

**PCT**

**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES  
EIGENTUM**



**Internationales Büro**

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p><b>(51) Internationale Patentklassifikation<sup>6</sup></b> <b>C07D 413/04, A01N 43/836</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p><b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO99/59993</b></p> <p><b>(43): Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 25. November. 1999 (25.11.99)</p>
<p><b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> <b>PCT/JP99/02515</b></p> <p><b>(22) Internationales Antragsdatum:</b> 18.Mai 1999 (18.05.99)</p> <p><b>(30) Prioritätsdaten:</b> TOKUGAN H10/135474 18. Mai 1998 (18.05.98) JP</p> <p><b>(71) Anmelder: (für alle Bestimmungsstaaten außer US):</b> <b>SUMITOMO KAGAKU KOGYO K.K.</b> <b>(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]</b> PLZ 541-8550 OSAKA-FU OSAKA-SHI CYUOU-KU YON-CHOME 5-33 Osaka, (JP)</p> <p><b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> <b>SUGIHARA, Koichi [JP/JP]</b> PLZ: 870-0049 OITA-KEN OITA-SHI NAKASHIMA CYUOU 1-4-41 Oita, (JP)</p> <p><b>FUJINAMI, Michihiko [JP/JP]</b> PLZ 665-0852 HYOGO-KEN TAKARAZUKA-SHI URIFU 2-14-7 Hyogo, (JP)</p> <p><b>(74) Vertreter:</b> <b>Patentanwalt JINNO, Naoyoshi et al.</b> PLZ 541-8550 OSAKA-FU OSAKA-SHI CYUOU-KU KITAHAMA YON-CHOME 5-33 SUMITOMO KAGAKU KOGYO K.K. Abteilung: geistiges Eigentum Osaka, (JP)</p>		<p><b>(81) Vertragsländer:</b> AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, Europatent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-PATENT (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO-PATENT (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), Eurasiapatent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p><b>(54) Title: HETEROCYCLIC COMPOUND</b></p> <p><b>(54) Bezeichnung: HETEROCYCLISCHE VERBINDUNG</b></p> <p><b>(57) Abstract</b> s. Original</p>		

## (57) Zusammenfassung

5-(4-Trifluoromethylpyridin-3-yl)-1,2,4-Oxadiazol; ein Schädlingsbekämpfungsmittel, das als Wirkstoff die obengenannte Verbindung beinhaltet; und eine Schädlingsbekämpfungsmethode, bei der das obengenannte Schädlingsbekämpfungsmittel eingesetzt wird.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäß dem PCT veröffentlichen.

AE	Saudi-Arabien	DM	Dominikanische Republik	KR	Südkorea	SD	Sudan
AL	Albanien	EE	Estland	LC	St. Lucia	SE	Schweden
AM	Armenien	ES	Spanien	LI	Liechtenstein	SG	Singapur
AT	Australien	FI	Finnland	LK	Sri Lanka	SI	Slowenien
AU	Österreich	FR	Frankreich	LR	Liberia	SK	Slowakische Republik
AZ	Aserbaidschan	GA	Gabun	LS	Lesotho	SL	Sierra Leone
BA	Bosnien-Herzegowina	GB	Großbritannien	LT	Litauen	SN	Senegal
BB	Barbados	GD	Grenada	LU	Luxemburg	SZ	Swasiland
BE	Belgien	GE	Georgien	LV	Lettland	TD	Tschad
BF	Burkina Faso	GH	Ghana	MC	Monaco	TG	Togo
BG	Bulgarien	GM	Gambia	MD	Republik Moldau	TJ	Tadschikistan
BJ	Benin	GN	Guinea	MG	Madagaskar	TZ	Tansania
BR	Brasilien	GW	Guinea-Bissau	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BY	Weißrussland (Belarus)	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
CA	Kanada	HR	Kroatien	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
CF	Zentral afrikanische Republik	HU	Ungarn	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
CG	Kongo	IE	Irland	MW	Malawi	UG	Uganda
CH	Schweiz	ID	Indonesien	MX	Mexiko	US	USA
CI	Elfenbeinküste (Côte d'Ivoire)	IE	Irland	NE	Nigeria	UZ	Usbekistan
CM	Kamerun	IL	Israel	NL	Niederlanden	VN	Vietnam
CN	China	IN	Indien	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CR	Costa Rica	IS	Island	NZ	Neuseeland	ZA	Südafrika
CU	Kuba	IT	Italien	PL	Polen	ZW	Simbabwe
CY	Zypern (Cyprus)	JP	Japan	PT	Portugal		
CZ	Tschechische Republik	KE	Kenia	RO	Rumänien		
DE	Deutschland	KG	Kirgisistan	RU	Russland		
DK	Dänemark	KP	Nordkorea				

5

## Patentschrift

### HETEROCYCLISCHE VERBINDUNG

#### Technischer Bereich

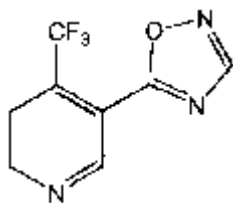
Es handelt sich bei dieser Erfindung um eine heterocyclische Verbindung, um ein Schädlingsbekämpfungsmittel (Pestizid), das als Wirkstoff diese  
10 heterocyclische Verbindung beinhaltet, und um eine Schädlings-  
bekämpfungsmethode, bei der die obengenannte heterocyclische  
Verbindung eingesetzt wird.

#### Stand der Technik

Bisher wurden verschiedene Schädlingsbekämpfungsmittel für die  
15 Beseitigung von Schädlingen entwickelt und hierbei als Wirkstoffe u.a.  
organische Phosphorverbindungen, Carbamatverbindungen bzw.  
Pyrethroidverbindungen verwendet. Die Wirkungen der obengenannten  
Schädlingsbekämpfungsmittel sind jedoch nicht effizient genug.  
Insbesondere gegen die schädlichen Arthropoda (Gliederfüßer), die eine  
20 Resistenz gegen die Wirkstoffe entwickelt haben, wird ein neuartiger Typ  
von Schädlingsbekämpfungsmitteln erwartet.

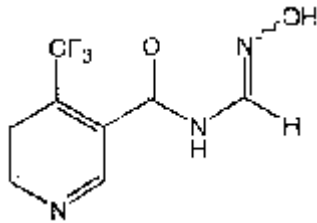
#### Nähere Erläuterung der Erfindung

Diese Erfindung betrifft den Wirkstoff 5-(4-Trifluoromethylpyridin-3-yl)-  
1,2,4-Oxadiazol (im folgenden wird er als „Verbindung gemäß dieser  
25 Erfindung“ bezeichnet) der mit der folgenden Formel (I) beschrieben wird



und ein Schädlingsbekämpfungsmittel, das als Wirkstoff die Verbindung  
30 gemäß dieser Erfindung aufweist, und eine  
Schädlingsbekämpfungsmethode, welche die Verbindung gemäß dieser  
Erfindung einsetzt.

- 5 Die Verbindung gemäß dieser Erfindung mit der Formel (I) kann durch eine hitzebedingte Cyclisierungsreaktion der Verbindung, die mit der folgenden Formel (II)



10

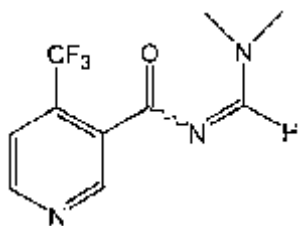
dargestellt wird, hergestellt werden.

- Die obengenannte Cyclisierungsreaktion der Verbindung (II) wird üblicherweise in einer Lösung und bei einer Temperatur zwischen 40 und 200°C durchgeführt. Die Reaktionsdauer beträgt üblicherweise zwischen 1
- 15 und 30 Stunden.

- Als Lösungsmittel können u.a. protonische polare Lösungsmittel, wie z.B. Methanol, Ethanol oder Essigsäure, Nitrilverbindungen, wie z.B. Acetonitril, nicht polare Lösungsmittel, wie z.B. Dioxan, bzw. ein Mischlösungsmittel, das aus den obengenannten Lösungsmitteln gemischt
- 20 wird, verwendet werden.

- Nach der Reaktion wird die Lösung mit herkömmlichen Verfahren, wie z.B. Neutralisation, Extraktion mit organischem Lösungsmittel bzw. Erhöhung der Konzentration, behandelt, wodurch die Verbindung gemäß dieser Erfindung mit der Formel (I) gewonnen wird. Bei Bedarf kann die
- 25 Verbindung gemäß dieser Erfindung durch Rekristallisation bzw. Säulenchromatographie gereinigt werden.

Die obengenannte Verbindung mit der Formel (II) kann durch eine Reaktion zwischen einer Verbindung mit der folgenden Formel (III)



30

und Hydroxylamin bzw. dessen Salzsäuresalz hergestellt werden.

- 5 Die obengenannte Reaktion wird üblicherweise in einer Lösung und bei einer Temperatur zwischen -20 und 30°C durchgeführt. Die Reaktionsdauer beträgt üblicherweise zwischen 0,2 und 5 Stunden.

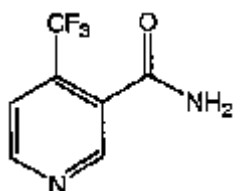
Als Lösungsmittel können u.a. protonische polare Lösungsmittel, wie z.B. Methanol, Ethanol, Essigsäure oder Wasser, Etherverbindungen, wie z.B. 10 Tetrahydrofuran oder Dioxan, halogenisierte Kohlenwasserstoffverbindungen, wie z.B. Methylenechlorid oder Chloroform, bzw. ein Mischlösungsmittel, das aus den obengenannten Lösungsmitteln gemischt wird, verwendet werden.

15 Die Menge an Verbindungen, die bei der Reaktion verwendet wird, beträgt zu 1mol der Verbindung mit der Formel (III) 1 bis 3mol Hydroxylamin bzw. dessen Salzsäuresalz.

Bei der Verwendung von Hydroxylaminsalzsäuresalz wird die gleiche Menge (bezogen auf die Menge an Hydroxylaminsalzsäuresalz) an Base bevorzugt verwendet. Als Base können tert-Amin, wie z.B. Trimethylamin, 20 Triethylamin, Pyridin, Alkalimetallhydroxyd, Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat, bzw. Alkalimetallalkoxyd, wie z.B. Natriummethoxyd oder Natriummethoxyd, verwendet werden.

25 Nach der Reaktion wird die Lösung mit herkömmlichen Verfahren, wie z.B. Neutralisation, Extraktion mit organischem Lösungsmittel bzw. Erhöhung der Konzentration, behandelt, wodurch die Verbindung mit der Formel (II) gewonnen wird. Bei Bedarf kann die Verbindung mit der Formel (II) durch Rekrystallisation bzw. Säulenchromatographie gereinigt werden.

30 Die obengenannte Verbindung mit der Formel (III) kann durch eine Reaktion zwischen der Verbindung mit der folgenden Formel (IV)



35 und N,N-Dimethylformamid dimethylacetal mit der folgenden Formel (V)  
 $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}(\text{OCH}_3)_2$

5

hergestellt werden.

Die obengenannte Reaktion wird üblicherweise in einer Lösung und bei einer Temperatur zwischen 10 und 180°C durchgeführt. Die Reaktionsdauer beträgt üblicherweise zwischen 1 und 30 Stunden.

- 10 Als Lösungsmittel können u.a. Etherverbindungen, wie z.B. Diethylether, Tetrahydrofuran oder Dioxan, halogenisierte Kohlenwasserstoffverbindungen, wie z.B. Methylenechlorid oder Chloroform, aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen, wie z.B. Benzen oder Toluol, Nitrilverbindungen, wie z.B. Acetonitril, bzw. ein
- 15 Mischlösungsmittel, das aus den obengenannten Lösungsmitteln gemischt wird, verwendet werden.

Das Mengenverhältnis der Verbindungen beträgt bezogen auf 1mol der Verbindung mit der Formel (IV) 1 bis 3mol der Verbindung mit der Formel (V).

- 20 Nach der Reaktion wird die Lösung mit herkömmlichen Verfahren, wie z.B. Neutralisation, Extraktion mit organischem Lösungsmittel bzw. Erhöhung der Konzentration, behandelt, wodurch die Verbindung mit der Formel (III) gewonnen wird. Bei Bedarf kann die Verbindung mit der Formel (III) durch Rekristallisation bzw. Säulenchromatographie gereinigt werden.
- 25 Die obengenannte Verbindung mit der Formel (IV) kann wie folgt hergestellt werden. Zuerst wird Trifluoroacetoacetatester aus Malonsäuremonoethylester und Trifluoroacetylchlorid hergestellt (nach Org. Synth., 61, 5-8(1982)). Anschließend wird aus dem obengenannten Trifluoroacetoacetatester und  $\alpha$ -Cyanoacetamid in vier Stufen die obengenannte
- 30 Verbindung mit der Formel (IV) hergestellt (nach J. Org. Chem., 25, 560 – 564 (1968) bzw. J. Medicinal Chem., 10, 149 – 154 (1967)).

Als Schädlinge, gegen die die Verbindung gemäß dieser Erfindung eine Bekämpfungswirkung zeigt, können folgende Arthropoda (Gliederfüßer) genannt werden:

- 35 Schädlinge der Ordnung **Hemiptera (Rhynchotha, Schnabelkerfe)**: u.a. **Delphacidae (Araeopidae)** (*Laodelphax striatellus*, *Nilaparavata lugens*, *Sogatella furcifera* etc.), **Nephoidea** (*Nephotettix cincticeps*, *Nephotettix cirescens* etc.), **Aphididae** (Röhrenläuse) (*Aphis gossypii*, *Myzus persicae*

5 etc.), **Coreoidea** (Randwanzen, Lederwanzen), **Aleyrodina** (Mottenläuse) (*Trialeurodes vaporariorum*, *Bemisia tabaci*, *Bemisia argentifolli* etc.), **Kermesidae** (Eichennapfläuse), Familie der GUNBAIMUSHI (japanische wanzenähnliche Insekten) und **Lachnidae** (Baumläuse).

10 Schädlinge der Ordnung **Coleoptera** (Käfer): u.a. Maiswurzelwurm (*Diabrotica virgifera virgifera*, *Diabrotica undecimpunctata howardi* etc.), **Scarabaeoidea** (Blatthornkäfer) (*Anomala cuprea*, *Anomala rufocuprea* etc.), **Curculionidae** (Rüsselkäfer) (*Sitophilus zeamais*, *Lissorhoptrus oryzaophilus*, *Hypera pastica*, *Callosobruchus chienensis* etc.), **Tenebrionidae** (Schwarzkäfer) (*Tenebrio molitor*, *Tribolium castaneum* etc.), **Chrysomelidae** (Blattkäfer) (*Aulacophora femoralis*, *Phyllotreta striolata*, *Leptinotarsa decemlineata* etc.), Familie der SHIBANMUSHI (japanische Käferfamilie), **Epilaidea** (*Epilachna vigintioctopunctata* etc.), **Colydiidae** (Rindenkäfer), Familie der NAGASHINKUIMUSHI (japanische Käferfamilie), **Cerambycidae** (Bockkäfer) und *Paederus fuscipes*.

Schädlinge der Ordnung **Tysanoptera** (Fransenflügler, Blasenfüße, Thripse): u.a. Thripidae (*Thrips palmi*, *Thrips tabaci*, *Thrips hawaiiensis* etc.) und **Frankliniella spp.** (*Frankliniella intonsa*, *Frankliniella occidentalis* etc.).

25 Schädlinge der Ordnung **Hymenoptera** (Hautflügler): u.a. **Formicidae** (Ameisen), **Vespidae** (Echte Wespen), **Sphecidae** (Grabwespen) und **Tenthredinidae** (Echte Blattwespen) (*Athalia japonica* etc.).

Schädlinge der Ordnung **Orthoptera**\*: u.a. **Ensifera** (Laubheuschrecken und Grillen) und **Caelifera** (Feldheuschrecken).

30 \* Hinweis des Übersetzers: In den deutschen Literaturen werden Ensifera und Caelifera als Ordnung behandelt, jedoch in den japanischen Literaturen werden sie als Unterordnung von Orthoptera behandelt.

Schädlinge der Ordnung **Siphonaptera** (**Aphaniptera**, Flöhe): u.a. *Pulex irritans*

35 Schädlinge der Ordnung **Phthiraptera** (Lauskerfen, Läuse): u.a. *Pediculus humanus corporis* und *Phthirus pubis*

Schädlinge der Ordnung **Isoptera** (Termiten): u.a. *Reticulitermes speratus* und *Coptotermes formosanus*.

- 5 Die Verbindung gemäß dieser Erfindung zeigt auch eine Wirkung gegen die schädlichen Insekten, die gegen die handelsüblichen Insektizide, die als Wirkstoffe z.B. organische Phosphorverbindungen, Carbamatverbindungen bzw. Pyrethroidverbindungen beinhalten, eine Resistenz entwickelt haben.

Bei der Verwendung der Verbindung gemäß dieser Erfindung gegen  
10 Schädlinge (zum Beispiel bei der Bekämpfung von Insecta (Insekten), Acarina (Milben) oder Nematoda (Fadenwürmer)) kann die Verbindung gemäß dieser Erfindung ohne eine weitere Behandlung eingesetzt werden. Sie wird jedoch üblicherweise mit einem festen oder flüssigen Träger, mit  
15 Trägergasen bzw. mit klebrigen Massen und bei Bedarf auch mit oberflächenaktiven Mitteln bzw. mit verschiedenen Zusatzstoffen vermischt und in Öl, Emulsion, Hydrat, Suspension, rieselfähigen Mitteln (z.B. wässrigen Emulsionen), Perlen, Pulver, Aerosol, Räuchermitteln [Erhitzung: z.B. selbstbrennende Räuchermittel, Räuchermittel (chemische  
20 Reaktion) bzw. Räuchermittel mit poröser Keramikplatte], ULV oder in Giftködern eingearbeitet.

Die obengenannten Präparate beinhalten die Verbindung gemäß dieser Erfindung als Wirkstoff zwischen 0,01 bis 95Gew.%.

Als feste Träger für die Herstellung der obengenannten Präparate können u.a. Pulver oder Perlen aus Ton (z.B. Kaolin, Kieselgur, synthetisches  
25 wasserhaltiges Siliziumoxid, Bentonit, FUBASAMI-Ton und säureaktivierte Bleicherde), Talk, Keramik, verschiedene anorganische Mineralien (z.B. Cerianit, Quarz, gediegener Schwefel, Aktivkohle, Calciumcarbonat, hydriertes Siliziumoxid) bzw. Kunstdünger (z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoff oder  
30 Ammoniumchlorid) genannt werden. Als flüssige Träger für die Herstellung der obengenannten Präparate können u.a. Wasser, Alkohole (z.B. Methanol oder Ethanol), Ketone (z.B. Aceton, Methylethylketon), Kohlenwasserstoffverbindungen (z.B. Benzen, Toluol, Xylen, Ethylbenzen, Methylnaphthalen, Hexan, Cyclohexan, Heizöl oder Dieselöl), Ester (z.B.  
35 Ethylacetat oder Butylacetat), Nitrile (z.B. Acetonitril, Isobutyronitril), Ether (z.B. Diisopropylether, Dioxan), Säureamide (z.B. N,N-Dimethylformamid oder N,N-Dimethylacetoamid), halogenisierte Kohlenwasserstoffverbindungen (z.B. Dichlormethan, Trichlormethan oder Kohlenstofftetrachlorid), Dimethylsulfoxid oder Pflanzenöle (z.B. Sojaöl,  
40 Baumwollsaatöl) genannt werden. Als Trägergase, die als Treibgase bei der Herstellung der obengenannten Präparate dienen, können FKW,

5 Butangas, LPG (Flüssigpropangas), Dimethylether oder Kohlendioxid genannt werden.

Als oberflächenaktive Mittel können u.a. Alkylschwefelsäureestersalz, Alkylsulfonsäuresalz, Alkylallylsulfonsäuresalz, Alkylallylether bzw. deren Polyoxyethylene, Polyethylenglykolether, mehrwertiger Alkoholester oder  
10 Zuckeralkoholderivate genannt werden.

Als Zusatzstoffe, wie Befestigungsmittel oder Dispersionsmittel, können u.a. Kasein, Gelatine, Polysaccharide (z.B. Kohlenhydrate, Gummiarabikum, Cellulosederivate bzw. Alginsäure), Ligninderivate, Bentonittone, Zucker oder synthetische wasserlösliche Makromoleküle (z.B.  
15 Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon bzw. Polyacrylsäure) genannt werden. Als Stabilisator können u.a. PAP (saures Phosphorsäureisopropyl), BHT (2,6-Di-tert-Butyl-4-Methylphenol), BHA (Mischung aus 2-tert-Butyl-4-Methoxyphenol und 3-tert-Butyl-4-Methoxyphenol), Pflanzenöl, Mineralöl, oberflächenaktive Mittel und aliphatische Säuren bzw. deren  
20 Ester genannt werden.

Als Träger für die selbstbrennenden Räuchermittel können u.a. Zündstoffe bzw. hitzeabgebende Stoffe, wie z.B. Nitratsalz, Nitritsalz, Guanidinsalz, Chlorsäurekalium, Nitrocellulose, Ethylcellulose oder Holzspäne, Stoffe, die eine thermische Zersetzung hervorrufen, wie z.B. Alkalimetallsalz,  
25 Erdalkalimetallsalz, Dichromatsalz oder Chromsäuresalz, eine Sauerstoffquelle, wie z.B. Kaliumnitrat, Brennstoffe, wie z.B. Melamin oder Weizenstärke, Füllstoffe, wie z.B. Kieselgur, und Verbindungsstoffe, wie z.B. synthetische Stärke, genannt werden.

Als Träger für die Räuchermittel, die auf einer chemischen Reaktion beruhen, können u.a. hitzeabgebende Stoffe, wie z.B. Sulfide, Polysulfide, Hydrosulfide bzw. Hydride von Alkalimetallen oder Kaliumcarbonaten, katalytische Stoffe, wie z.B. auf Kohlenstoff basierende Stoffe, Eisencarbid oder Aktivbleicherde, organische Schaumstoffe, wie z.B. Azodicarbonamid, Benzensulfonylhydrazid, Dinitropentamethylentetramin, Polystylen oder  
30 Polyurethan, sowie Füllstoffe, wie z.B. natürliche Bruchfaser oder synthetische Bruchfaser, genannt werden.

Als Träger für die Giftköder können Futter, wie z.B. Getreidemehl, Pflanzenöl, Zucker oder kristalline Cellulose, Antioxydationsmittel, wie z.B. Dibutylhydroxytoluen oder Nordihydroguajaretinsäure,

- 5 Konservierungsmittel, wie z.B. Dehydroessigsäure, Mittel zur Vermeidung des versehentlichen Essens, wie z.B. Peperonipulver, Verführungsmittel, wie z.B. Käsearoma, Zwiebelaroma oder Erdnussöl, genannt werden.

Bei der Herstellung der fließfähigen Präparate (wässrige Suspension oder wässrige Emulsion) wird die Verbindung gemäß dieser Erfindung (1 bis  
10 75%) in Wasser, in dem sich Dispersionsmittel (0,5 bis 15%), Suspensionshilfsmittel (0,1 bis 10%), wie z.B. Schutzkolloide oder Thixotropierungsmittel, Zusatzstoffe (0 bis 10%), wie z.B. schaumlösende Stoffe, Antikorrosionsmittel, Stabilisatoren, Haftmittel, osmotische Hilfsmittel, Antifrostmittel, Bakterizide oder Fungizide, befinden, gegeben.  
15 Anstatt des Wassers können auch Öle, worin sich die Verbindung gemäß dieser Erfindung kaum löst, verwendet werden (Ölsuspension).

Als Schutzkolloide können u.a. Gelatine, Kasein, Gummi, Celluloseether oder Polyvinylalkohol genannt werden. Als Thixotropierungsmittel können u.a. Bentonit, Aluminiummagnesiumsilicat, Xanthan oder Polyacryl  
20 genannt werden.

Die Präparate werden entweder ohne weitere Behandlung oder mit Wasser verdünnt angewendet. Die Verbindung gemäß dieser Erfindung bzw. dessen Präparate können mit z.B. anderen Insektiziden, Nematiziden, Acarinaciden, Bakteriziden, Herbiziden, Mittel für Pflanzenwachstum,  
25 Dünger, Bodenverbesserer oder Futter für die Tiere vermischt oder gleichzeitig (getrennt aber zusammen) verwendet werden.

Wird die Verbindung gemäß dieser Erfindung als Schädlingsbekämpfungsmittel für landwirtschaftliche oder gartenbauliche Zwecke verwendet, beträgt die Menge pro 1ha üblicherweise 10 bis 10000g und bevorzugterweise 10 bis 1000g. Werden die Emulsion, Hydride bzw.  
30 fließfähiges Mittel mit Wasser verdünnt eingesetzt, beträgt die Konzentration üblicherweise zwischen 10 und 1000ppm. Die Präparate in Form von Perlen oder Pulver werden unverändert verwendet. Die Präparate können auf die Blätter bzw. Sprosse (inkl. Äste, Stiele usw.) der vor  
35 Schädlingen zu schützenden Pflanzen aufgetragen werden. Es ist jedoch zu empfehlen, die Verbindung gemäß dieser Erfindung in den Boden einzuarbeiten, und somit sowohl die Schädlinge, die sich im Boden befinden, als auch die Schädlinge, die sich auf den Blättern bzw. Sprosse befinden, zu bekämpfen, da die Verbindung gemäß dieser Erfindung  
40 osmotisch transportiert wird.

- 5 Wird die Verbindung gemäß dieser Erfindung als Schädlingsbekämpfungsmittel zur Vorbeugung einer Epidemie angewendet, werden die Emulsion, Hydride, fließfähige Mittel üblicherweise auf 0,01 bis 10.000ppm mit Wasser verdünnt. Die Präparate, wie Öl, Räuchermittel, ULV oder Giftköder werden unverändert verwendet.
- 10 Die Menge bzw. Konzentration an zu verwendender Verbindung gemäß dieser Erfindung kann ohne Beschränkung durch die obengenannte Menge bzw. Konzentration, je nach Art der Präparate, Jahreszeit, Zeitpunkt und Ort ihres Einsatzes, Einsatzmethode, Art der Schädlinge und Höhe der Schäden variiert werden.

### 15 Praxisbeispiele

In den folgenden Abschnitten werden anhand von Beispielen die Herstellung der Verbindung gemäß dieser Erfindung, Präparate sowie Versuche näher erläutert. Zuerst werden Beispiele zur Herstellung der Verbindung gemäß dieser Erfindung beschrieben.

#### 20 Herstellungsbeispiel 1-1

Herstellung von  $N^1,N^1$ -Dimethyl- $N^2$ -(4-Trifluoromethylpyridin-3-Carbonyl)Formamidin [Verbindung mit der Formel (III)]

- 1,90g (10,0mmol) 4-Trifluoromethylpyridin-3-Carboxyamid wurde in 25ml Chloroform suspendiert. In diese Suspension wurde bei Zimmertemperatur 25 2,18g (18,3mmol) N,N-Dinethylformamid dimethylacetal getropft und drei Stunden lang gerührt. Anschließend wurde bei Unterdruck das Chloroform entfernt. Der Rest wurde in einer Hexan-Chloroform-Mischlösung kristallisiert. Dadurch wurde 2,37g  $N^1,N^1$ -Dimethyl- $N^2$ -(4-Trifluoromethylpyridin-3-Carbonyl)Formamidin gewonnen (Ausbeute: 30 96,8%).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\sigma$ (ppm): 9,18(1H,s), 8,80(1H,d), 8,65(1H,s), 7,58(1H,d), 3,24(3H,s), 3,19(3H,s)

#### Herstellungsbeispiel 1-2

- Herstellung von  $N^2$ -Hydroxy- $N^1$ -(4-Trifluoromethylpyridin-3-Carbonyl)-Formamidin [Verbindung mit der Formel (II)] 35

5 0,265g (3,82mmol) Hydroxyaminsalzsäuresalz wurde in 3,82ml (3,82mol)  
einer 1N Natriumhydroxydlösung gelöst. Zu dieser Lösung wurde 4ml Di-  
oxanlösung aus 0,46g (1,19mmol) N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-Dimethyl-N<sup>2</sup>-(4-Trifluoromethyl-  
pyridin-3-Carbonyl)Formamidin gegeben. In diese Lösung wurde 5ml  
10 Essigsäure gegeben, während die Lösung in einem Eisbad gekühlt wurde.  
Anschließend wurde die Lösung bei Zimmertemperatur eine Stunde lang  
gerührt und anschließend bei Unterdruck das Dioxan entfernt. Zu dem Rest  
wurde 10ml Wasser gegeben und erneut im Eisbad gekühlt. Durch die  
Zugabe von Kaliumcarbonatpulver wurde der pH-Wert der gekühlten  
Lösung auf pH8 bis pH7 eingestellt. Dann erfolgte eine zweimalige  
15 Extraktion mit Essigsäureethyl. Die organische Phase wurde mit 10%iger  
Kochsalzlösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach der  
Entfernung von Magnesiumsulfat durch Filterung wurde bei Unterdruck  
das Lösungsmittel entfernt. Dadurch wurde 0,357g N<sup>2</sup>-Hydroxy-N<sup>1</sup>-(4-  
20 Trifluoromethylpyridin-3-Carbonyl)Formamidin gewonnen (Ausbeute:  
80,2%).

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>/TMS)  $\sigma$ (ppm): 11,14(1H,bs), 10,84(1H,bs),  
8,92(1H,d), 8,86(1H,s), 7,81(1H,d), 7,60(1H,s)

#### Herstellungsbeispiel 1-2

25 Herstellung von 5-(4-Trifluoromethylpyridin-3-Yl)-1,2,4-Oxadiazol [Ver-  
bindung gemäß dieser Erfindung]

N<sup>2</sup>-Hydroxy-N<sup>1</sup>-(4-Trifluoromethylpyridin-3-Carbonyl)Formamidin wurde  
bei Zimmertemperatur in 15ml Dioxan suspendiert und anschließend zu  
dieser Suspension 15ml Essigsäure gegeben. Diese Mischlösung wurde bei  
100°C ca. vier Stunden lang gerührt und anschließend bei Unterdruck das  
30 Dioxan entfernt. Zu dem Rest wurde 50ml Wasser gegeben und in einem  
Eisbad gekühlt. Durch Zugabe von Kaliumcarbonatpulver wurde der pH-  
Wert der gekühlten Lösung auf pH8 bis pH7 eingestellt. Dann erfolgte eine  
zweimalige Extraktion mit Chloroform. Die organische Phase wurde mit  
10%iger Kochsalzlösung gewaschen. Bei Unterdruck wurde das  
35 Lösungsmittel entfernt. Der Rest wurde mittels Kieselsäuregel-  
Säulenchromatographie (Mobile Phase: Chloroform/Methanol = 40/1)  
gereinigt. Dadurch wurde 0,885g 5-(4-Trifluoromethylpyridin-3-Yl)-1,2,4-  
Oxadiazol (Verbindung gemäß dieser Erfindung) gewonnen (Ausbeute:  
42,4%).

- 5 Als nächstes werden die Beispiele für die Präparate genannt. Die Anteile bei den Präparatbeispielen sind gewichtsbezogen.

Präparatbeispiel 1: Emulsion

- 10 10 Anteile der Verbindung gemäß dieser Erfindung wurden in einer Mischlösung aus 35 Anteilen Xylen und 35 Anteilen Dimethylformamid gelöst. Zu dieser Lösung wurden 14 Anteile Polyoxyethylenstyrylphenylether und 6 Anteile Dodecylbenzensulphonsäurecalcium gegeben und gut gerührt. Dadurch wurde eine 10%ige Emulsion gewonnen.

Präparatbeispiel 2: Hydride

- 15 20 Anteile der Verbindung gemäß dieser Erfindung wurden mit 4 Anteilen Laurylsulfatsäurenatrium, 2 Anteilen Ligninsulphonsäurecalcium, 20 Anteilen synthetischem wasserhaltigem Siliciumpulvers und 54 Anteilen Kieselgur in einem Mixer gemischt. Dadurch wurde ein 20%iges Hydrid gewonnen.

20 Präparatbeispiel 3: Perlen

- 5 5 Anteile der Verbindung gemäß dieser Erfindung wurden mit 5 Anteilen Dodecylbenzensulphonsäurenatrium, 30 Anteilen Bentonitton und Lehm gut gemischt. Nach Zugabe einer entsprechenden Menge an Wasser wurde die Mischung geknetet und in einem Apparat zu Perlen geformt. Nach einer  
25 Windtrocknung wurden 5%ige Perlen gewonnen.

Präparatbeispiel 4: Pulver

- 1 Anteil der Verbindung gemäß dieser Erfindung wurde in einer entsprechenden Menge an Aceton gelöst. In diese Lösung wurden 5 Anteile  
30 synthetisches wasserhaltiges Siliciumpulver, 0,3 Anteile PAP und 93,7 Anteile Lehm gegeben und gemischt. Nach Entfernung von Aceton durch Verdampfung wurde ein 1%iges Pulver gewonnen.

Präparatbeispiel 5: Fließfähiges Mittel (wässrige Emulsion)

- 10 10 Anteile der Verbindung gemäß dieser Erfindung wurden in 40 Anteilen wässriger Lösung mit 6 Anteilen Polyvinylalkohol gegeben und in einem  
35 Mixer gemischt. In diese Lösung wurden 40 Anteile wässriger Lösung mit 0,05 Anteilen Xanthan und 0,1 Anteilen Aluminiummagnesiumsilicat so-

- 5 wie 10 Anteilen Propylenglykol gegeben und langsam gerührt. Dadurch wurde ein 10%iges fließfähiges Mittel gewonnen.

Präparatbeispiel 6: Öl

- 0,1 Anteile der Verbindung gemäß dieser Erfindung wurden in eine Mischlösung aus 5 Anteilen Xylen und 5 Anteilen Trichloroethan gelöst.  
10 Zu dieser Mischlösung wurden 89,9 Anteile geruchsfreies Heizöl gegeben. Dadurch wurde ein 0,1%iges Öl gewonnen.

Präparatbeispiel 7: Ölaerosol

- 0,4 Anteile der Verbindung gemäß dieser Erfindung, 10 Anteile Trichloroethan sowie 59,6 Anteile geruchsfreies Heizöl wurden gemischt  
15 und in ein Aerosolgefäß gefüllt. Nach Montage eines Ventils wurden 30 Anteile Treibgas (flüssiges Mineralölgas) durch das Ventil eingefüllt, um Druck zu erzeugen. Dadurch wurde Ölaerosol gewonnen.

Präparatbeispiel 8: wässriges Aerosol

- 0,6 Anteile der Verbindung gemäß dieser Erfindung, 5 Anteile Xylen, 3,4  
20 Anteile geruchsfreies Heizöl und 1 Anteil Emulgator [ATMOS 300 (eingetragenes Markenzeichen der Fa. Atlas Chemical)] wurden gemischt und gelöst. Diese Lösung und 50 Anteile Wasser wurden in ein Aerosolgefäß gefüllt. Nach Montage eines Ventils wurden 40 Anteile  
25 Treibgas (flüssiges Mineralölgas) durch das Ventil eingefüllt, um Druck zu erzeugen. Dadurch wurde wässriges Aerosol gewonnen.

Präparatbeispiel 9: Giftköder

- 10mg der Verbindung gemäß dieser Erfindung wurde in 0,5ml Aceton gelöst. Diese Lösung wurde in 5g festem Tierfutter (festes Zuchttierfutterpulver CE-2, Fa. NIPPON KLEA) homogen vermengt und  
30 präpariert. Durch Windtrocknung wurde das Futter vom Aceton getrocknet. Dadurch wurde 0,2%iges Giftköder gewonnen.

Versuchsbeispiel 1: Bekämpfungsversuch gegen Blattläuse (*Aphis gossypii*) (Spritzung auf Blätter und Sprossen)

- Eine Emulsion nach Präparatbeispiel 1 wurde so mit Wasser verdünnt, dass  
35 die Wirkstoffkonzentration 500ppm betrug. Als Versuchsobjekt diente eine in einem Kunststofftopf eingepflanzte Gurke im ersten Laubblattstadium.

- 5 Auf das erste Laubblatt wurden 20 Blattläuse gesetzt. Einen Tag danach wurde die mit Blattläusen befallene Gurke mit 20ml/Topf gespritzt. Sechs Tage nach der Spritzung wurde die Anzahl der Blattläuse gezählt und nach der folgenden Formel die Bekämpfungsrage berechnet.

$$\text{Bekämpfungsrage} = (1 - (\text{Cb} \times \text{Tai} / \text{Tb} \times \text{Cai}) \times 100$$

- 10 Legende:

Cb : Anzahl der Blattläuse vor der Behandlung bei der nicht behandelten Nullvariante

Cai : Anzahl der Blattläuse bei der Beobachtung der nicht behandelten Nullvariante

- 15 Tb : Anzahl der Blattläuse vor der Behandlung bei der behandelten Versuchsvariante

Tai : Anzahl der Blattläuse bei der Beobachtung bei der behandelten Versuchsvariante

Die Bekämpfungsrage betrug über 90%.

- 20 Versuchsbeispiel 2: Bekämpfungsversuch gegen Blattläuse (*Aphis gossypii*) (osmotisch)

- Eine Emulsion nach dem Präparatbeispiel 1 wurde so mit Wasser verdünnt, dass die Wirkstoffkonzentration 500ppm betrug. Als Versuchsobjekt diente eine in einem Kunststofftopf eingepflanzte Gurke im ersten Laubblattstadium. Auf dem Boden an den Spross der Gurke wurde 5ml/Topf gegossen. Fünf Tage nach dem Gießen wurden 20 Blattläuse auf das erste Laubblatt gesetzt. Sieben Tage nach dem Aufsetzen der Blattläuse wurde, wie beim Versuchsbeispiel 1, die Anzahl der Blattläuse bestimmt und die Bekämpfungsrage berechnet.

- 30 Die Bekämpfungsrage betrug über 90%.

5

**Patentansprüche**

Anspruch 1. 5-(4-Trifluoromethylpyridin-3-yl)-1,2,4-Oxadiazol

10

Anspruch 2. Schädlingsbekämpfungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das Schädlingsbekämpfungsmittel aus 5-(4-Trifluoromethylpyridin-3-yl)-1,2,4-Oxadiazol als Wirkstoff und einem nicht aktiven Träger besteht.

Anspruch 3. Schädlingsbekämpfungsmethode, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Schädlingsbekämpfungsmethode 5-(4-Trifluoromethylpyridin-3-yl)-1,2,4-Oxadiazol als Wirkstoff dort, wo sich die Schädlinge befinden, eingesetzt wird.

15

Anspruch 4. Verwendung von 5-(4-Trifluoromethylpyridin-3-yl)-1,2,4-Oxadiazol, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung zur Bekämpfung der Schädlinge verwendet wird.

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/JP99/02515

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
Int.Cl. <sup>6</sup> C07D413/04, A01N43/836		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
Int.Cl. <sup>6</sup> C07D413/04, A01N43/836		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) CAPLUS, REGISTRY (STN)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
PX	WO, 9857969, A (HOECHST SCHERING AGREVO G.M.B.H), 23. Dezember, 1998 (23.12.98)	1 - 4
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen [A] Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist [E] älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist [L] Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) [O] Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht [P] Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		[T] Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist [X] Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden [Y] Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für den Fachmann naheliegend ist [&] Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
15. Juli, 1999 (15.07.99)		10. August, 1999 (10.08.99)
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Japanisches Patentamt (ISA/JP) PLZ 100-8915 Tokyo-TO Chiyoda-KU Kasumigaseki 3-4-3		Bevollmächtigter Bediensteter 4P 7624 TANEMURA, Kazuki Tel: 03-3581-1101 Intern: 3491