


 (12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 (21) Anmeldenummer: 78100251.4


 (51) Int. Cl.<sup>2</sup>: 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)

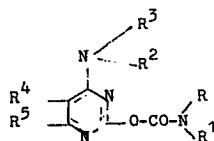
 (72) Erfinder: Maurer, Fritz, Dr.,  
Roeberstrasse 8,  
D-5600 Wuppertal 1 (DE)

 (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



worin

R bis R<sup>3</sup> für gleiches oder verschiedenes Alkyl,  
R<sup>4</sup> für Wasserstoff, Alkyl, Alkylthio oder Halogen und  
R<sup>5</sup> 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 Erdalkalisalze 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

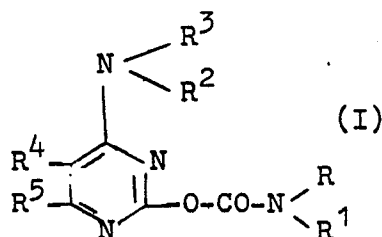
5090 Leverkusen, Bayerwerk  
Rt/AB

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

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

Es ist bereits bekannt, daß N,N-Dimethyl-O-pyrimidinyl-carbaminsäureester, z.B. N,N-Dimethyl-O-(2-isopropyl-6-methyl-pyrimidin(4)yl)- oder -O-(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-O-pyrimidinyl-carbaminsäureester der Formel (I)



- 2 -

gefunden,

worin

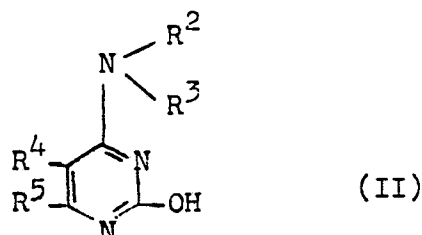
R bis R<sup>3</sup> für gleiches oder verschiedenes Alkyl,

R<sup>4</sup> für Wasserstoff, Alkyl, Alkylthio oder Halogen und

5 R<sup>5</sup> für Wasserstoff oder Alkyl stehen.

Diese neuen Verbindungen zeichnen sich durch insektizide  
Eigenschaften aus.

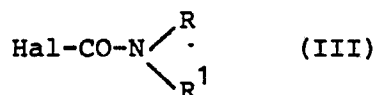
Weiterhin wurde gefunden, daß die N,N-Dialkyl-O-pyrimidinyl-carbamins-ureester (I) erhalten werden, wenn man  
10 2-Hydroxy-4-dialkylamino-pyrimidine der Formel (II)



in welcher

R<sup>2</sup> bis R<sup>5</sup> die oben angegebene Bedeutung haben,

15 a) gegebenenfalls in Form der Alkali- oder Erdalkalisalze oder  
gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors mit N,N-Dialkyl-carbaminsäurehalogeniden der Formel (III)



in welcher

R und R<sup>1</sup> die oben angegebene Bedeutung haben und

20 Hal für Halogen, vorzugsweise Chlor, steht,  
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,  
oder

- 3 -

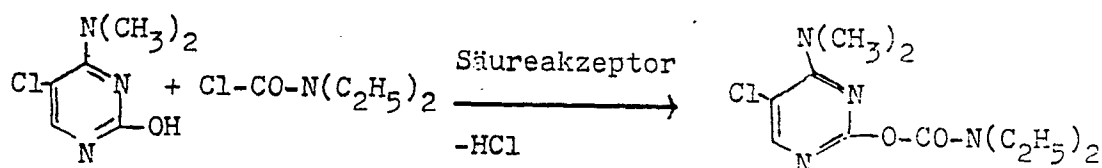
- b) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels mit Phosgen umgesetzt und anschließend mit einem Amin der allgemeinen Formel IV



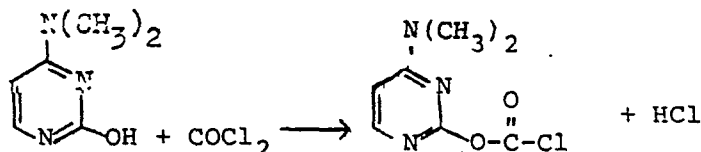
- 5 in welcher  
R und R<sup>1</sup> die oben angegebene Bedeutung haben,  
gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umgesetzt.

- 10 Überraschenderweise besitzen die erfindungsgemäßen N,N-Di-  
alkyl-O-pyrimidinyl-carbaminsäureester eine bessere insek-  
tizide Wirkung als die aus der Literatur vorbekannten Ver-  
bindungen analoger Konstitution und gleicher Wirkungsrichtung.  
Die Stoffe gemäß vorliegender Erfindung stellen somit eine  
echte Bereicherung der Technik dar.

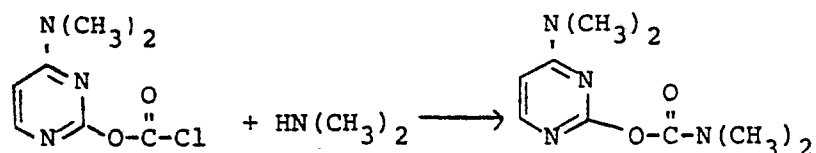
- 15 Verwendet man beispielsweise bei Verfahrensvariante a) 2-  
Hydroxy-4-dimethylamino-5-chlor-pyrimidin und N,N-Diäthyl-  
carbaminsäurechlorid als Ausgangsmaterialien, so kann  
der Reaktionsverlauf durch das folgende Formelschema  
wiedergegeben werden:



- 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 R<sup>3</sup>      für gleiches, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl oder Äthyl,
- R<sup>4</sup>            für Wasserstoff, Chlor, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl bzw. Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen je Alkyl- bzw. Alkylthiorest, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatome und
- 10       R<sup>5</sup>            für Wasserstoff oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2, Kohlenstoffatome.

- 15      Die als Ausgangsstoffe zu verwendenden 2-Hydroxy-4-dialkylamino-pyrimidine(II) können nach literaturbekannten Verfahren hergestellt werden; für den Fall, daß R<sup>4</sup> für Wasserstoff, Alkyl oder Halogen steht, aus den entsprechenden 2-Halogenverbindungen durch Verseifung und für den Fall, daß R<sup>4</sup> für
- 20      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-diäthylamino-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-äthylthio-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-diäthylamino-5-chlor-pyrimidin,  
 2-Hydroxy-4-diäthylamino-5-methyl-pyrimidin,  
 10 2-Hydroxy-4-diäthylamino-5-methylthio-pyrimidin,  
 2-Hydroxy-4-diäthylamino-5-äthylthio-pyrimidin,  
 2-Hydroxy-4-diäthylamino-5,6-dimethyl-pyrimidin,  
 2-Hydroxy-4-diäthylamino-5-methylthio-6-methyl-pyrimidin,  
 2-Hydroxy-4-diäthylamino-5-chlor-6-methyl-pyrimidin.

- 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 N,N-Dimethyl- und N,N-Diäthyl-carbaminsäurechlorid sowie  
 Dimethylamin und Diäthylamin.

- Die Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Ver-  
 bindungen werden bevorzugt unter Mitverwendung geeigneter  
 Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel durchgeführt. Als solche  
 kommen praktisch alle inerten organischen Solventien in  
 25 Frage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische und aromatische,  
 gegebenenfalls chlorierte, Kohlenwasserstoffe, wie Benzol,  
 Toluol, Xylol, Benzin, Methylenchlorid, Chloroform, Tetra-  
 chlorkohlenstoff, Chlorbenzol, oder Äther, z.B. Diäthyl-  
 und Dibutyläther, Dioxan, ferner Ketone, beispielsweise  
 30 Aceton, Methyl-äthyl-, Methyl-isopropyl- und Methyl-isobutyl-  
 keton, außerdem Nitrile, wie Aceto- und Propionitril.

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

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.

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  
15 zusammengegeben und am Rückfluß gekocht. Gegebenenfalls wird vom Ungelöstem abfiltriert und eingeeengt.

Die neuen Verbindungen fallen in kristalliner Form an und werden durch ihren Schmelzpunkt charakterisiert.

20 Wie bereits mehrfach erwähnt, zeichnen sich die erfindungsgemäßen N,N-Dialkyl-O-pyrimidinyl-carbaminsäureester durch eine hervorragende insektizide Wirksamkeit aus.

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen  
25 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  
30 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. *Scutigera 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., *Damalinae*
- 20 spp.
- Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Herpinethrips 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*,  
*Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macro-*
- 30 *siphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*,  
*Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Leca-*  
*nium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata*



lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederæ, Pseudococcus spp.  
Psylla spp..

Aus der Ordnung der Lepidoptera z. B. Pectinophora gossypiella,  
Bupalus piniarius, Cheimantobia brumata, Lithocolletis

- 5   blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis,  
Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp.,  
Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis 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,  
Clysia 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.,

- 20   Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp.,  
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 psyllodes,

- 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., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys  
spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp.,

Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia sop., Pegomya 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, Suspensionen, 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 Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe,
  - 25 wie Chlorbenzole, Chloräthylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Äther und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark
  - 30 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-  
nußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier-  
und/oder schaum erzeugende 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

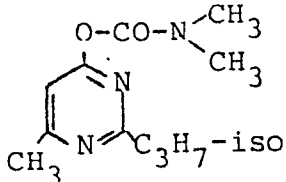
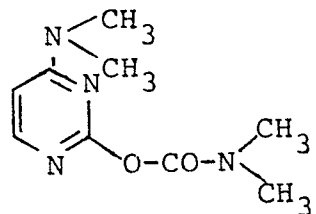
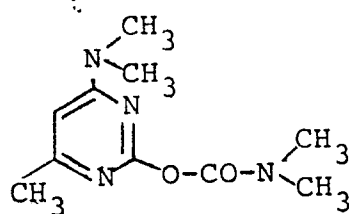
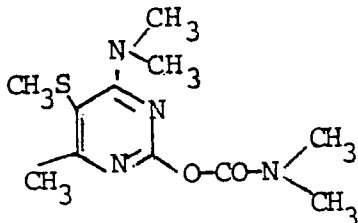
Emulgator : 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoläther

- 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, tropfnaß 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.
- 15

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	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 1 Tag
 <p>(bekannt)</p>	0,1 0,01 0,001	100 50 0
	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 Alkylarylpolglykoläther

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 Konzen-  
10 tration.

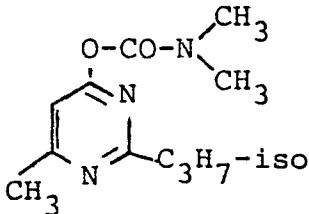
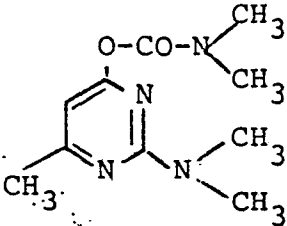
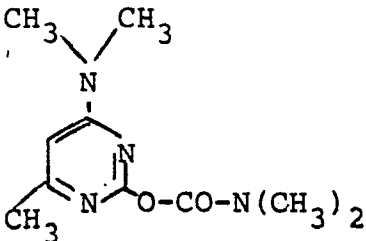
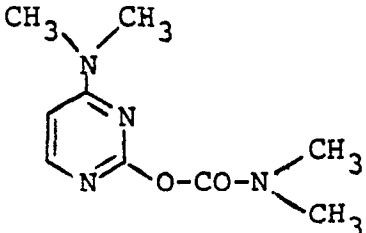
Die Wirkstoffzubereitung wird innig mit dem Boden vermischt. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in  
15 ppm (= mg/l) angegeben wird. Man füllt den behandelten Boden 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  
2 5 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

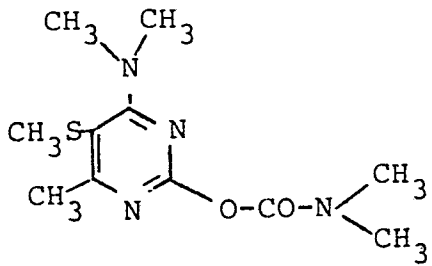
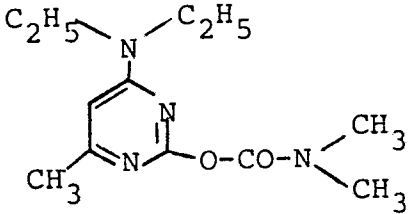
Wirkstoffe	Abtötungsgrad in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 5 ppm
 <p>(bekannt)</p>	0
 <p>(bekannt)</p>	0
	100
	100

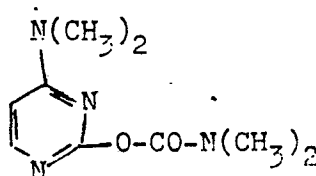


T a b e l l e B (Fortsetzung)

(Wurzelsystemische Wirkung)

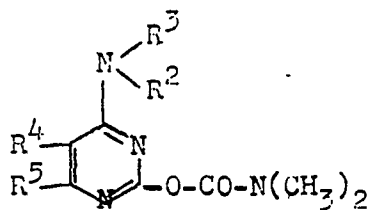
Myzus persicae

Wirkstoff	Abtötungsgrad in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 5 ppm
 <chem>CN(C)c1nc(CS(C)SC2=CN(C(C)=N2)C(=O)OCN(C)C)c3c1</chem>	100
 <chem>CCN(C)C1=NC(CS(C)SC2=CC=C(N2C(=O)OCN(C)C)N=C1)C</chem>	100

HerstellungsbeispieleBeispiel 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 Ugelöstem ab und dampft das Filtrat im Vakuum ein. Zurück bleiben 17,6 g (84% der Theorie) N,N-Dimethyl-O-(4-dimethyl-
- 10 amino-pyrimidin(2)yl)carbaminsäureester in Form hellbrauner Kristalle mit dem Schmelzpunkt 92°C.

Analog dem Beispiel 1 können die folgenden Verbindungen der Formel

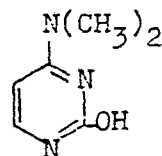


- 15 hergestellt werden:

Bei- spiel Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	Ausbeute (% der Theorie)	Schmelz- punkt (°C)
2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	80	134
3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	43	74
4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	82	66
5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	80	70
6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		
7	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H		

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

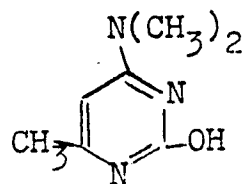
Beispiele:



- 5 15,3g (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.

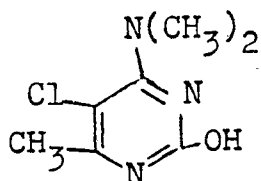
Analog Beispiel a) können die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

Beispiel b:



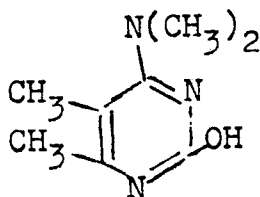
in 88%iger Ausbeute mit dem Schmelzpunkt von  $265^\circ\text{C}$ .

Beispiel c:

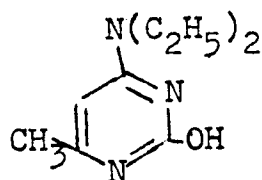


in 51%iger Ausbeute mit dem Schmelzpunkt von  $234^\circ\text{C}$ .

5 Beispiel d:

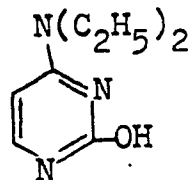


Beispiel e:

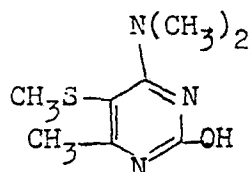


in 89%iger Ausbeute mit einem Schmelzpunkt von  $208^\circ\text{C}$ .

Beispiel f:



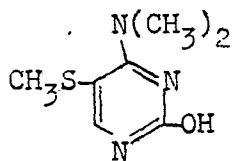
- 20 -

Beispiel g:

Eine Lösung von 4,7g (0,05 Mol) Dimethyldisulfid in 150 ml  
 Methylenchlorid wird bei  $-20^{\circ}\text{C}$  innerhalb von 30 Minuten mit  
 6,8g (0,05 Mol) Sulfurylchlorid versetzt. Nach 20 Minuten tropft  
 5 man diese Lösung bei  $-10^{\circ}\text{C}$  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  
 10 Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab.  
 Zurück bleiben 8,8g (45 % der Theorie) 2-Hydroxy-4-dimethyl-  
 amino-5-methylthio-6-methyl-pyrimidin in Form farbloser Kristalle  
 mit dem Schmelzpunkt  $209^{\circ}\text{C}$ .

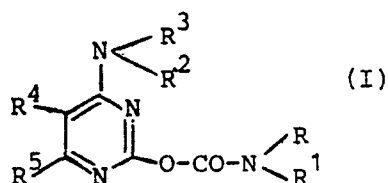
Analog Beispiel g kann hergestellt werden:

15 Beispiel h:



Patentansprüche

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



gefunden,

5

worin

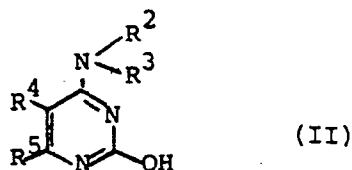
R bis R<sup>3</sup> für gleiches oder verschiedenes Alkyl,

R<sup>4</sup> für Wasserstoff, Alkyl, Alkylthio oder Halogen  
und

R<sup>5</sup> 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)

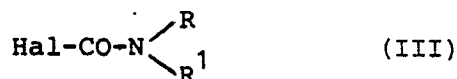


in welcher

15

R<sup>2</sup> bis R<sup>5</sup> die oben angegebene Bedeutung haben,

a) gegebenenfalls in Form der Alkali- oder Erdalkalisalze  
oder gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors  
mit N,N-Dialkyl-carbaminsäurehalogeniden der Formel (III)



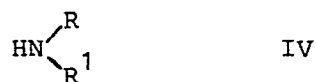
20

in welcher

R und R<sup>1</sup> die oben angegebene Bedeutung haben und

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

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



in welcher  
R und R<sup>1</sup> die oben angegebene Bedeutung haben

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umgesetzt.

- 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 DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	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 *	1,2	C 07 D 239/46 A 01 N 9/22
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 07 D 239/46
			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 Patent- familie, übereinstimmendes Dokument
	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
Den Haag	11-10-1978		FRANCOIS