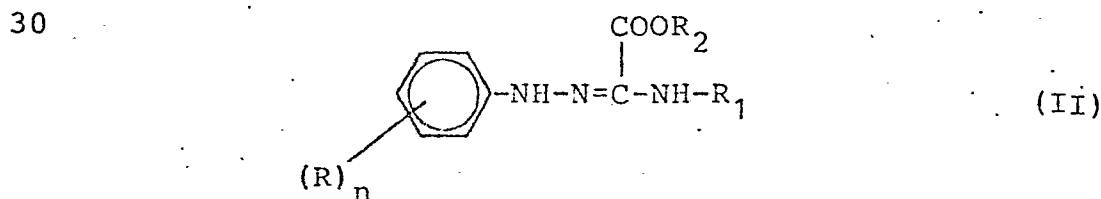
10 worin $(R)_n$ Wasserstoff oder 1 bis 4 gleiche oder verschiedene Reste der Gruppe bestehend aus Halogen, Nitro, Cyan, (C_1-C_6) -Alkyl, (C_1-C_6) -Alkoxy, (C_1-C_6) -Alkylthio (wobei die Alkyl-, Alkoxy- und Alkylthio-

15 gruppen ihrerseits durch ein oder mehrere Halogenatome substituiert sein können) oder eine Phenyl- oder Phenoxygruppe (die ihrerseits durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiert sein können) oder eine am Benzolring ankondensierte Methylendioxygruppe, und R_1 gerad-

20 kettiges oder verzweigtes (C_1-C_{18}) -Alkyl, (C_1-C_6) -Alkoxyalkyl, Di (C_1-C_4) alkoxyäthyl, Di (C_1-C_4) alkylaminoäthyl oder (C_5-C_6) -Cycloalkyl bedeuten.

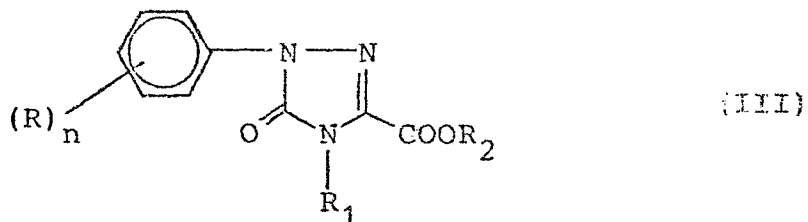
- 20
2. 1-(4-Chlorphenyl)-4-isopropyl-1,2,4-triazol-5-on.
 3. 1-(4-Chlorphenyl)-4-äthyl-1,2,4-triazol-5-on.
 - 25 4. 1-(4-Chlorphenyl)-4-n-propyl-1,2,4-triazol-5-on.

5. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel



35 worin R_2 einen Alkylrest bedeutet, mittels Phosgen oder einem niedermolekularen Kohlensäureester cycli-

siert, die erhaltenen Verbindungen der Formel



zu den entsprechenden Säuren verseift und letztere de-carboxyliert.

10

6. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung gemäss Anspruch 1.

15

7. Verwendung von Verbindungen gemäss Anspruch 1 zur Bekämpfung von Insekten und Spinnmilben.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.?)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch
	Keine Entgegenhaltungen.	C 07 D 249/12 C 07 D 405/04 A 01 N 9/22 //C 07 C 109/14
		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.?)
		C 07 D 249/12 C 07 D 405/04 A 01 N 9/22 //C 07 C 109/14
		KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
		X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag	07-09-1978	CREMERS