



(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 78100251.4

(51) Int. Cl.²: C 07 D 239/46, A 01 N 9/22

(22) Anmeldetag: 28.06.78

(30) Priorität: 05.07.77 DE 2730273

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.01.79 Patentblatt 79/01

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

(71) Anmelder: Bayer Aktiengesellschaft,
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
Bayerwerk,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)

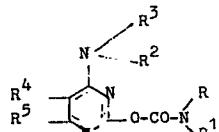
(72) Erfinder: Maurer, Fritz, Dr.,
Roeberstrasse 8,
D-5600 Wuppertal 1 (DE)

(72) Erfinder: Hammann, Ingeborg, Dr.,
Belfortstrasse 9,
D-5000 Köln 1 (DE)

(72) Erfinder: Homeyer, Bernhard, Dr.,
Obere Strasse 28,
D-5090 Leverkusen 3 (DE)

(54) N,N-Dialkyl-O-pyrimidinyl-carbaminsäureester, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide.

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft neue N,N-Dialkyl-O-pyrimidinylcarbaminsäureester der Formel



woin

R bis R³ für gleiches oder verschiedenes Alkyl,
R⁴ für Wasserstoff, Alkyl, Alkylthio oder Halogen und
R⁵ für Wasserstoff oder Alkyl stehen.

Diese neuen Verbindungen zeichnen sich durch insektizide Eigenschaften aus. Sie werden erhalten, indem man 2-Hydroxy-4- dialkylamino-pyrimidine gegebenenfalls in Form der Alkali- oder Erdalkalischäze oder gegebenenfalls in Anwesenheit eines Säureakzeptors mit N,N-Dialkyl- carbaminsäurehalogeniden oder gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels mit Phosgen umsetzt und anschließend mit einem Amin gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

EP 0 000 198 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
 Zentralbereich
 Patente, Marken und Lizenzen

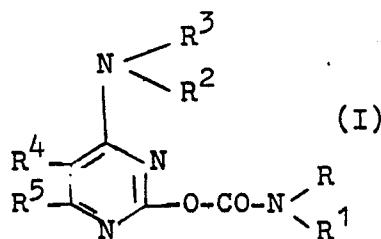
5090 Leverkusen, Bayerwerk
 Rt/AB

N,N-Dialkyl-0-pyrimidinyl-carbaminsäureester, Verfahren
 zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide

Die vorliegende Erfindung betrifft neue N,N-Dialkyl-0-pyrimidinyl-carbaminsäureester, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Insektizide.

Es ist bereits bekannt, daß N,N-Dimethyl-0-pyrimidinyl-carbaminsäureester, z.B. N,N-Dimethyl-0-(2-isopropyl-5
 6-methyl-pyrimidin(4)yl)- oder -0-(2-dimethylamino-6-methyl-pyrimidin(4)yl)-carbaminsäureester, insektizide Eigenschaften haben (vergleiche USA-Patentschrift 2 694 712 und Britisches Patent 1 181 657).

10 Es wurden nun die neuen N,N-Dialkyl-0-pyrimidinyl-carbaminsäureester der Formel (I)



- 2 -

gefunden,

worin

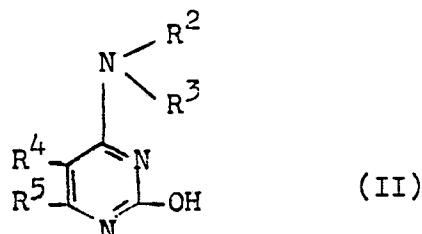
R bis R³ für gleiches oder verschiedenes Alkyl,R⁴ für Wasserstoff, Alkyl, Alkylthio oder Halogen und5 R⁵ für Wasserstoff oder Alkyl stehen.

Diese neuen Verbindungen zeichnen sich durch insektizide
Eigenschaften aus.

weiterhin wurde gefunden, daß die N,N-Dialkyl-O-pyrimi-

dinyl-carbaminsäureester (I) erhalten werden, wenn man

10 2-Hydroxy-4-dialkylamino-pyrimidine der Formel (II)

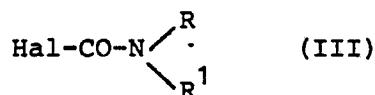


in welcher

R² bis R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben,

a) gegebenenfalls in Form der Alkali- oder Erdalkalisalze oder

15 gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors mit N,N-Dialkyl-carbaminsäurehalogeniden der Formel (III)



in welcher

R und R¹ die oben angegebene Bedeutung haben und

Hal für Halogen, vorzugsweise Chlor, steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,
oder

- 3 -

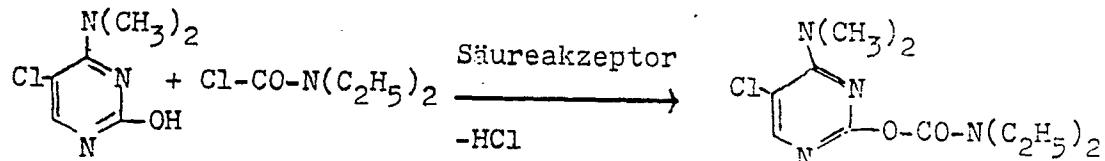
- b) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels mit Phosgen umsetzt und anschließend mit einem Amin der allgemeinen Formel IV



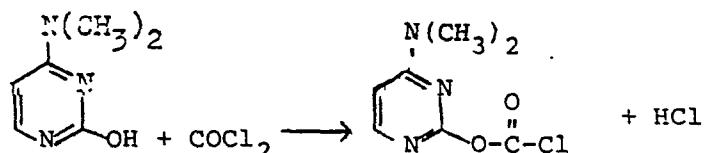
- 5 in welcher
 R und R¹ die oben angegebene Bedeutung haben,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

Überraschenderweise besitzen die erfindungsgemäßen N,N-Dialkyl-O-pyrimidinyl-carbaminsäureester eine bessere insektizide Wirkung als die aus der Literatur vorbekannten Verbindungen analoger Konstitution und gleicher Wirkungsrichtung. Die Stoffe gemäß vorliegender Erfindung stellen somit eine echte Bereicherung der Technik dar.

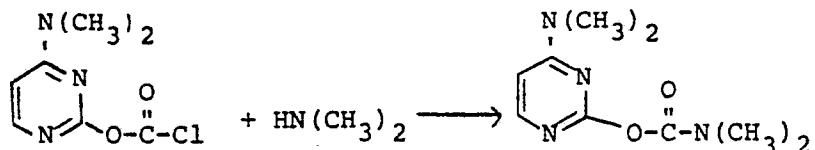
- 15 Verwendet man beispielsweise bei Verfahrensvariante a) 2-Hydroxy-4-dimethylamino-5-chlor-pyrimidin und N,N-Diäthylcarbaminsäurechlorid als Ausgangsmaterialien, so kann der Reaktionsverlauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



- 20 Verwendet man beispielsweise bei Verfahrensvariante b) 2-Hydroxy-4-dimethylamino-pyrimidin, Phosgen und Dimethylamin als Ausgangsmaterialien, kann der Reaktionsverlauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden



- 4 -



Die zu verwendenden Ausgangsstoffe sind durch die Formeln (II), (III) und (IV) allgemein definiert. Vorzugsweise stehen darin jedoch

- 5 R bis R³ für gleiches, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl oder Ethyl,
- 10 R⁴ für Wasserstoff, Chlor, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl bzw. Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen je Alkyl- bzw. Alkylthiorest, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatome und
- 15 R⁵ für Wasserstoff oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2, Kohlenstoffatome.
- 20 Die als Ausgangsstoffe zu verwendenden 2-Hydroxy-4-dialkylamino-pyrimidine (II) können nach literaturbekannten Verfahren hergestellt werden; für den Fall, daß R⁴ für Wasserstoff, Alkyl oder Halogen steht, aus den entsprechenden 2-Halogenverbindungen durch Verseifung und für den Fall, daß R⁴ für Alkylthio steht, aus den entsprechenden in 5-Stellung unsubstituierten 2-Hydroxy-pyrimidinen, Dimethyldisulfid und Sulfurylchlorid gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels.

- 25 Als Beispiele für die 2-Hydroxy-4-dialkylamino-pyrimidine (II) seien im einzelnen genannt;
 2-Hydroxy-4-dimethylamino-pyrimidin,
 2-Hydroxy-4-diethylamino-pyrimidin,

- 5 -

- 2-Hydroxy-4-dimethylamino-5-chlor-pyrimidin,
2-Hydroxy-4-dimethylamino-5-methyl-pyrimidin,
2-Hydroxy-4-dimethylamino-5-methylthio-pyrimidin,
2-Hydroxy-4-dimethylamino-5-ethylthio-pyrimidin,
5 2-Hydroxy-4-dimethylamino-5,6-dimethyl-pyrimidin,
2-Hydroxy-4-dimethylamino-5-methylthio-6-methyl-pyrimidin,
2-Hydroxy-4-dimethylamino-5-chlor-6-methyl-pyrimidin,
2-Hydroxy-4-diethylamino-5-chlor-pyrimidin,
2-Hydroxy-4-diethylamino-5-methyl-pyrimidin,
10 2-Hydroxy-4-diethylamino-5-methylthio-pyrimidin,
2-Hydroxy-4-diethylamino-5-ethylthio-pyrimidin,
2-Hydroxy-4-diethylamino-5,6-dimethyl-pyrimidin,
2-Hydroxy-4-diethylamino-5-methylthio-6-methyl-pyrimidin,
2-Hydroxy-4-diethylamino-5-chlor-6-methyl-pyrimidin.
- 15 15 Die weiterhin als Ausgangsstoffe zu verwendenden N,N-Dialkyl-carbaminsäurehalogenide (III) sowie die Amine (IV) sind literaturbekannt und nach üblichen Methoden gut herstellbar. Als Beispiele dafür seien im einzelnen genannt:
- 20 20 N,N-Dimethyl- und N,N-Diethyl-carbaminsäurechlorid sowie Dimethylamin und Diethylamin.
- 25 25 Die Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen werden bevorzugt unter Mitverwendung geeigneter Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel durchgeführt. Als solche kommen praktisch alle inerten organischen Solventien in Frage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische und aromatische, gegebenenfalls chlorierte, Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Benzin, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol, oder Äther, z.B. Diethyl- und Dibutyläther, Dioxan, ferner Ketone, beispielsweise Aceton, Methyl-äthyl-, Methyl-isopropyl- und Methyl-isobutylketon, außerdem Nitrile, wie Aceto- und Propionitril.
- 30 30

- 6 -

Als Säureakzeptoren können alle üblichen Säurebindemittel Verwendung finden. Besonders bewährt haben sich Alkalicarbonate und -alkoholate, wie Natrium- und Kaliumcarbonat, -methylat bzw. -ethylat, ferner aliphatische, aromatische oder heterocyclische Amine, beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Dimethylanilin, Dimethylbenzylamin und Pyridin.

- 5 Die Reaktionstemperatur kann innerhalb eines größeren Bereichs variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise bei 30 bis 80°C.
- 10 Die Umsetzung läßt man im allgemeinen bei Normaldruck ablaufen.

15 Zur Durchführung der Verfahrensvariante a) setzt man die Carbaminsäurehalogenidkomponente vorzugsweise in 10 bis 30 %igem Überschuß ein. Die Reaktionspartner werden meist in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines Säureakzeptors zusammengegeben und am Rückfluß gekocht. Gegebenenfalls wird vom Ungleistem abfiltriert und eingeengt.

- 20 Die neuen Verbindungen fallen in kristalliner Form an und werden durch ihren Schmelzpunkt charakterisiert.
- 25 Wie bereits mehrfach erwähnt, zeichnen sich die erfindungsgemäßen N,N-Dialkyl-O-pyrimidinyl-carbaminsäureester durch eine hervorragende insektizide Wirksamkeit aus.
- 30 Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütetoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

- Aus der Ordnung der Isopoda z. B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.
- Aus der Ordnung der Diplopoda z. B. *Blaniulus guttulatus*,
- Aus der Ordnung der Chilopoda z. B. *Geophilus carpophagus*,
- 5 *Scutigera spec.*
- Aus der Ordnung der Symphyla z. B. *Scutigerella immaculata*.
- Aus der Ordnung der Thysanura z. B. *Lepisma saccharina*.
- Aus der Ordnung der Collembola z. B. *Onychiurus armatus*.
- Aus der Ordnung der Orthoptera z. B. *Blatta orientalis*,
- 10 *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*,
Acheta domesticus, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria*
migratorioides, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca*
gregaria.
- Aus der Ordnung der Dermaptera z. B. *Forficula auricularia*.
- 15 Aus der Ordnung der Isoptera z. B. *Reticulitermes spp.*
- Aus der Ordnung der Anoplura z. B. *Phylloxera vastatrix*,
Pemphigus spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*,
Linognathus spp.
- Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes spp.*, *Damalinea spp.*
- 20 Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*,
Thrips tabaci.
- Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster spp.*,
Dysdercus intermedius, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*,
- 25 *Rhodnius prolixus*, *Triatoma spp.*
- Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*,
Bemisia tabaci, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*,
Brevicoryne brassicae, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*,
- 30 *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus spp.*, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*,
Empoasca spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephrotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata*

- lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiota hederae, Pseudococcus spp
Psylla spp..
Aus der Ordnung der Lepidoptera z. B. Pectinophora gossypiella,
Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocletis
5 blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis,
Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp.,
Bucculatrix thurberiella, Phyllocoptis citrella, Agrotis spp.,
Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp.,
Laphygma exigua, Mamestra brassicae, Panolis flammea,
10 Prodenia litura, Spodoptera spp., Trichoplusia ni,
Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta
nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella,
Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana,
Clytia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana.
15 Aus der Ordnung der Coleoptera z. B. Anobium punctatum,
Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides
obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa
decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp.,
Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp.,
20 Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp.,
Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus
assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp.,
Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes
aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides,
25 Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp.,
Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis,
Costelytra zealandica.
Aus der Ordnung der Hymenoptera z. B. Diprion spp., Hoplocampa
spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.
30 Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp.,
Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp.,
Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp.,
Cuterebra spp., Gasterophilus spp., Hypopogon spp., Stomoxys
spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp.,

Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa
Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis,
Ceratophyllus spp..

- 5 Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensions, Pulver, Stäubemittel, Schäume, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Aerosole, Suspensions-Emulsionskonzentrate, Saatgutpuder, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe,
- 10 Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Raucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä. sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.
- Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt,
- 15 z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder Schaumerzeugenden Mitteln.
- 20 Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen infrage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe,
- 25 wie Chlorbenzole, Chloräthylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfaktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Äther und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwas-

- serstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe: natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteins-
- 5 mehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate: gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie
- 10 Granulate aus organischem Material wie Sägemehle, Kokos-nusschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel: nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyäthylen-Fettsäure-Ester, Polyoxy-äthylen-Fettalkohol-Äther, z.B. Alkylaryl-polyglykol-äther,
- 15 Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweiß-hydrolysate; als Dispergiermittel: z.B. Lignin-Sulfitab- laugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethyl-cellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige

20 oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummi-arabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisen-oxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo-Metallphthalocyaninfarbstoffe und

25 Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

- 11 -

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe erfolgt in Form ihrer handelsüblichen Formulierungen und/oder den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen.

5 Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 100 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 Gew.-% liegen.

10 Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Beispiel A

Myzus-Test (Kontakt-Wirkung)

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile

Emulgator : 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoläther

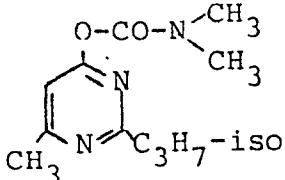
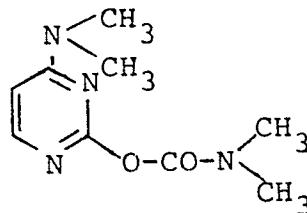
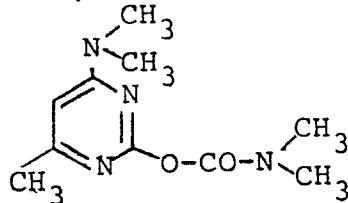
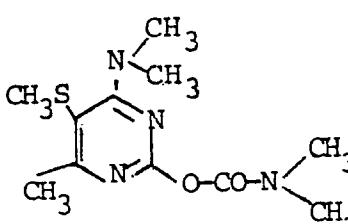
- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 10 Mit der Wirkstoffzubereitung werden Kohlpflanzen (*Brassica oleracea*), welche stark von der Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*) befallen sind, tropfnäß besprüht.

Nach den angegebenen Zeiten wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Blattläuse abgetötet wurden.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen, Auswertungszeiten und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle A hervor:

T a b e l l e A
(pflanzenschädigende Insekten)

Myzus-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in %	Abtötungsgrad in % nach 1 Tag
	0,1 0,01 0,001	100 50 0
(bekannt)		
	0,1 0,01 0,001	100 100 70
	0,1 0,01 0,001	100 100 40
	0,1 0,01 0,001	100 100 85

Beispiel B

Grenzkonzentrations-Test / Wurzelsystemische Wirkung

Testinsekt: *Myzus persicae*

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton

5 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoläther

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

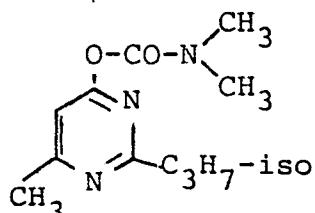
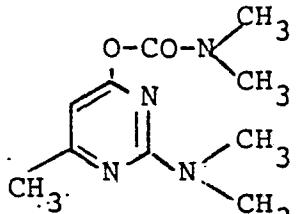
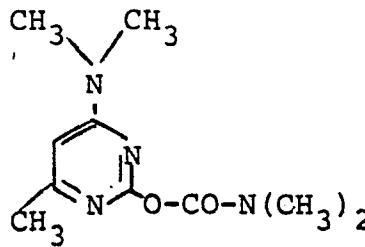
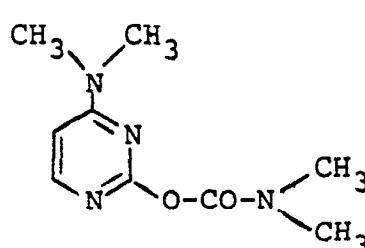
Die Wirkstoffzubereitung wird innig mit dem Boden vermischt. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in 15 ppm (= mg/l) angegeben wird. Man füllt den behandelten Boden in Töpfe und bepflanzt diese mit Kohl (*Brassica oleracea*). Der Wirkstoff kann so von den Pflanzenwurzeln aus dem Boden aufgenommen und in die Blätter transportiert werden.

Für den Nachweis des wurzelsystemischen Effektes werden nach 20 7 Tagen ausschließlich die Blätter mit den obengenannten Testtieren besetzt. Nach weiteren 2 Tagen erfolgt die Auswertung durch Zählen oder Schätzen der toten Tiere. Aus den Abtötungszahlen wird die wurzelsystemische Wirkung des Wirkstoffs abgeleitet. Sie ist 100 %, wenn alle Testtiere abgetötet sind und 25 0 %, wenn noch genau so viele Testinsekten leben wie bei der unbehandelten Kontrolle.

Wirkstoffe, Aufwandmengen und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle B hervor:

T a b e l l e B
(Wurzelsystemische Wirkung)

Myzus persicae

Wirkstoffe	Abtötungsgrad in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 5 ppm
 (bekannt)	0
 (bekannt)	0
	100
	100

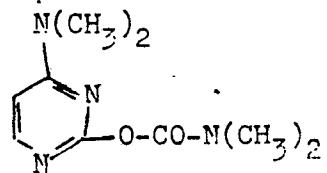
T a b e l l e B

(Fortsetzung)

(Wurzelsystemische Wirkung

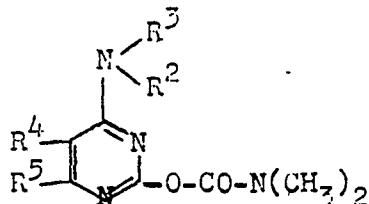
Myzus persicae

Wirkstoff	Abtötungsgrad in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 5 ppm
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \text{N} \\ \text{S} \quad \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{O}-\text{CO}-\text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	100
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{N} \\ \text{S} \quad \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{O}-\text{CO}-\text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	100

HerstellungsbеispieleBeispiel 1:

5 Eine Mischung aus 14g (0,1 Mol) 2-Hydroxy-4-dimethylamino-pyrimidin, 16,6g (0,12 Mol) Kaliumcarbonat, 200 ml Chloroform und 12,8g (0,12 Mol) N,N-Dimethylcarbaminsäurechlorid wird 20 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dann filtriert man vom Ungelösten ab und dampft das Filtrat im Vakuum ein. Zurück bleiben 17,6 g (84% der Theorie) N,N-Dimethyl-0-(4-dimethylamino-pyrimidin(2-yl)carbaminsäureester in Form hellbrauner Kristalle mit dem Schmelzpunkt 92°C.

10 Analog dem Beispiel 1 können die folgenden Verbindungen der Formel



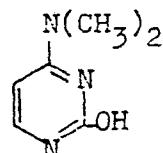
15 hergestellt werden:

- 18 -

Lei- spiel Nr.	R^2	R^3	R^4	R^5	Ausbeute (% der Theorie)	Schmelz- punkt ($^{\circ}$ C)
2	CH_3	CH_3	H	CH_3	80	154
3	CH_3	CH_3	Cl	CH_3	43	74
4	CH_3	CH_3	SCH_3	CH_3	82	66
5	C_2H_5	C_2H_5	H	CH_3	80	70
6	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3		
7	C_2H_5	C_2H_5	H	H		

Die als Ausgangsmaterialien zu verwendenden 2-Hydroxy-4-dialkylamino-pyrimidine (II) können z.B. wie folgt hergestellt werden:

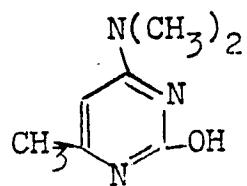
Beispiele:



- 5 15,8g (0,1 Mol) 2-Chlor-4-dimethylamino-pyrimidin (Herstellung siehe J.Chem.Soc. Perkin Trans. II, 1972, Seite 457) werden zusammen mit 16,4g (0,2 Mol) Natriumacetat in 100ml Eisessig 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dann destilliert man das Lösungsmittel im Vakuum ab, versetzt den Rückstand mit 150 ml Wasser und dampft wieder ein. Der Rückstand wird in 150 ml Wasser gelöst und 3x mit je 100 ml Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, dann destilliert man das Lösungsmittel im Vakuum ab. Zurück bleiben 9,3g (68% der Theorie) 2-Hydroxy-4-dimethylamino-pyrimidin in Form farbloser Kristalle mit dem Schmelzpunkt 242°C.
- 10
- 15

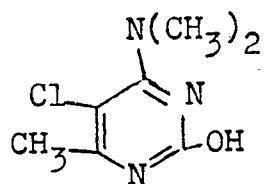
Analog Beispiel a) können die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

Beispiel b:



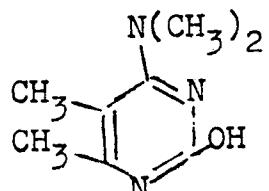
in 88%iger Ausbeute mit dem Schmelzpunkt von 265°C.

Beispiel c:

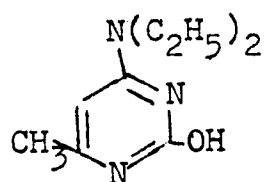


in 51%iger Ausbeute mit dem Schmelzpunkt von 234°C

5 Beispiel d:

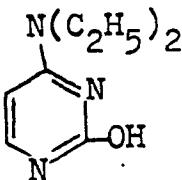


Beispiel e:

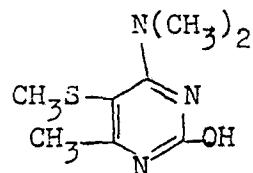


in 89%iger Ausbeute mit einem Schmelzpunkt von 208°C

Beispiel f:

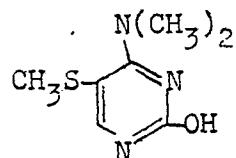


- 20 -

Beispiel g:

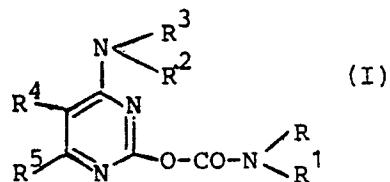
Eine Lösung von 4,7g (0,05 Mol) Dimethyldisulfid in 150 ml Methylenchlorid wird bei -20°C innerhalb von 30 Minuten mit 6,3g (0,05 Mol) Sulfurylchlorid versetzt. Nach 20 Minuten tropft 5 man diese Lösung bei -10°C zu einer Suspension von 17g (0,1 Mol) 2-Hydroxy-4-dimethylamino-6-methyl-pyrimidin-Natriumsalz in 200 ml Methylenchlorid. Das Gemisch wird dann 18 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Anschließend extrahiert man die Lösung mit 200 ml Wasser, trocknet die organische Phase über Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Zurück bleibt 8,8g (45 % der Theorie) 2-Hydroxy-4-dimethylamino-5-methylthio-6-methyl-pyrimidin in Form farbloser Kristalle mit dem Schmelzpunkt 209°C.

Analog Beispiel g kann hergestellt werden:

15 Beispiel h:

Patentansprüche

1. N,N-Dialkyl-O-pyrimidinyl-carbaminsäureester der Formel (I)



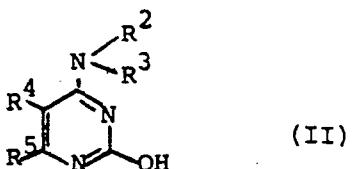
gefunden,

5

worin

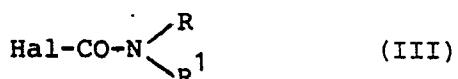
R bis R^3 für gleiches oder verschiedenes Alkyl,
 R^4 für Wasserstoff, Alkyl, Alkylthio oder Halogen
 und
 R^5 für Wasserstoff oder Alkyl stehen.

10 2. Verfahren zur Herstellung der N,N-Dialkyl-O-pyrimidinyl-carbaminsäureester (I), dadurch gekennzeichnet,
 daß man 2-Hydroxy-4-dialkylamino-pyrimidine der Formel (II)



in welcher

15 R^2 bis R^5 die oben angegebene Bedeutung haben,
 a) gegebenenfalls in Form der Alkali- oder Erdalkalischalte oder gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors mit N,N-Dialkyl-carbaminsäurehalogeniden der Formel (III)



20 in welcher

R und R^1 die oben angegebene Bedeutung haben und

Hal für Halogen, vorzugsweise Chlor, steht, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels umsetzt, oder

- 5 b. gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels mit Phosgen umsetzt und anschließend mit einem Amin der allgemeinen Formel (IV)



in welcher
R und R¹ die oben angegebene Bedeutung haben

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

- 10 3. Insektizide Mittel gekennzeichnet durch einen Gehalt an N,N-Dialkyl-O-pyrimidinyl-carbaminsäureestern gemäß Anspruch 1.
4. Verwendung von N,N-Dialkyl-O-pyrimidinyl-carbaminsäureestern gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Insekten.
- 15 5. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten, dadurch gekennzeichnet, daß man N,N-Dialkyl-O-pyrimidinyl-carbaminsäureester gemäß Anspruch 1 auf Insekten und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
- 20 6. Verfahren zur Herstellung insektizider Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß man N,N-Dialkyl-O-pyrimidinyl-carbaminsäureester gemäß Anspruch 1 mit Steckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DLR, ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. <u>87</u> (1977) p.526, 527, 39.530u & SU 551 329 (Kiev Scientific Research Institute of Pharmacology and Toxicology) * 39.530u *</p> <p>—</p>	1,2	<p>C 07 D 239/46 A 01 N 9/22</p> <p>—</p>
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 07 D 239/46
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			<p>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 Patent- familie, übereinstimmendes Dokument</p>
<p><input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	11-10-1978	FRANCOIS	