

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 310 550 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **26.05.93**

(51) Int. Cl.⁵: **C07D 239/42, C07D 239/30,
C07D 239/38, A01N 43/54**

(21) Anmeldenummer: **88810640.8**

(22) Anmeldetag: **20.09.88**

(54) **Schädlingsbekämpfungsmittel.**

(30) Priorität: **28.09.87 CH 3750/87
11.04.88 CH 1333/88**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.04.89 Patentblatt 89/14

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
26.05.93 Patentblatt 93/21

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 013 143
EP-A- 0 135 472
EP-A- 0 172 786
US-A- 3 499 898**

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 5, Nr.
132(C-68)[804], 1981**

(73) Patentinhaber: **CIBA-GEIGY AG
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel(CH)**

(72) Erfinder: **Hubele, Adolf, Dr.
Obere Egg 9
CH-4312 Magden(CH)**

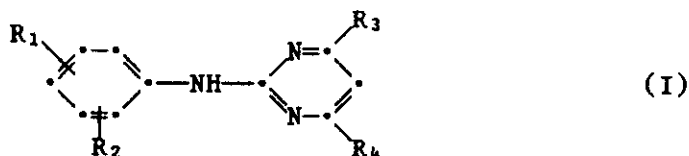
EP 0 310 550 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue 2-Anilino-pyrimidin-Derivate der nachstehenden Formel I. Sie betrifft ferner die Herstellung dieser Substanzen sowie agrochemische Mittel, die als Wirkstoff mindestens eine dieser Verbindungen enthalten. Die Erfindung betrifft ebenso die Herstellung der genannten Mittel sowie die Verwendung der Wirkstoffe oder der Mittel zur Bekämpfung von schädlichen Insekten und pflanzenschädigenden Mikroorganismen, vorzugsweise Pilzen.

Die erfindungsgemässen Verbindungen entsprechen der allgemeinen Formel I



in welcher bedeuten:

R₁ Wasserstoff, Halogen, C₁ - C₃ - Alkyl, Trifluormethyl, C₁ - C₃ - Alkoxy oder C₁ - C₃ - Halogenalkoxy;

R₂ Wasserstoff, Halogen, C₁ - C₃ - Alkyl, Trifluormethyl oder C₁ - C₃ - Alkoxy;

R₃ Wasserstoff, C₁ - C₄ - Alkyl; oder durch Halogen oder Hydroxy substituiertes C₁ - C₄ - Alkyl; Cyclopropyl oder durch Methyl oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes Cyclopropyl;

R₄ C₃ - C₆ - Cycloalkyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes C₃ - C₆ - Cycloalkyl; unter Einschluss ihrer Säureadditionssalze und Metallsalzkomplexe.

Unter Alkyl selbst oder als Bestandteil eines anderen Substituenten, wie Alkoxy oder Halogenalkoxy, sind je nach Anzahl der benannten Kohlenstoffatome beispielsweise zu verstehen Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, sowie ihre Isomeren, wie z.B. Isopropyl, Isobutyl, tert.-Butyl oder sek.-Butyl. Halogen, auch Halogenannt, steht für Fluor, Chlor, Brom oder Jod. Halogenalkoxy bezeichnet über Sauerstoff gebundene einfach bis perhalogenierte Reste, wie z.B. CHCl₂, CH₂F, CCl₃, CH₂Cl, CHF₂, CF₃, CH₂CH₂Br, C₂Cl₅, CH₂Br, CHBrCl usw., vorzugsweise CF₃. Cycloalkyl steht je nach Zahl der genannten Kohlenstoffatome z.B. für Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

N-Pyrimidinylanilinverbindungen sind bereits bekannt. So sind in der publizierten europäischen Patentanmeldung 0 224 339 und der DD-Patentschrift 151 404 Verbindungen, die eine N-2-Pyrimidinylstruktur aufweisen, als wirksam gegen pflanzenschädigende Fungi beschrieben. Die bekannten Verbindungen konnten jedoch bisher die in der Praxis an sie gestellten Forderungen nicht in vollem Masse befriedigen. Ferner sind Nitroanilinpyrimidin-Verbindungen mit fungizider Wirksamkeit in den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 172 786 und EP-A-0 135 472 und solche mit insektizider Wirksamkeit in der japanischen Patentanmeldung 54-141 647 [Vgl. Patent Abstract of Japan, Band 5, Nr. 132 (C. 68) (804) 1981] beschrieben. Weitere Anilinoderivate mit herbizider Wirksamkeit sind in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 013 143 offenbart. Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I unterscheiden sich in charakteristischer Weise von den bekannten Verbindungen durch die Einführung mindestens eines Cycloalkyl-Restes und anderer Substituenten in die Anilinopyrimidin-Struktur, wodurch bei den neuen Verbindungen eine unerwartet hohe fungizide Wirksamkeit und insektizide Wirkung erreicht wird.

Die Verbindungen der Formel I sind bei Raumtemperatur stabile Öle, Harze oder Feststoffe, die sich durch wertvolle mikrobizide Eigenschaften auszeichnen. Sie lassen sich auf dem Agrarsektor oder verwandten Gebieten präventiv und kurativ zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Mikroorganismen einsetzen. Die erfindungsgemässen Wirkstoffe der Formel I zeichnen sich bei niedrigen Anwendungskonzentrationen nicht nur durch hervorragende insektizide und fungizide Wirkung, sondern auch durch besonders gute Pflanzenverträglichkeit aus.

Die Erfindung betrifft sowohl die freien Verbindungen der Formel I als auch deren Additionssalze mit anorganischen und organischen Säuren sowie deren Komplexe mit Metallsalzen.

Erfindungsgemässe Salze sind insbesondere Additionssalze mit unbedenklichen anorganischen oder organischen Säuren, beispielsweise Halogenwasserstoffsäuren, z.B. Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, phosphorige Säure, Salpetersäure, oder organischen Säuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure, Propionsäure, Glycolsäure, Thiocysansäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Benzoilsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure, Salicylsäure, p-Aminosalicylsäure, 2-Phenoxybenzoessäure, 2-

Acetoxybenzoesäure oder 1,2-Naphthalin-disulfonsäure.

Metallsalzkomplexe der Formel I bestehen aus dem zugrundeliegenden organischen Molekül und einem anorganischen oder organischen Metallsalz, z.B. den Halogeniden, Nitraten, Sulfaten, Phosphaten, Acetaten, Trifluoracetaten, Trichloracetaten, Propionaten, Tartraten, Sulfonaten, Salicyclaten, Benzoaten usw. der Elemente der zweiten Hauptgruppe wie Calcium und Magnesium und der dritten und vierten Hauptgruppe wie Aluminium, Zinn oder Blei sowie der ersten bis achten Nebengruppe wie Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink usw. Bevorzugt sind die Nebengruppen-Elemente der 4. Periode. Die Metalle können dabei in den verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen. Die Metallkomplexe können ein- oder mehrkernig auftreten, d.h. sie können ein oder mehrere organische Molekülanteile als

Liganden enthalten.

Eine wichtige Gruppe von Pflanzenfungiziden und Insektiziden sind jene der Formel I, bei denen R₁ und R₂ Wasserstoff bedeuten.

Eine besondere Gruppe stellen folgende Verbindungen der Formel I dar, in denen R₁ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₃-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₃-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkoxy und R₂ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₃-Alkyl, Trifluormethyl oder C₁-C₃-Alkoxy;

R₃ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder durch Halogen substituiertes C₁-C₄-Alkyl; und

R₄ C₃-C₆-Cycloalkyl oder durch Methyl oder Halogen substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl bedeuten.

Folgende Wirkstoffgruppen sind aufgrund ihrer ausgeprägten mikrobiziden, insbesondere pflanzenfungiziden, Aktivität bevorzugt:

Gruppe 1a: Verbindungen der Formel I, worin bedeuten:

R₁ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy oder Halogenmethoxy;

R₂ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Ethoxy;

R₃ Wasserstoff, Methyl, durch Fluor, Chlor, Brom oder Cyano substituiertes Methyl; Ethyl, durch Fluor, Chlor, Brom oder Cyano substituiertes Ethyl; n-Propyl oder sek.-Butyl;

R₄ C₃-C₆-Cycloalkyl oder durch Methyl, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl.

Unter den vorstehend genannten Verbindungen stellen jene eine besonders bevorzugte Gruppe dar, bei denen R₁ = R₂ = Wasserstoff ist (= Gruppe 1aa).

Gruppe 1b: Verbindungen der Formel I, worin bedeuten:

R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy oder Difluormethoxy;

R₃ Wasserstoff, Methyl, durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl oder n-Propyl;

R₄ C₃-C₅-Cycloalkyl oder durch Methyl oder Chlor substituiertes C₃-C₅-Cycloalkyl.

Unter den vorstehend genannten Verbindungen stellen jene eine besonders bevorzugte Gruppe dar, bei denen R₁ = R₂ = Wasserstoff ist (= Gruppe 1bb).

Gruppe 1c: Verbindungen der Formel I, worin bedeuten:

R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Methyl, Methoxy, Ethoxy oder Trifluormethyl;

R₃ Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl;

R₄ Cyclopropyl oder durch Methyl oder Chlor substituiertes Cyclopropyl.

Unter den vorstehend genannten Verbindungen stellen jene eine besonders bevorzugte Gruppe dar, bei denen R₁ = R₂ = Wasserstoff ist (= Gruppe 1cc).

Gruppe 1d: Verbindungen der Formel I, worin bedeuten:

R₁ Wasserstoff;

R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl;

R₄ Cyclopropyl oder durch Methyl substituiertes Cyclopropyl.

Gruppe 2aa: Verbindungen der Formel I, worin bedeuten:

R₁ und R₂ Wasserstoff;

R₃ Wasserstoff, C₁ – C₄ – Alkyl; durch Halogen oder Hydroxy substituiertes C₁ – C₂ – Alkyl; Cyclopropyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes Cyclopropyl;

R₄ C₃ – C₆ – Cycloalkyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes C₃ – C₄ – Cycloalkyl.

Gruppe 2bb: Verbindungen der Formel I, worin bedeuten:

R₁ und R₂ Wasserstoff;

R₃ Wasserstoff, C₁ – C₃ – Alkyl, durch Halogen oder Hydroxy substituiertes C₁ – C₂ – Alkyl; Cyclopropyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes Cyclopropyl;

R₄ C₃ – C₆ – Cycloalkyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes C₃ – C₄ – Cycloalkyl.

Gruppe 2c: Verbindungen der Formel I, worin bedeuten:

R₁ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Difluormethoxy;

R₂ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl oder Methoxy;

R₃ Wasserstoff, C₁ – C₃ – Alkyl; durch Halogen oder Hydroxy substituiertes C₁ – C₂ – Alkyl; Cyclopropyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes Cyclopropyl;

R₄ C₃ – C₆ – Cycloalkyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes C₃ – C₄ – Cycloalkyl.

Unter den vorstehend genannten Verbindungen stellen jene eine besonders bevorzugte Gruppe dar, bei denen R₁ = R₂ = Wasserstoff ist (= Gruppe 2cc).

Gruppe 2d: Verbindungen der Formel I, worin bedeuten:

R₁ und R₂ Wasserstoff;

R₃ C₁ – C₃ – Alkyl, durch Fluor, Chlor, Brom oder Hydroxy substituiertes Methyl; Cyclopropyl, durch Methyl, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Cyclopropyl;

R₄ C₃ – C₄ – Cycloalkyl oder durch Methyl und/oder Fluor, Chlor, Brom bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes C₃ – C₄ – Cycloalkyl.

Unter den besonders bevorzugten Einzelsubstanzen sind z.B. zu nennen:

2 – Phenylamino – 4 – methyl – 6 – cyclopropyl – pyrimidin (Verb. Nr. 1.1)

2 – Phenylamino – 4 – ethyl – 6 – cyclopropyl – pyrimidin (Verb. Nr. 1.6)

2 – Phenylamino – 4 – methyl – 6 – (2 – methylcyclopropyl) – pyrimidin (Verb. Nr. 1.14)

2 – Phenylamino – 4,6 – bis(cyclopropyl)pyrimidin (Verb. Nr. 1.236)

2 – Phenylamino – 4 – hydroxymethyl – 6 – cyclopropyl – pyrimidin (Verb. Nr. 1.48)

2 – Phenylamino – 4 – fluormethyl – 6 – cyclopropyl – pyrimidin (Ver. Nr. 1.59)

2 – Phenylamino – 4 – hydroxymethyl – 6 – (2 – methylcyclopropyl) – pyrimidin (Verb. Nr. 1.13)

2 – Phenylamino – 4 – methyl – 6 – (2 – fluorcyclopropyl) – pyrimidin (Verb. Nr. 1.66)

2 – Phenylamino – 4 – methyl – 6 – (2 – chlorcyclopropyl) – pyrimidin (Verb. Nr. 1.69)

2 – Phenylamino – 4 – methyl – 6 – (2 – difluorcyclopropyl) – pyrimidin (Verb. Nr. 1.84)

2 – Phenylamino – 4 – fluormethyl – 6 – (2 – fluorcyclopropyl) – pyrimidin (Verb. Nr. 1.87)

2 – Phenylamino – 4 – fluormethyl – 6 – (2 – chlorcyclopropyl) – pyrimidin (Verb. Nr. 1.94)

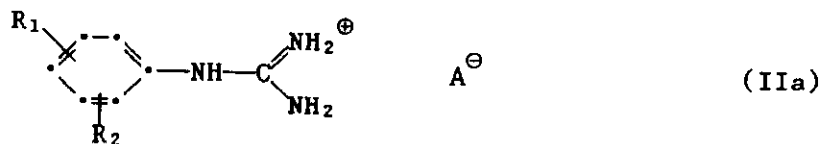
2 – Phenylamino – 4 – fluormethyl – 6 – (2 – methylcyclopropyl) – pyrimidin (Verb. Nr. 1.108)

2 – Phenylamino – 4 – ethyl – 6 – (2 – methylcyclopropyl) – pyrimidin (Verb. Nr. 1.131)

2 – (p – Fluorphenylamino) – 4 – methyl – 6 – cyclopropyl – pyrimidin (Verb. Nr. 1.33).

Die Verbindungen der Formel I lassen sich herstellen, indem man

1. ein Phenylguanidinsalz der Formel IIa



10 oder das zugrundeliegende Guanidin der Formel IIb



mit einem Diketon der Formel III



25 ohne Lösungsmittel oder in einem aprotischen, bevorzugt in einem protischen Lösungsmittel bei Temperaturen von 60 °C bis 160 °C, bevorzugt 60 °C bis 110 °C, umgesetzt oder

2. in einem mehrstufigen Verfahren:

2.1 Harnstoff der Formel IV



35 mit einem Diketon der Formel III



45 in Gegenwart einer Säure in einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen von 20 °C bis 140 °C, bevorzugt 20 °C bis 40 °C, zur Reaktion bringt und zu einer Pyrimidinverbindung der Formel V



cyclisiert und

55 2.2 die OH-Gruppe in der erhaltenen Verbindung der Formel V weiter mit überschüssigem POHal₃ in Gegenwart oder Abwesenheit eines Lösungsmittels bei Temperaturen von 50 °C bis 110 °C, bevorzugt bei der Rückflusstemperatur des POHal₃, gegen Halogen austauscht



wobei Hal in vorstehenden Formeln Halogen, besonders Chlor oder Brom, bedeutet, und
2.3 die erhaltene Verbindung der Formel VI weiter mit einer Anilinverbindung der Formel VII

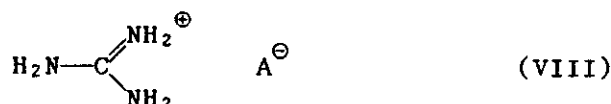


je nach Verfahrensbedingungen entweder

- a) in Gegenwart eines Protonenakzeptors, wie der überschüssigen Anilinverbindung der Formel VII oder einer anorganischen Base, mit oder ohne Lösungsmittel oder
- b) in Gegenwart einer Säure in einem inerten Lösungsmittel bei jeweils Temperaturen von 60 °C bis 120 °C, bevorzugt 80 °C bis 100 °C, umgesetzt oder

3. in einem zwei - stufigen Verfahren:

3.1 ein Guanidinsalz der Formel VIII



mit einem Diketon der Formel III



- a) ohne Lösungsmittel bei Temperaturen von 100 °C bis 160 °C, bevorzugt 120 °C bis 150 °C, oder
- b) in einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen von 30 °C bis 140 °C, bevorzugt 60 °C bis 120 °C,

zu einer Pyrimidinverbindung der Formel IX



cyclisiert und

3.2 die erhaltene Verbindung der Formel IX mit einer Verbindung der Formel X



unter Abspaltung von HY in Gegenwart eines Protonenakzeptors in aprotischen Lösungsmitteln bei Temperaturen von 30 °C bis 140 °C, bevorzugt 60 °C bis 120 °C, umgesetzt, wobei in den Formeln II bis X die Substituenten R₁ bis R₄ die unter Formel I angegebenen Bedeutungen besitzen, A^o ein Säureanion und Y Halogen darstellen, oder aber

4. in einem mehrstufigen Verfahren:

4.1

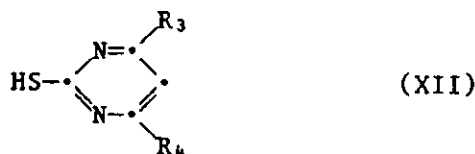
a) Thioharnstoff der Formel XI



mit einem Diketon der Formel III



in Gegenwart einer Säure in einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen von 20 °C bis 140 °C, bevorzugt 20 °C bis 60 °C, zur Reaktion bringt und zu einer Pyrimidinverbindung der Formel



cyclisiert und deren Alkali- oder Erdalkalisalz mit einer Verbindung der Formel XIII

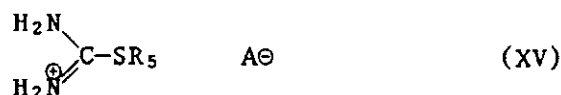
ZR₅ (XIII)

wobei R₅ C₁ - C₈ - Alkyl oder unsubstituiertes oder mit Halogen und/oder C₁ - C₄ Alkyl substituiertes Benzyl und Z Halogen bedeuten, zu einer Pyrimidinverbindung der Formel XIV



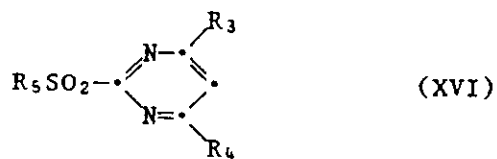
umsetzt, oder

b) ein Isothiuroniumsalz der Formel XV



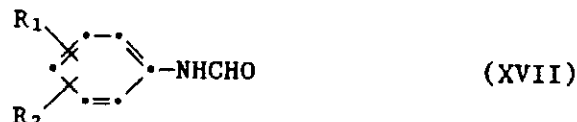
mit einem Diketon der Formel III, bevorzugt in einem protischen Lösungsmittel, bei Temperaturen von 20 °C bis 140 °C, bevorzugt bei 20 °C bis 80 °C, zur Reaktion bringt und ebenfalls zu einer Pyrimidinverbindung der Formel XIV gelangt und

4.2 die erhaltene Verbindung der Formel XIV mit einem Oxydationsmittel, z.B. mit einer Persäure, zu der Pyrimidinverbindung der Formel XVI

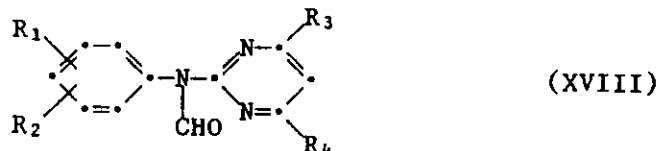


oxydiert und

4.3 die erhaltene Verbindung der Formel XVI mit einem Formylanilin der Formel XVII



in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart einer Base als Protonenakzeptor bei Temperaturen zwischen -30°C bis 120°C zu einer Verbindung der Formel XVIII

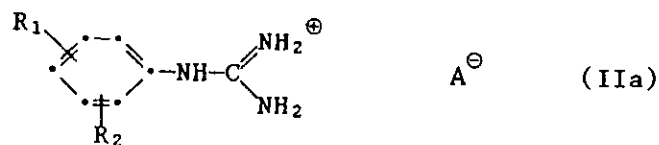


umsetzt und

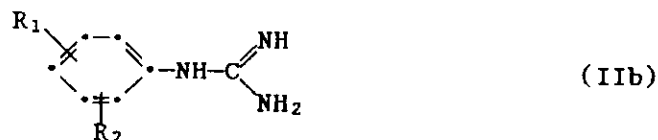
4.4 die erhaltene Verbindung der Formel XVIII einer Hydrolyse in Gegenwart einer Base, z.B. Alkalihydroxid, oder einer Säure, z.B. Halogenwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, in Wasser oder wässrigen Lösungsmittelgemischen, wie wässrigen Alkoholen oder Dimethylformamid, bei Temperaturen von 10°C bis 110°C , bevorzugt 30°C bis 60°C , unterwirft, wobei in den Formeln XI bis XVIII die Substituenten R_1 bis R_4 die unter Formel I angegebenen Bedeutungen besitzen, und $\text{A}^\ominus$ ein Säureanion und Y Halogen darstellen.

Verbindungen der Formel I, in denen R_3 die CH_2OH -Gruppe darstellt, sind in speziellen Verfahren herstellbar, indem man

A1.1 das Guanidinsalz der Formel IIa



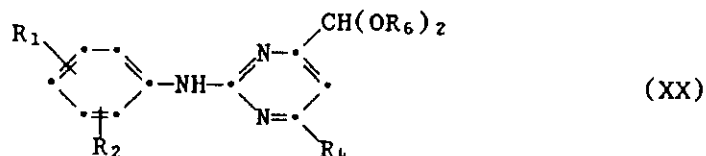
oder das Guanidin der Formel IIb



mit einem Keton der Formel XIX

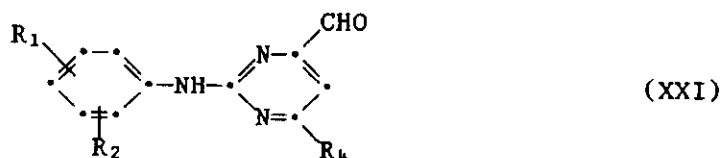


worin R₆ C₁ - C₄ - Alkyl bedeutet, in einem protischen Lösungsmittel oder ohne Lösungsmittel bei Temperaturen von 40°C bis 160°C, bevorzugt 60°C bis 110°C, zu einer Pyrimidinverbindung der Formel XX



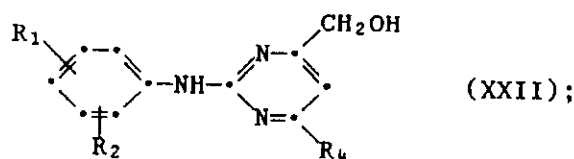
umsetzt und

A1.2 das erhaltene Acetal der Formel XX in Gegenwart einer Säure, z.B. Halogenwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, in Wasser oder wässrigen Lösungsmittelgemischen, z.B. mit Lösungsmitteln wie Alkoholen oder Dimethylformamid, bei Temperaturen von 20 °C bis 100 °C, bevorzugt 30 °C bis 60 °C, zum Pyrimidinaldehyd der Formel XXI



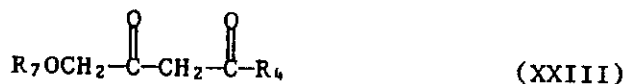
hydrolysiert und

A1.3 die erhaltene Verbindung der Formel XXI mit elementarem Wasserstoff unter Verwendung eines Katalysators hydriert oder mit einem Reduktionsmittel wie Natriumborhydrid zum entsprechenden Alkohol XXII reduziert

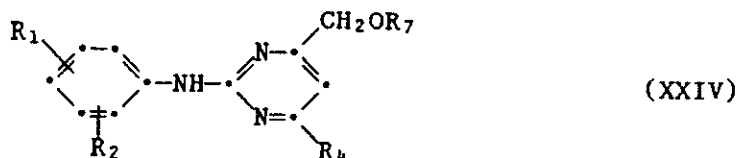


oder

A2.1 das Guanidinsalz der Formel IIa oder das Guanidin der Formel IIb mit einem Diketon der Formel XXIII



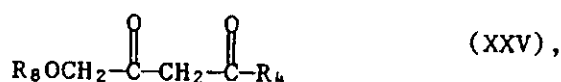
worin R₇ unsubstituiertes oder mit Halogen oder C₁ - C₄ - Alkyl substituiertes Benzyl darstellt, in einem protischen Lösungsmittel oder ohne Lösungsmittel bei Temperaturen von 40 °C bis 160 °C, bevorzugt 60 °C bis 110 °C, zu einer Pyrimidinverbindung der Formel XXIV



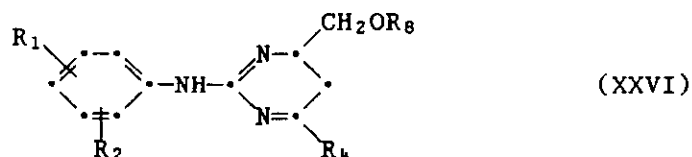
umsetzt und in diesem durch

A2.2 Hydrierung in einem Lösungsmittel, vorzugsweise einem aprotischen Lösungsmittel, z.B. Dioxan oder Tetrahydrofuran, mit einem Katalysator wie Palladium-Kohle, bevorzugt Raney-Nickel, bei Temperaturen von 20°C bis 90°C, bevorzugt 50°C bis 90°C, den Rest CH₂OR₇ in den Rest CH₂OH überführt; oder

A3.1 das Guanidinsalz der Formel IIa oder das Guanidin der Formel IIb mit einem Diketon der Formel XXV



worin R₈ C₁ - C₆ - Alkyl, C₃ - C₆ - Alkenyl oder unsubstituiertes oder mit Halogen oder C₁ - C₄ - Alkyl substituiertes Benzyl darstellt, in einem protischen Lösungsmittel oder ohne Lösungsmittel bei Temperaturen von 40°C bis 160°C, bevorzugt 60°C bis 110°C zu einer Pyrimidinverbindung XXVI

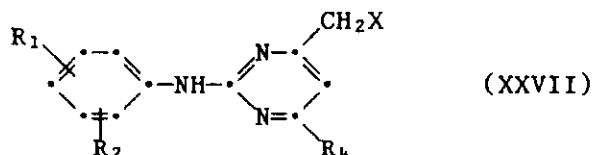


umsetzt und

A3.2 mit der erhaltenen Verbindung der Formel XXVI eine Etherspaltung mit einer Halogenwasserstoffsäure, bevorzugt Bromwasserstoffsäure, oder einer Lewis-Säure wie Aluminiumhalogenid (z.B. AlCl₃) oder Borhalogenid B(Hal)₃ (z.B. BBr₃ oder BCl₃) in aprotischen Lösungsmitteln, z.B. Kohlenwasserstoffen, oder Halogenkohlenwasserstoffen, bei Temperaturen von -80°C bis 30°C, bevorzugt -70°C bis 20°C, durchführt.

Verbindungen der Formel I, in denen R₃ die CH₂Hal-Gruppe darstellt, sind herstellbar, indem man eine Verbindung der Formel XXII mit Phosphorhalogenid oder Thionylhalogenid in Gegenwart von tertiären Basen, z.B. Pyridin oder Triethylamin, in inerten Lösungsmitteln, bei Temperaturen von 0°C bis 110°C, bevorzugt von 0°C bis 80°C, umsetzt.

Verbindungen der Formel I, in denen R₃ die CH₂F-Gruppe bedeutet, lassen sich herstellen, indem man eine Verbindung der Formel XXVII



worin X Chlor oder Brom bedeutet, mit Kaliumfluorid, bevorzugt lyophilisiertem Kaliumfluorid, in Gegenwart von katalytischen Mengen Cäsiumfluorid oder einem Kronenether, z.B. 18-Crown-6-ether, in aprotischen Lösungsmitteln wie Acetonitril, bei Temperaturen von 50°C bis 160°C in einem Druckautoklaven reagieren lässt.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, in denen R₃ die CH₂F-Gruppe darstellt, besteht in der Fluorierung einer Verbindung der Formel XXII mit N,N-Diethylaminoschwefeltri-

fluorid (= DAST) in aprotischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Chloroform, Tetrahydrofuran oder Dioxan, bei Temperaturen von 0 °C bis 100 °C, bevorzugt 10 °C bis 50 °C.

Auch in den vorstehenden Formeln XVIII bis XXVII haben R₁, R₂ und R₄ die für Formel I gegebene Bedeutung.

In den beschriebenen Verfahren kommen bei den Verbindungen der Formeln IIa und VIII für das Säureanion A^o beispielsweise folgende Salzreste in Betracht: Carbonat, Hydrogencarbonat, Nitrat, Halogenid, Sulfat oder Hydrogensulfat.

Im vorstehend beschriebenen Verfahren kommen bei der Verbindung der Formel XV für das Säureanion A^o beispielsweise folgende Salze in Betracht: Halogenid, Sulfat oder Hydrogensulfat.

Unter Halogenid sind jeweils Fluorid, Chlorid, Bromid oder Jodid, bevorzugt Bromid oder Chlorid, zu verstehen.

Als Säuren finden vornehmlich anorganische Säuren, wie z.B. Halogenwasserstoffsäuren, beispielsweise Fluorwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure, sowie Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Salpetersäure Verwendung; jedoch können auch geeignete organische Säuren wie Essigsäure, Toluolsulfonsäure u.a. verwendet werden.

Als Protonenakzeptoren dienen z.B. anorganische oder organische Basen, wie beispielsweise Alkali- oder Erdalkaliverbindungen, z.B. die Hydroxide, Oxide oder Karbonate von Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Strontium und Barium oder auch Hydride wie z.B. Natriumhydrid. Als organische Basen seien beispielsweise tertiäre Amine wie Triethylamin, Triethylendiamin, Pyridin genannt.

In den vorstehend beschriebenen Verfahren können in Anpassung an die jeweiligen Reaktionsbedingungen beispielsweise folgende Lösungsmittel neben den z.T. genannten verwendet werden.

Halogenkohlenwasserstoffe, insbesondere Chlorkohlenwasserstoffe, wie Tetrachlorethylen, Tetrachlorethan, Dichlorpropan, Methylenchlorid, Dichlorbutan, Chloroform, Chlornaphthalin, Tetrachlorkohlenstoff, Trichlorethan, Trichlorethylen, Pentachlorethan, Difluorbenzol, 1,2-Dichlorethan, 1,1-Dichlorethan, 1,2-cis-Dichlorethylen, Chlorbenzol, Fluorbenzol, Brombenzol, Dichlorbenzol, Dibrombenzol, Chlortoluol, Tri-chlortoluol; Ether, wie Ethylpropylether, Methyl-tert.-butylether, n-Butylethylether, Di-n-butylether, Di-isobutylether, Diisomylether, Diisopropylether, Anisol, Cyclohexylmethylether, Diethylether, Ethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Thioanisol, Dichlordiethylether; Nitrokohlenwasserstoffe wie Nitromethan, Nitroethan, Nitrobenzol, Chlornitrobenzol, o-Nitrotoluol; Nitrile wie Acetonitril, Butyronitril, Isobutyronitril, Benzonitril, m-Chlorbenzonitril; aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Heptan, Hexan, Octan, Nonan, Cymol, Benzinfraktionen innerhalb eines Siedepunktintervalles von 70 °C bis 190 °C, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Dekalin, Petrolether, Ligroin, Trimethylpentan, wie 2,3,3-Trimethylpentan; Ester wie Ethylacetat, Acetessigester, Isobutylacetat; Amide, z.B. Formamid, Methylformamid, Dimethylformamid; Ketone, wie Aceton, Methylethylketon; Alkohole, insbesondere niedere aliphatische Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol sowie die Isomeren der Butanole; gegebenenfalls auch Wasser. Auch Gemische der genannten Lösungs- und Verdünnungsmittel kommen in Betracht.

Analoge Synthesemethoden zu den vorstehend beschriebenen Herstellungsverfahren sind in der Literatur publiziert.

Als Hinweise seien genannt:

Verfahren 1: A.Kreutzberger und J.Gillesen, J.Heterocyclic Chem.22, 101 (1985).

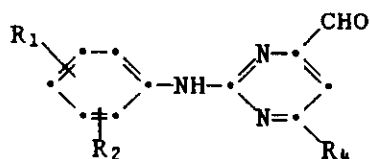
Verfahren 2, Stufe 2.1: O. Stark, Ber.Dtsch.Chem.Ges.42, 699 (1909); J. Hale, J.Am.Chem.Soc.36, 104 (1914); G.M. Kosolapoff, J.Org.Chem.26, 1895 (1961). Stufe 2.2: St. Angerstein, Ber.Dtsch.Chem.Ges.34, 3956 (1901); G.M. Kosolapoff, J.Org.Chem.26, 1895 (1961). Stufe 2.3: M.P.V. Boarland and J.F.W. McOmie, J.Chem.Soc. 1951, 1218; T.Matsukawa und K. Shirakuwa, J.Pharm.Soc.Japan 71, 933 (1951); Chem.Abstr.46, 4549 (1952).

Verfahren 3: A. Combes und C. Combes, Bull.Soc. Chem.(3), 7, 791 (1892); W.J. Hale und F.C. Vibrans, J.Am.Chem.Soc.40, 1046 (1918).

Die beschriebenen Herstellungsverfahren einschliesslich aller Teilschritte sind ein Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

Folgende Verbindungen, die bei der Herstellung der Verbindungen der Formel I als Zwischenprodukte verwendet werden, sind neu und stellen einen Teil der vorliegenden Erfindung dar:

Verbindungen der Formel XXI



(XXI)

worin bedeuten:

R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁ - C₃ - Alkyl, C₁ - C₂ - Halogenalkyl, C₁ - C₃ - Alkoxy oder C₁ - C₃ Halogenalkoxy;

R₄ C₃ - C₆ - Cycloalkyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes C₃ - C₆ - Cycloalkyl.

Ueberraschenderweise wurde nun gefunden, dass Verbindungen der Formel I ein für praktische Bedürfnisse sehr günstiges biozides Spektrum zur Bekämpfung von Insekten und phytopathogenen Mikroorganismen, insbesondere Fungi, aufweisen. Sie besitzen sehr vorteilhafte kurative, präventive und insbesondere systemische Eigenschaften und werden zum Schutz von zahlreichen Kulturpflanzen eingesetzt. Mit den Wirkstoffen der Formel I können an Pflanzen oder Pflanzenteilen (Früchte, Blüten, Laubwerk, Stengel, Knollen, Wurzeln) von unterschiedlichen Nutzkulturen die auftretenden Schädlinge eingedämmt oder vernichtet werden, wobei auch später zuwachsende Pflanzenteile z.B. vor phytopathogenen Mikroorganismen verschont bleiben.

Verbindungen der Formel I sind z.B. gegen die den folgenden Klassen angehörenden phytopathogenen Pilze wirksam: Fungi imperfecti (insbesondere Botrytis, ferner Pyricularia, Helminthosporium, Fusarium, Septoria, Cercospora und Alternaria); Basidiomyceten (z.B. Rhizoctonia, Hemileia, Puccinia). Darüber hinaus wirken sie gegen die Klasse der Ascomyceten (z.B. Venturia und Erysiphe, Podosphaera, Monilinia, Uncinula) und der Oomyceten (z.B. Phytophthora, Pythium, Plasmopara). Die Verbindungen der Formel I können ferner als Beizmittel zur Behandlung von Saatgut (Früchte, Knollen, Körner) und Pflanzenstecklingen zum Schutz vor Pilzinfektionen sowie gegen im Erdboden auftretende phytopathogene Pilze eingesetzt werden. Verbindungen der Formel I sind darüberhinaus gegen Schadinsekten wirksam, z.B. gegen Getreide - Schädlinge, insbesondere Reisschädlinge.

Die Erfindung betrifft auch die Mittel, die als Wirkstoffkomponente Verbindungen der Formel I enthalten, insbesondere pflanzenschützende Mittel, sowie deren Verwendung auf dem Agrarsektor oder verwandten Gebieten.

Darüber hinaus schliesst die vorliegende Erfindung auch die Herstellung dieser Mittel ein, die gekennzeichnet ist durch das innige Vermischen der Aktivsubstanz mit einem oder mehreren hierin beschriebenen Substanzen bzw. Substanzgruppen. Eingeschlossen ist auch ein Verfahren zur Behandlung von Pflanzen, das sich durch Applikation der neuen Verbindungen der Formel I bzw. der neuen Mittel auszeichnet.

Als Zielkulturen für den hierin offenbarten pflanzenschützenden Einsatz gelten im Rahmen dieser Erfindung beispielsweise folgende Pflanzenarten: Getreide (Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Reis, Mais, Sorghum und verwandte Species); Rüben (Zucker- und Futterrüben); Kern-, Stein und Beerenobst (Äpfel, Birnen, Pflaumen, Pfirsiche, Mandeln, Kirschen, Erd-, Him- und Brombeeren); Hülsenfrüchte (Bohnen, Linsen, Erbsen, Soja); Oelkulturen (Raps, Senf, Mohn, Oliven, Sonnenblumen, Kokos, Rizinus, Kakao, Erdnüsse); Gürkengewächse (Kürbis, Gurken, Melonen); Fasergewächse (Baumwolle, Flachs, Hanf, Jute); Citrusfrüchte (Orangen, Zitronen, Pampelmusen, Mandarinen); Gemüsesorten (Spinat, Kopfsalat, Spargel, Kohlrarten, Möhren, Zwiebeln, Tomaten, Kartoffeln, Paprika); Lorbeergewächse (Avocado, Cinna - monium, Kampfer) oder Pflanzen wie Tabak, Nüsse, Kaffee, Zuckerrohr, Tee, Pfeffer, Weinreben, Hopfen, Bananen- und Naturkautschukgewächse sowie Zierpflanzen.

Wirkstoffe der Formel I werden üblicherweise in Form von Zusammensetzungen verwendet und können gleichzeitig oder nacheinander mit weiteren Wirkstoffen auf die zu behandelnde Fläche oder Pflanze gegeben werden. Diese weiteren Wirkstoffe können sowohl Düngemittel, Spurenelemente - Vermittler oder andere das Pflanzenwachstum beeinflussende Präparate sein. Es können dabei auch selektive Herbizide sowie Insektizide, Fungizide, Bakterizide, Nematizide, Molluskizide oder Gemische mehrerer dieser Präparate zusammen mit gegebenenfalls weiteren in der Formulierungstechnik üblichen Trägerstoffen, Tensiden oder anderen applikationsfördernden Zusätzen Verwendung finden.

Geeignete Träger und Zusätze können fest oder flüssig sein und entsprechen den in der Formulierungstechnik zweckdienlichen Stoffen, wie z.B. natürlichen oder regenerierten mineralischen Stoffen, Lösungs-, Dispergier-, Netz-, Haft-, Verdickungs-, Binde- oder Düngemitteln.

Ein bevorzugtes Verfahren zum Aufbringen eines Wirkstoffs der Formel I bzw. eines agrochemischen Mittels, das mindestens einen dieser Wirkstoffe enthält, ist das Aufbringen auf das Blattwerk

(Blattapplikation). Applikationsfrequenz und Aufwandmenge richten sich dabei nach dem Befallsdruck des betreffenden Erregers. Die Wirkstoffe der Formel I können aber auch über den Erdboden durch das Wurzelwerk in die Pflanze gelangen (systemische Wirkung), indem man den Standort der Pflanze mit einer flüssigen Zubereitung trinkt oder die Substanzen in fester Form in den Boden einbringt, z.B. in Form von Granulat (Bodenapplikation). Bei Wasserreiskulturen kann man solche Granulate dem überfluteten Reis – Feld zudosieren. Die Verbindungen der Formel I können aber auch auf Samenkörner aufgebracht werden (Coating), indem man die Körner entweder in einer flüssigen Zubereitung des Wirkstoffs trinkt oder sie mit einer festen Zubereitung beschichtet.

Die Verbindungen der Formel I werden dabei in unveränderter Form oder vorzugsweise zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln eingesetzt. Dafür werden sie zweckmässigerweise z.B. zu Emulsionskonzentraten, streichfähigen Pasten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten, durch Verkapselungen in z.B. polymeren Stoffen in bekannter Weise verarbeitet. Die Anwendungsverfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Bestreichen oder Giessen werden gleich wie die Art der Mittel den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt. Günstige Aufwandmengen liegen im allgemeinen bei 50 g bis 5 kg Aktivsubstanz (AS) je ha, bevorzugt 100 g bis 2 kg AS/ha, insbesondere bei 200 g bis 600 g AS/ha.

Die Formulierungen d.h. die den Wirkstoff der Formel I und gegebenenfalls einen festen oder flüssigen Zusatzstoff enthaltenden Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, wie z.B. mit Lösungsmitteln, festen Trägerstoffen, und gegebenenfalls oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden).

Als Lösungsmittel kommen in Frage: Aromatische Kohlenwasserstoffe, bevorzugt die Fraktionen C₈ bis C₁₂, wie z.B. Xylolgemische oder substituierte Naphthaline, Phthalsäureester wie Dibutyl- oder Diocetylphthalat, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Paraffine, Alkohole und Glykole sowie deren Ether und Ester, wie Ethanol, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonomethyl- oder Ethylether, Ketone wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid, sowie gegebenenfalls epoxidierte Pflanzenöle wie epoxidiertes Kokosnussöl oder Sojaöl; oder Wasser.

Als feste Trägerstoffe, z.B. für Stäubemittel und dispergierbare Pulver, werden in der Regel natürliche Gesteinsmehle verwendet, wie Calcit, Talkum, Kaolin, Montmorillonit oder Attapulgit. Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften können auch hochdisperse Kieselsäure oder hochdisperse saugfähige Polymerisate zugesetzt werden. Als gekörnte, adsorptive Granulatträger kommen poröse Typen wie z.B. Bimsstein, Ziegelbruch, Sepiolit oder Bentonit, als nicht-sorptive Trägermaterialien, z.B. Calcit oder Sand, in Frage. Darüber hinaus kann eine Vielzahl von vorgranulierten Materialien anorganischer Natur wie insbesondere Dolomit oder zerkleinerte Pflanzenrückstände verwendet werden.

Besonders vorteilhafte applikationsfördernde Zuschlagstoffe, die zu einer starken Reduktion der Aufwandmenge führen können, sind ferner natürliche (tierische oder pflanzliche) oder synthetische Phospholipide aus der Reihe der Kepheline und Lecithine, die man beispielsweise aus Sojabohnen gewinnen kann.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach Art des zu formulierenden Wirkstoffs der Formel I nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netz Eigenschaften in Betracht. Unter Tensiden sind auch Tensidgemische zu verstehen.

Geeignete anionische Tenside können sowohl sog. wasserlösliche Seifen, als auch wasserlösliche synthetische oberflächenaktive Verbindungen sein.

Als Seifen seien die Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierten Ammoniumsalze von höheren Fettsäuren (C₁₀ – C₂₂), wie z.B. die Na- oder K-Salze der Ölsäure- oder Stearinsäure, oder von natürlichen Fettsäuregemischen, die z.B. aus Kokosnuss- oder Talgöl gewonnen werden können. Ferner sind auch die Fettsäure-Methyllaurinsalze zu erwähnen.

Häufiger werden jedoch sog. synthetische Tenside verwendet, insbesondere Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, sulfonierte Benzimidazol-derivate oder Alkylsulfonate.

Die Fettalkoholsulfonate oder -sulfate liegen in der Regel als Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze vor und weisen einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen auf, wobei Alkyl auch den Alkylteil von Acylresten einschliesst, z.B. das Na- oder Ca-Salz der Ligninsulfonsäure, des Dodecylschwefelsäureesters oder eines aus natürlichen Fettsäuren hergestellten Fettalkoholsulfatgemisches. Hierher gehören auch die Salze der Schwefelsäureester und Sulfonsäuren von Fettalkohol-Ethylenoxyd-Addukten. Die sulfonierten Benzimidazol-derivate enthalten vorzugsweise 2-Sulfonsäuregruppen und einen Fettsäurerest mit 8 – 22 C-Atomen.

Alkylarylsulfonate sind z.B. die Na-, Ca- oder Triethanolaminsalze der Dodecylbenzolsulfonsäure, der Dibutyl-naphthalinsulfonsäure oder eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensationsproduktes.

Ferner kommen auch entsprechende Phosphate wie z.B. Salze des Phosphorsäureesters eines p-Nonylphenol - (4 - 14) - Ethylenoxyd - Adduktes in Frage.

Als nichtionische Tenside kommen in erster Linie Polyglykoletherderivate von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren und Alkylphenolen in Frage, die 3 bis 30 Glykolethergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im (aliphatischen) Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkylrest der Alkylphenole enthalten können.

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind wasserlösliche 20 bis 250 Äthylenglykoläthergruppen und 10 bis 100 Propylenglykolethergruppen enthaltende Polyethylenoxidaddukte an Polypropylenglykol, Äthylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol - Einheiten 1 bis 5 Äthylenglykoleinheiten.

Als Beispiele nichtionischer Tenside seien Nonylphenolpolyethoxyethanole, Ricinusölpolyglykolether, Polypropylen - Polyethylenoxydaddukte, Tributylphenoxypolyethylenethanol, Polyethylenglykol und Octylphenoxypolyethoxyethanol erwähnt.

Ferner kommen auch Fettsäureester von Polyoxyethylensorbitan wie das Polyoxyethylensorbitan-trioleat in Betracht.

Bei den kationischen Tensiden handelt es sich vor allem um quartäre Ammoniumsalze, welche als N-Substituenten mindestens einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen enthalten und als weitere Substituenten niedrige, gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Benzyl- oder niedrige Hydroxyalkylreste aufweisen. Die Salze liegen vorzugsweise als Halogenide, Methylsulfate oder Ethylsulfate vor, z.B. das Stearyltrimethylammoniumchlorid oder das Benzyl-di(2-chlorethyl)-ammoniumbromid.

Weitere in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside sind dem Fachmann bekannt oder können der einschlägigen Fachliteratur entnommen werden.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 %, insbesondere 0,1 bis 95 %, Wirkstoff der Formel I, 99,9 bis 1 %, insbesondere 99,9 bis 5 %, eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25 %, insbesondere 0,1 bis 25 %, eines Tensides.

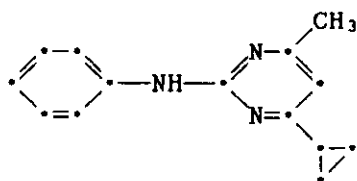
Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel.

Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren, Entschäumer, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe zur Erzielung spezieller Effekte enthalten.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung, ohne dieselbe einzuschränken.

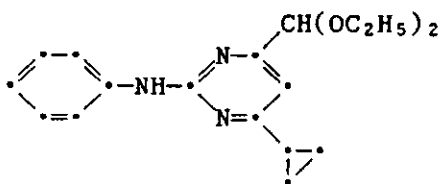
1. Herstellungsbeispiele

Beispiel 1.1 Herstellung von 2-Phenylamino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin

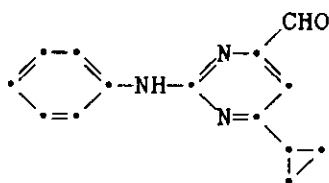


[Verb. Nr. 1.1]

10 g (51 mMol) Phenylguanidin-hydrogencarbonat und 9,7 g (77 mMol) 1-Cyclopropyl-1,3-butandion werden unter Rühren 6 Stunden auf 110 °C erwärmt, wobei die einsetzende Kohlendioxidentwicklung mit fortschreitender Reaktionsdauer nachlässt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die dunkelbraune Emulsion mit 50 ml Diethylether versetzt, zweimal mit je 20 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel verdampft. Das zurückbleibende dunkelbraune Öl (= 13,1 g) wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Diethylether/Toluol: 5/3) gereinigt. Nach Abdampfen des Laufmittelgemisches wird das braune Öl zur Kristallisation gebracht und aus Diethylether/Petrolether bei 30 - 50 °C umkristallisiert. Es werden hellbraune Kristalle erhalten. Schmelzpunkt: 67 - 69 °C; Ausbeute: 8,55 g (38 mMol) (= 74,5 % d. Th.).

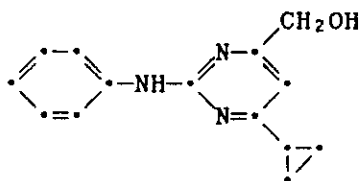
Beispiel 1.2: Herstellung von 2 - Anilino - 4 - formyldiethylacetal - 6 - cyclopropyl - pyrimidin

11,7 g (59,2 mMol) Phenylguanidin - hydrogencarbonat und 13,3 g (62,2 mMol) 1 - Cyclopropyl - 3 -
 formyldiethylacetal - 1,3 - propandion in 40 ml Ethanol werden unter Rühren 5 Stunden unter Rückfluss
 erhitzt, wobei die Kohlendioxidentwicklung mit fortschreitender Reaktionsdauer nachlässt. Nach dem Ab-
 kühlen auf Raumtemperatur wird die dunkelbraune Emulsion mit 80 ml Diethylether versetzt, zweimal mit je
 30 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel verdampft. Das
 zurückbleibende dunkelbraune Öl (17 g) wird säulenchromatographisch über Kieselgel
 (Toluol/Ethylacetat:5/2) gereinigt. Nach dem Abdampfen des Laufmittelgemisches verbleibt ein rotbraunes
 Öl mit dem Brechungsindex n_D^{25} : 1,5815. Ausbeute: 15 g (48 mMol; 81,1 % d.Th.).

Beispiel 1.3 Herstellung von 2 - Anilino - 4 - formyl - 6 - cyclopropyl - pyrimidin

(Verb. Nr. 2.1)

12,3 g (39,3 mMol) 2 - Anilino - 4 - formyldiethylacetal - 6 - cyclopropyl - pyrimidin, 4 g (39,3 mMol)
 konz. Salzsäure und 75 ml Wasser werden unter intensivem Rühren 14 Stunden bei 50 °C erwärmt und
 nach Zugabe von 2 g (19,6 mMol) konz. Salzsäure weitere 24 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach
 dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden zu der beige gefärbten Suspension 50 ml Ethylacetat gegeben
 und mit 7 ml 30 %iger Natronlauge neutral gestellt. Die Ethylacetatlösung wird dann abgetrennt, über
 Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel verdampft. Zur Reinigung wird der bräunlich gefärbte
 Festkörper in Gegenwart von Aktivkohle aus 20 ml Isopropanol umkristallisiert. Die gelblichen Kristalle
 schmelzen bei 112 - 114 °C. Ausbeute 7,9 g (33 mMol; 84 % d.Th.).

Beispiel 1.4: Herstellung von 2 - Anilino - 4 - hydroxymethyl - 6 - cyclopropyl - pyrimidin

(Verb. Nr. 1.48)

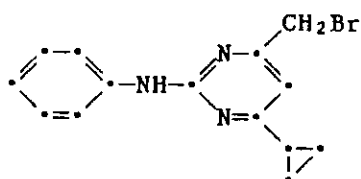
a) Zu 14,1 g (59 mMol) 2 - Anilino - 4 - formyl - 6 - cyclopropyl - pyrimidin in 350 absolutem Methanol
 werden innerhalb von 15 Minuten unter Rühren bei Raumtemperatur 2,3 g (60 mMol) Natriumborhydrid
 portionenweise zugegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch unter Wasserstoffentwicklung auf 28 °C
 erwärmt. Nach 4 Stunden wird durch Zutropfen von 10 ml konz. Salzsäure angesäuert, 120 ml 10 %ige
 Natriumhydrogencarbonatlösung zugetropft und anschliessend mit 250 ml Wasser verdünnt. Der ausge-
 schiedene Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet, in 600 ml Diethylether in der Wärme weitgehend
 gelöst, mit Aktivkohle behandelt und filtriert. Das klare Filtrat wird bis zum Auftreten einer Trübung

eingeeengt, mit Petrolether verdünnt und das hellgelbe Kristallpulver abfiltriert;

Schmp. 123 – 125 °C. Ausbeute: 10,8 g (44,8 mMol; 75,9 % d.Th.).

b) 5,9 g (23 mMol) 2-Anilino-4-methoxymethyl-6-cyclopropyl-pyrimidin, hergestellt aus Phenyl-guanidin und 1-Cyclopropyl-4-methoxy-1,3-butandion, werden in 200 ml Dichlormethan gelöst und auf –68 °C gekühlt. Zu der lachsfarbenen Lösung werden unter intensivem Rühren 6,8 g (27 mMol) Bortribromid innerhalb einer halben Stunde langsam zugetropft, anschliessend das Kältebad entfernt und noch 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von 150 g Eiswasser wird das ausgeschiedene Rohprodukt abfiltriert und aus Methanol unter Verwendung von Aktivkohle umkristallisiert. Die hellgelben Kristalle schmelzen bei 124 – 126 °C. Ausbeute: 4,7 g (19,5 mMol; 84,7 % d.Th.).

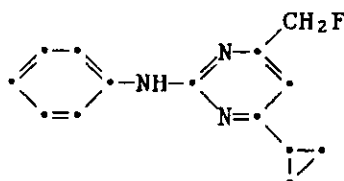
Beispiel 1.5: Herstellung von 2-Phenylamino-4-bromomethyl-6-cyclopropyl-pyrimidin



(Verb. Nr. 1.4)

Zu 12 g (50 mMol) 2-Phenylamino-4-hydroxymethyl-6-cyclopropyl-pyrimidin und 0,4 g (50 mMol) Pyridin in 350 ml Diethylether werden innerhalb einer halben Stunde 15,6 g (75 mMol) Thionylbromid in 50 ml Diethylether unter Rühren zugetropft. Nach 2-stündigem Rühren bei Raumtemperatur werden nochmals 0,4 g (50 mMol) Pyridin zugegeben und 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 200 ml Wasser zugegeben und durch Zutropfen von 140 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung wird der pH-Wert 7 eingestellt. Nach dem Abtrennen wird die Diethyletherphase zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel verdampft. Das zurückbleibende braune Öl wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Toluol/Chloroform/Diethylether/Petrolether (Kp. 50 – 70 °C): 5/3/1/1) gereinigt. Nach dem Abdampfen des Laufmittelgemisches wird das gelbe Öl mit Diethylether/Petrolether (Kp. 50 – 70 °C) verdünnt und in der Kälte zur Kristallisation gebracht. Das gelbe Kristallpulver schmilzt zwischen 77,5 – 79,5 °C. Ausbeute: 9,7 g (32 mMol; 64 % d.Th.).

Beispiel 1.6 Herstellung von 2-Phenylamino-4-fluormethyl-6-cyclopropyl-pyrimidin

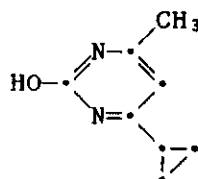


(Verb. Nr. 1.59)

a) 3,9 g (12,8 mMol) 2-Phenylamino-4-bromomethyl-6-cyclopropyl-pyrimidin, 1,5 g (26 mMol) sprühgetrocknetes Kaliumfluorid und 0,3 g (1,13 mMol) 18-Crown-6-ether werden in 50 ml Acetonitril 40 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Danach werden weiter 0,75 g (13 mMol) Kaliumfluorid zugegeben und 22 Stunden erwärmt. Zur Vervollständigung der Reaktion werden nochmals 0,75 g (13 mMol) sprühgetrocknetes Kaliumfluorid und 0,1 g (0,38 mMol) 18-Crown-6-ether hinzugefügt und weitere 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Suspension mit 150 ml Diethylether versetzt, dreimal mit je 20 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel verdampft. Das zurückbleibende braune Öl wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Toluol/Chloroform/Diethylether/Petrolether (Kp. 50 – 70 °C): 5/3/1/1) gereinigt. Nach dem Abdampfen des Laufmittelgemisches wird das gelbe Öl mit 10 ml Petrolether (Kp. 50 – 70 °C) verdünnt und in der Kälte zur Kristallisation gebracht. Die gelben Kristalle schmelzen bei 48 – 52 °C; Ausbeute: 2,1 g (8,6 mMol); 67,5 % d.Th.

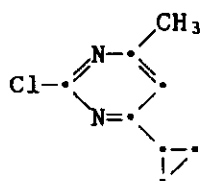
b) Zu einer Suspension von 9,1 g (37,8 mMol) 2-Phenylamino-4-hydroxymethyl-6-cyclopropylpyrimidin in 80 ml Dichlormethan werden unter Rühren innerhalb 1 Stunde 6,1 g (37,8 mMol) Diethylaminoschwefeltrifluorid in 15 ml Dichlormethan langsam zugetropft. Nach der Zugabe von 50 ml Eiswasser werden 50 ml 10 %ige wässrige Natriumhydrogencarbonatlösung zugetropft. Nach beendeter Kohlendioxydentwicklung wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Dichlormethanlösungen werden mit 15 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel verdampft. Das zurückbleibende schwarze Öl wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Toluol/Chloroform/Diethylether/Petrolether (Kp. 50 - 70 °C); 5/3/1/1) gereinigt. Nach dem Abdampfen des Laufmittelgemisches wird das gelbe Öl mit 20 ml Petrolether (Kp. 50 - 70 °C) verdünnt und in der Kälte zur Kristallisation gebracht. Die gelblichen Kristalle schmelzen zwischen 50 - 52 °C. Ausbeute: 4,9 g (20,1 mMol; 53 % d.Th.).

Beispiel 1.7: Herstellung von 2-Hydroxy-4-methyl-6-cyclopropylpyrimidin



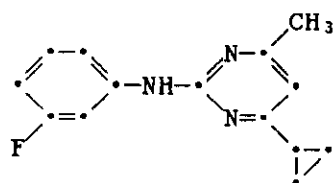
6 g (100 mMol) Harnstoff und 12,6 g (100 mMol) 1-Cyclopropyl-1,3-butanediol werden bei Raumtemperatur in 35 ml Ethanol mit 15 ml konz. Salzsäure versetzt. Nach 10-tägigem Stehen bei Raumtemperatur wird am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von maximal 45 °C eingedunstet. Der Rückstand wird in 20 ml Ethanol gelöst, wobei sich nach kurzer Zeit das Hydrochlorid des Reaktionsproduktes abscheidet. Unter Rühren werden 20 ml Diethylether zugegeben, die ausgeschiedenen weißen Kristalle abfiltriert und mit einem Ethanol-Diethylethergemisch gewaschen und getrocknet. Durch Einengen des Filtrats und Umkristallisieren aus einem Ethanol/Diethylethergemisch:1/2 wird ein weiterer Anteil Hydrochlorid gewonnen. Die weißen Kristalle schmelzen > 230 °C. Ausbeute: Hydrochlorid 12,6 g (67,5 mMol; 67,5 % d.Th.).

Beispiel 1.8: Herstellung von 2-Chlor-4-methyl-6-cyclopropylpyrimidin



(Verb. Nr. 3.1)

52,8 g (0,24 Mol) 2-Hydroxy-4-methyl-6-cyclopropylpyrimidin-hydrochlorid werden unter Rühren bei Raumtemperatur in ein Gemisch von 100 ml (1,1 Mol) Phosphoroxychlorid und 117 g (0,79 Mol) Diethylanilin eingetragen, wobei die Temperatur auf 63 °C ansteigt. Nach 2 stündigem Erhitzen auf 110 °C wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Reaktionsgemisch unter Rühren auf ein Eiswasser-Methylenchloridgemisch ausgetragen. Die organische Phase wird abgetrennt und mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels werden 116,4 g Öl erhalten, das sich aus dem Reaktionsprodukt und Diethylanilin zusammensetzt. Die Abtrennung des Diethylanilins und die Reinigung des rohen Reaktionsproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie über Kieselgel (Hexan/Diethylacetat:3/1). Das nach einigen Tagen kristallisierende farblose Öl hat einen Brechungsindex n_D^{25} : 1.5419; Ausbeute: 35,7 g (0,21 Mol; 87,5 % d.Th.); Schmelzpunkt: 33 - 34 °C.

Beispiel 1.9 Herstellung von 2-(m-Fluorphenylamino)-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin

(Verb. Nr. 1.63)

Eine Lösung von 5,5 g (50 mMol) 3-Fluoranilin und 9,3 g (55 mMol) 2-Chlor-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin in 100 ml Ethanol wird unter Rühren mit 5 ml konz. Salzsäure auf pH 1 gebracht und anschliessend 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die braune Emulsion mit 10 ml 30 %igem Ammoniak alkalisch gestellt, auf 100 ml Eiswasser gegossen und zweimal mit je 150 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit 50 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel verdampft. Die zurückbleibenden gelblichen Kristalle werden durch Umkristallisation aus Diisopropylether/Petrolether (Kp. 50 - 70 °C) gereinigt. Die weissen Kristalle schmelzen bei 87 - 89 °C; Ausbeute 8,3 g (34 mMol; 68 % d.Th.).

Auf diese Art oder nach einer der weiter oben angegebenen Methoden lassen sich folgende Verbindungen der Formel I herstellen.

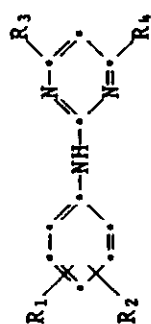
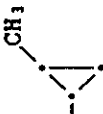
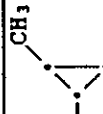
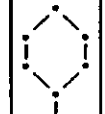
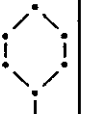


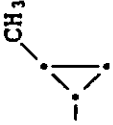
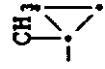
Tabelle 1: Verbindungen der Formel

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.1	H	H	CH ₃		Smp. 67-69°C
1.2	2-Cl	H	CH ₃		
1.3	H	H	H		Smp. 53-56°C
1.4	H	H	-CH ₂ Br		Smp. 77,5-79,5°C
1.5	3-Cl	H	CH ₃		Smp. 104-105°C
1.6	H	H	-C ₂ H ₅		Smp. 42-45°C
1.7	4-Cl	H	-CH ₃		Smp. 86-87°C
1.8	H	H	-CH ₂ Br		
1.9	H	H	-CH ₂ Cl		Smp. 50-52°C

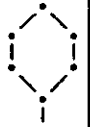
Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.10	4-CH ₃	H	-CH ₃		Smp. 53-56°C
1.11	H	H	-CF ₃		
1.12	H	H	-C ₃ H ₇ -n		Smp. 44-46°C
1.13	H	H	-CH ₂ OH		Smp. 111-113°C
1.14	H	H	-CH ₃		Smp. 73-74°C
1.15	4-OCH ₃	H	CH ₃		Smp. 48-50°C
1.16	H	H	-CH ₂ CH ₂ OH		
1.17	H	H	-CH ₂ Br		
1.18	H	H	-C ₄ H ₉ -n		dunkelbraunes Öl n _D ²⁰ : 1.5992
1.19	H	H	-CH ₂ OH		

Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.20	4-OC ₂ H ₅	H	CH ₃		Smp. 33-36°C
1.21	H	H	H		
1.22	H	H	-CH ₂ Br		
1.23	H	H	-CH ₂ Br		
1.24	H	H	H		
1.25	H	H	-C ₄ H ₉ sek.		Oel n _D ²⁰ : 1.6002
1.26	H	H	-CH ₂ OH		
1.27	4-Br	H	-CH ₃		Smp. 94-95°C
1.28	H	H	-CH ₃		Smp. 97-98°C
1.29	H	H	-CF ₃		

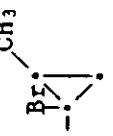
Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.30	H	H	-C ₄ H ₉ tert.		
1.31	H	H	-CH ₃		Smp. 50-52°C
1.32	H	H	-CF ₃		
1.33	4-F	H	-CH ₃		Smp. 89-91°C
1.34	H	H	H		
1.35	H	H	-CH ₂ Cl		Smp. 55-57°C
1.36	H	H	-CF ₃		
1.37	4-OCHF ₂	H	-CH ₃		Oel n _D ²⁵ : 1.5763
1.38	H	H	-C ₂ H ₅		
1.39	H	H	-CHCl ₂		Smp. 56-58°C

Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.40	3-Cl	5-Cl	-CH ₃		
1.41	H	H	-CHCl ₂		
1.42	H	H	-CH ₃		Smp. 63-65°C
1.43	H	H	-CH ₂ OH		
1.44	3-OC ₂ H ₅	4-OC ₂ H ₅	-CH ₃		Oel n _D ²⁵ : 1.5498
1.45	H	H	-CF ₃		Smp. 66-69°C
1.46	4-OCF ₃	H	-CH ₃		
1.47	H	H	-CH ₂ OH		
1.48	H	H	-CH ₂ OH		Smp. 123-125°C
1.49	3-CF ₃	4-Cl	-CH ₃		Smp. 128-130°C

Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.50	H	H	H		
1.51	H	H	H		
1.52	H	H	-CH ₂ CH ₂ OH		
1.53	3-Cl	4-Cl	-CH ₃		Smp. 85-87°C
1.54	H	H	-CH ₃		Smp. 73-74°C
1.55	2-F	H	-CH ₃		
1.56	H	H	-CH ₃		
1.57	H	H	H		

Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.58	H	H	-CH ₃		Smp. 58-61°C
1.59	H	H	-CH ₂ F		Smp. 48-52°C
1.60	3-Cl	4-CH ₃	-CH ₃		
1.61	H	H	H		
1.62	H	H	-CH ₃		
1.63	3-F	H	-CH ₃		Smp. 87-89°C
1.64	H	H	-CH ₃		
1.65	2-CH ₃	3-Cl	-CH ₃		
1.66	H	H	-CH ₃		Smp. 81-84°C
1.67	H	H	-CH ₂ F		Smp. 63-65°C

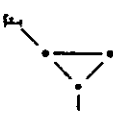
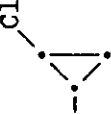
Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.68	2-Cl	5-CH ₃	-CH ₃		
1.69	H	H	-CH ₃		Smp. 67-69°C
1.70	2-Br	H	-CH ₃		
1.71	2-CH ₃	4-Cl	-CH ₃		
1.72	H	H	-CH ₃		Smp. 64-66°C
1.73	2-Cl	6-CH ₃	-CH ₃		
1.74	H	H	-CH ₂ F		Smp. 43-45°C
1.75	H	H	-CH ₂ F		
1.76	3-Br	H	-CH ₃		
1.77	H	H			

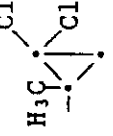
Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.78	H	H	-CH ₃		Smp. 51-53°C
1.79	2-Cl	4-CH ₃	-CH ₃		
1.80	H	H			Oel n _D ²⁰ : 1.6101
1.81	H	H	-CH ₂ F		
1.82	3-Cl	4-F	-CH ₃		
1.83	H	H	-C ₃ H ₇ -1		
1.84	H	H	-CH ₃		Smp. 81-84°C
1.85	H	H	-C ₃ H ₇ -1		

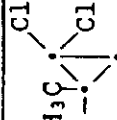
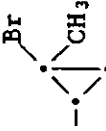
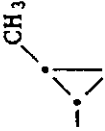
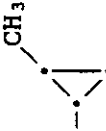
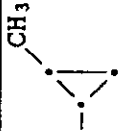
Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.86	4-J	H	-CH ₃		
1.87	H	H	-CH ₂ F		Smp. 63-65°C
1.88	H	H	-C ₄ H ₉ -n		
1.89	2-CH ₃	H	-CH ₃		
1.90	H	H	-C ₃ H ₇ -i		Oel n _D ²⁴ : 1.6074
1.91	H	H	-CH ₃		Smp. 65-68°C
1.92	2-CH ₃	5-Cl	-CH ₃		
1.93	H	H	-CH ₃		
1.94	H	H	-CH ₂ F		Smp. 48-50°C

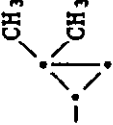
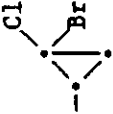
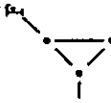
Fortsetzung: Tabelle I

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.95	2-OCH ₃	5-Cl	-CH ₃		
1.96	3-Cl	4-OCH ₃	-CH ₃		
1.97	H	H	-CH ₂ CH ₂ OH		
1.98	H	H	-CH ₃		
1.99	2-Br	4-Br	-CH ₃		
1.100	H	H	-CH ₂ F		Smp. 38-41 °C
1.101	3-CH ₃	H	-CH ₃		
1.102	H	H	-C ₆ H ₉ -n		

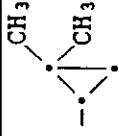
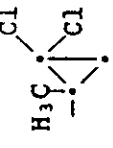
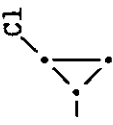
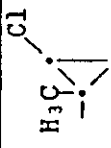
Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.103	3-CH ₃	4-Br	-CH ₃		
1.104	H	H	-C ₃ H ₇ -n		
1.105	H	H	-CH ₃		
1.106	H	H	-CH ₂ CH ₂ OH		
1.107	2-C ₂ H ₅	H	-CH ₃		
1.108	H	H	-CH ₂ F		Smp. 55-57°C
1.109	H	H	H		
1.110	H	H	-C ₃ H ₇ -n		

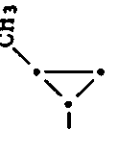
Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.111	3-C ₂ H ₅	H	-CH ₃		
1.112	H	H	-CH ₂ F		
1.113	H	H	-CH ₃		Smp. 83-85°C
1.114	2-Br	5-Br	-CH ₃		
1.115	2-CH ₃	4-Br	-CH ₃		
1.116	H	H	-C ₄ H ₉ -sek.		
1.117	2-CH ₃	5-F	-CH ₃		
1.118	4-C ₂ H ₅	H	-CH ₃		
1.119	H	H	H		

Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.120	H	H	-CH ₃		Smp. 51-54°C
1.121	2-Br	4-CH ₃	-CH ₃		
1.122	H	H	-CH ₂ F		
1.123	H	H	-CF ₃		
1.124	H	H	-CF ₃		
1.125	2-C ₃ H ₇ -i	H	-CH ₃		
1.126	H	H	-CH ₂ F		Smp. 44-47°C
1.127	H	H	-CH ₃		

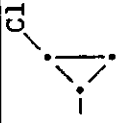
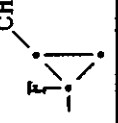
Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.128	H	H			Smp. 54-56°C
1.129	2-Cl	4-Br	-CH ₃		
1.130	H	H	-C ₄ H ₉ -sek.		
1.131	H	H	-C ₂ H ₅		Smp. 57-59°C
1.132	4-C ₃ H ₇ -1	H	-CH ₃		
1.133	2-OCH ₃	5-CH ₃	-CH ₃		
1.134	H	H	-CH ₃		
1.135	H	H	-CH ₂ Cl		
1.136	3-CF ₃	5-CF ₃	-CH ₃		

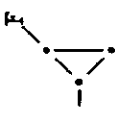
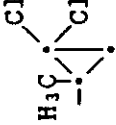
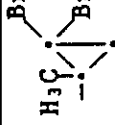
Fortsetzung: Tabelle I

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.137	H	H	-CF ₃		
1.138	H	H	-C ₂ H ₅		
1.139	2-CF ₃	H	-CH ₃		Smp. 56-58°C
1.140	H	H	H		
1.141	H	H	-CH ₃		
1.142	H	H	-CH ₂ Cl		
1.143	2-Cl	3-Cl	-CH ₃		
1.144	H	H	-C ₄ H ₉ -tert.		

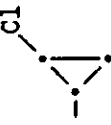
Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.145	H	H	-C ₂ H ₅		Smp. 55-60°C
1.146	2-CF ₃	4-Cl	-CH ₃		
1.147	2-Cl	4-Cl	-CH ₃		
1.148	H	H	-CH ₃		
1.149	H	H	-CH ₂ Cl		
1.150	3-CF ₃	H	-CH ₃		Smp. 81-83°C
1.151	H	H	-C ₄ H ₉ -tert.		
1.152	4-CF ₃	H	-CH ₃		Smp. 60-62°C
1.153	2-Cl	5-CF ₃	-CH ₃		

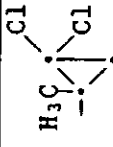
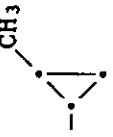
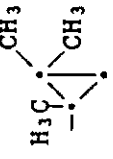
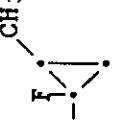
Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.154	H	H	-CH ₂ Cl		Smp. 63-66°C
1.155	H	H	-CH ₃		Smp. 99-109°C
1.156	2-Cl	5-Cl	-CH ₃		
1.157	4-OC ₃ H ₇ -1	H	-CH ₃		
1.158	H	H	-C ₂ H ₅		Smp. 58-61°C
1.159	2-Cl	6-Cl	-CH ₃		
1.160	H	H	-C ₂ H ₅		
1.161	H	H	-CH ₃		

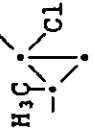
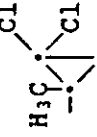
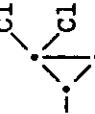
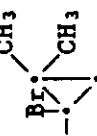
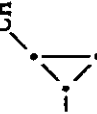
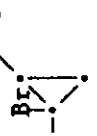
Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.162	H	H	-CH ₂ Cl		Smp. 55-57°C
1.163	2-OCH ₃	H	-CH ₃		
1.164	H	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl		
1.165	H	H	H		
1.166	2-F	3-F	-CH ₃		
1.167	H	H	-C ₂ H ₅		
1.168	H	H	-CH ₃		
1.169	H	H	-CH ₂ Cl		

Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.170	3-OCH ₃	H	-CH ₃		Smp. 47-50°C
1.171	H	H	-CH ₂ Cl		
1.172	2-CH ₃	4-OCH ₃	-CH ₃		
1.173	2-F	4-F	-CH ₃		
1.174	H	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl		
1.175	H	H	-CH ₃		
1.176	H	H	-CH ₂ Cl		
1.177	2-OCHF ₂	H	-CH ₃		

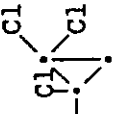
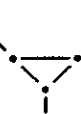
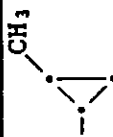
Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.178	H	H	-CH ₂ OH		
1.179	H	H	H		
1.180	2-F	5-F	-CH ₃		Oel
1.181	H	H	-CH ₂ OH		
1.182	H	H	-CH ₃		
1.183	H	H	-CHCl ₂		
1.184	4-OCF ₂ CHF ₂	H	-CH ₃		
1.185	H	H	-CH ₂ Cl		

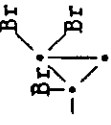
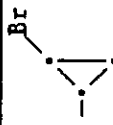
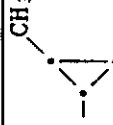
Fortsetzung: Tabelle I

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.186	H	H	H		
1.187	H	H			Oel
1.188	H	H			
1.189	H	H	-CH ₃		
1.190	4-OCF ₂ CHClF	H	-CH ₃		
1.191	H	H	-CH ₂ Cl		
1.192	2-F	6-F	-CH ₃		
1.193	H	H			
1.194	4-OC ₃ H _{7-n}	H	-CH ₃		

Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.195	H	H			
1.196	H	H	-CH ₃		
1.197	H	H			
1.198	4-OCF ₂ CHCl ₂	H	-CH ₃		
1.199	H	H			
1.200	3-F	4-F	-CH ₃		Oel
1.201	H	H	-CClF ₂		Smp. 68-70°C
1.202	3-OC ₂ H ₅	H	-CH ₃		

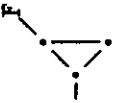
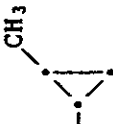
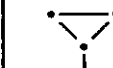
Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.203	H	H	-CH ₃		
1.204	H	H	-CH ₂ Br		
1.205	4-OCF ₂ CFCl ₂	H	-CH ₃		
1.206	2-OCH ₃	5-OCH ₃	-CH ₃		
1.207	H	H	-CH ₂ OH		
1.208	H	H	-CClF ₂		
1.209	H	H	-CH ₂ Br		
1.210	2-OCH ₃	4-OCH ₃	-CH ₃		

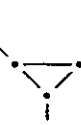
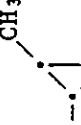
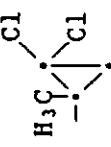
Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.211	H	H			Oel
1.212	H	H			
1.213	H	H			
1.214	H	H			
1.215	H	H			
1.216	3-OCH ₃	5-OCH ₃			
1.217	H	H			
1.218	H	H			Smp. 44-46°C

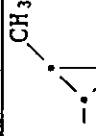
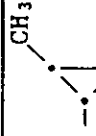
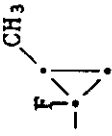
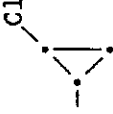
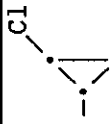
Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.219	2-CH ₃	3-CH ₃	-CH ₃		
1.220	H	H	-CH ₂ OH		
1.221	H	H			
1.222	H	H			
1.223	2-CH ₃	4-CH ₃	-CH ₃		
1.224	H	H	-CH ₂ Br		
1.225	H	H			
1.226	2-CH ₃	5-CH ₃	-CH ₃		

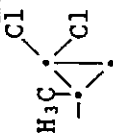
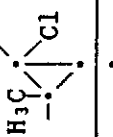
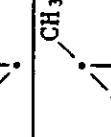
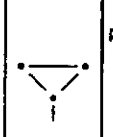
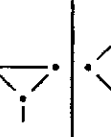
Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.227	H	H	-CH ₂ OH		
1.228	H	H	-CF ₂ CF ₃		Smp. 50-52 °C
1.229	H	H	-CH ₂ OH		
1.230	H	H			
1.231	2-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₃		
1.232	H	H	-CH ₂ Br		
1.233	H	H	-CF ₂ CF ₃		
1.234	H	H			

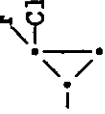
Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.235	H	H			Smp. 58-60°C
1.236	H	H			Smp. 75-77°C
1.237	3-CH ₃	4-CH ₃	-CH ₃		
1.238	H	H	-CH ₂ OH		0el
1.239	H	H	-CH ₂ Br		
1.240	H	H			
1.241	H	H			
1.242	H	H			

Fortsetzung: Tabelle 1

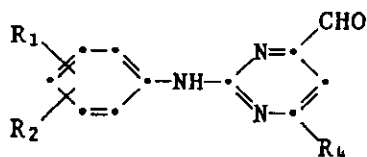
Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.243	H	H	-CH ₂ Br		
1.244	H	H			
1.245	3-CH ₃	5-CH ₃	-CH ₃		
1.246	H	H			Oel n _D ²⁵ : 1,6232
1.247	3-F	4-CH ₃	-CH ₃		
1.248	H	H			
1.249	H	H	-CH ₂ Br		

Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.250	2-OCHF ₂	4-CH ₃	-CH ₃		Smp. 85-87°C
1.251	3-Cl	4-OCHF ₂	-CH ₃		n _D ²⁵ 1.5898
1.252	3-OCH ₃	4-OCH ₃	-CH ₃		Smp. 74-76°C
1.253	H	H	-CH ₃		Smp. 97-99°C

In den folgenden Tabellen 2, 3 und 4 werden beispielhaft Zwischenprodukte vorliegender Erfindung genannt.

Tabelle 2: Verbindungen der Formel



Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₄	Physikalische Konstante
2.1	H	H		Smp. 112-114°C
2.2	H	H		Smp. 123-127°C
2.3	H	H		Smp. 87-90°C
2.4	4-Cl	H		Smp. 128-132°C
2.5	H	H		
2.6	3-F	H		
2.7	4-F	H		

2. Formulierungsbeispiele für flüssige Wirkstoffe der Formel I % = Gewichtsprozent)

2.1. Emulsionskonzentrate			
	a)	b)	c)
Wirkstoff aus der Tabelle 1	25 %	40 %	50 %
Ca - Dodecylbenzolsulfonat	5 %	8 %	6 %
Ricinusöl - polyethylenglykolether (36 Mol Ethylenoxid)	5 %	-	-
Tributylphenoyl - polyethylenglykolether (30 Mol Ethylenoxid)	-	12 %	4 %
Cyclohexanon	-	15 %	20 %
Xylolgemisch	65 %	25 %	20 %

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

2.2. Lösungen				
	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff aus der Tabelle 1	80 %	10 %	5 %	95 %
Ethylenglykol - monomethyl - ether	20 %	-	-	-
Polyethylenglykol MG 400	-	70 %	-	-
N - Methyl - 2 - pyrrolidon	-	20 %	-	-
Epoxydiertes Kokosnussöl	-	-	1 %	5 %
Benzin (Siedegrenzen 160 - 190 ° C)	-	-	94 %	-
(MG = Molekulargewicht)				

Die Lösungen sind zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet.

2.3. Granulate		
	a)	b)
Wirkstoff aus der Tabelle 1	5 %	10 %
Kaolin	94 %	-
Hochdisperse Kieselsäure	1 %	-
Attapulgit	-	90 %

Der Wirkstoff wird in Methylenchlorid gelöst, auf den Träger aufgesprüht und das Lösungsmittel anschliessend im Vakuum abgedampft.

2.4. Stäubemittel		
	a)	b)
Wirkstoff aus der Tabelle 1	2 %	5 %
Hochdisperse Kieselsäure	1 %	5 %
Talkum	97 %	-
Kaolin	-	90 %

Durch inniges Vermischen auf Trägerstoffe mit dem Wirkstoff erhält man gebrauchsfertige Stäubemittel.

Formulierungsbeispiele für feste Wirkstoffe der Formel I (% = Gewichtsprozent)

2.5. Spritzpulver			
	a)	b)	c)
Wirkstoff aus der Tabelle 1	25 %	50 %	75 %
Na - Ligninsulfonat	5 %	5 %	-
Na - Laurylsulfat	3 %	-	5 %
Na - Diisobutyl-naphthalinsulfonat	-	6 %	10 %
Octylphenolpolyethylenglykolether (7 - 8 Mol Ethylenoxid)	-	2 %	-
Hochdisperse Kieselsäure	5 %	10 %	10 %
Kaolin	62 %	27 %	-

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen gut vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

2.6. Emulsions – Konzentrat	
Wirkstoff aus der Tabelle 1	10 %
Octylphenolpolyethylenglykolether (4 – 5 Mol Ethylenoxid)	3 %
Ca – Dodecylbenzolsulfonat	3 %
Ricinusölpolyglykolether (35 Mol Ethylenoxid)	4 %
Cyclohexanon	34 %
Xylolgemisch	50 %

Aus diesem Konzentrat können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

2.7. Stäubemittel		
	a)	b)
Wirkstoff aus der Tabelle 1	5 %	8 %
Talkum	95 %	–
Kaolin	–	92 %

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit dem Träger vermischt auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

2.8. Extruder Granulat	
Wirkstoff aus der Tabelle 1	10 %
N – Ligninsulfonat	2 %
Carboxymethylcellulose	1 %
Kaolin	87 %

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschliessend im Luftstrom getrocknet.

2.9. Umhüllungs – Granulat	
Wirkstoff aus der Tabelle 1	3 %
Polyethylenglykol (MG 200)	3 %
Kaolin	94 %
(MG = Molekulargewicht)	

Der fein gemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyethylenglykol angefeuchtete Kaolin gleichmässig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs – Granulate.

2.10. Suspensions – Konzentrat	
Wirkstoff aus der Tabelle 1	40 %
Ethylenglykol	10 %
Nonylphenolpolyethylenglykolether (15 Mol Ethylenoxid)	6 %
N – Ligninsulfonat	10 %
Carboxymethylcellulose	1 %
37%ige wässrige Formaldehyd – Lösung	0,2 %
Silikonöl in Form einer 75%igen wässrigen Emulsion	0,8 %
Wasser	32 %

Der fein gemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions – Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten

Konzentration hergestellt werden können.

3. Biologische Beispiele

5 Beispiel 3.1: Wirkung gegen *Venturia inaequalis* auf Apfeltrieben Residual – protektive Wirkung

Apfelstecklinge mit 10–20 cm langen Frischtrieben werden mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,006 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach 24 Stunden werden die behandelten Pflanzen mit einer Konidiensuspension des Pilzes infiziert. Die Pflanzen werden dann während 5 Tagen bei
10 90–100 % relativer Luftfeuchtigkeit inkubiert und während 10 weiteren Tagen in einem Gewächshaus bei 20–24 °C aufgestellt. Der Schorfbefall wird 15 Tage nach der Infektion beurteilt.

Verbindungen aus Tabelle 1 zeigen gegen *Venturia* gute Wirksamkeit (Befall: weniger als 20 %). So reduzierten z.B. die Verbindungen Nr. 1.1, 1.6, 1.13, 1.14, 1.59, 1.66, 1.69, 1.84, 1.87, 1.94, 1.108, 1.126, 1.145, 1.158, 1.180, 1.200 und 1.236 den *Venturia*–Befall auf 0 bis 10 %. Unbehandelte aber infizierte
15 Kontrollpflanzen weisen dagegen einen *Venturia*–Befall von 100 % auf.

Beispiel 3.2: Wirkung gegen *Botrytis cinerea* an Apfelfrüchten Residual – protektive Wirkung

Künstlich verletzte Äpfel werden behandelt, indem eine aus Spritzpulver der Wirksubstanz hergestellte
20 Spritzbrühe (0,002 % Aktivsubstanz) auf die Verletzungsstellen aufgefropft wird. Die behandelten Früchte werden anschliessend mit einer Sporensuspension des Pilzes inokuliert und während einer Woche bei hoher Luftfeuchtigkeit und ca. 20 °C inkubiert. Bei der Auswertung werden die angefaulten Verletzungsstellen gezählt und daraus die fungizide Wirkung der Testsubstanz abgeleitet.

Verbindungen aus Tabelle 1 zeigen gegen *Botrytis* gute Wirksamkeit (Befall: weniger als 20 %). So reduzierten z.B. die Verbindungen Nr. 1.1, 1.6, 1.13, 1.14, 1.31, 1.33, 1.35, 1.48, 1.59, 1.66, 1.69, 1.84, 1.87, 1.94, 1.108, 1.126, 1.131, 1.145, 1.158, 1.180 und 1.236 den *Botrytis*–Befall auf 0 bis 10%. Unbehandelte aber infizierte
25 Kontrollpflanzen weisen dagegen einen *Botrytis*–Befall von 100 % auf.

Beispiel 3.3: Wirkung gegen *Erysiphe graminis* auf Gerste

30

a) Residual – protektive Wirkung

Ca. 8 cm hohe Gerstenpflanzen werden mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,006 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach 3–4 Stunden werden die behandelten Pflanzen mit
35 Konidien des Pilzes bestäubt. Die infizierten Gerstenpflanzen werden in einem Gewächshaus bei ca. 22 °C aufgestellt und der Pilzbefall nach 10 Tagen beurteilt.

Verbindungen aus Tabelle 1 zeigen gegen *Erysiphe* gute Wirksamkeit (Befall: weniger als 20 %). So reduzierten z.B. die Verbindungen Nr. 1.1, 1.6, 1.13, 1.14, 1.35, 1.48, 1.59, 1.66, 1.69, 1.84, 1.87, 1.94, 1.108, 1.131, 1.158 und 1.236 den *Erysiphe*–Befall auf 0 bis 10 %. Unbehandelte aber infizierte
40 Kontrollpflanzen weisen dagegen einen *Erysiphe*–Befall von 100 % auf.

Beispiel 3.4: Wirkung gegen *Helminthosporium gramineum*

Weizenkörner werden mit einer Sporensuspension des Pilzes kontaminiert und wieder angetrocknet. Die
45 kontaminierten Körner werden mit einer aus Spritzpulver hergestellten Suspension der Testsubstanz gebeizt (600 ppm Wirkstoff bezogen auf das Gewicht der Samen). Nach zwei Tagen werden die Körner auf geeignete Agarschalen ausgelegt und nach weiteren vier Tagen wird die Entwicklung der Pilzkolonien um die Körner herum beurteilt. Anzahl und Grösse der Pilzkolonien werden zur Beurteilung der Testsubstanz herangezogen. Die Verbindungen der Tabelle verhindern den Pilzbefall weitgehend (0 bis 10 % Pilzbefall).

50

Beispiel 3.5 Wirkung gegen *Colletotrichum lagenarium* auf Gurken

Gurkenpflanzen werden nach 2–wöchiger Anzucht mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffs hergestellten Spritzbrühe (Konzentration 0,002 %) besprüht. Nach 2 Tagen werden die Pflanzen mit einer
55 Sporensuspension ($1,5 \times 10^5$ Sporen/ml) des Pilzes infiziert und für 36 Stunden bei 23 °C und hoher Luftfeuchtigkeit inkubiert. Die Inkubation wird dann bei normaler Luftfeuchtigkeit und ca. 22–23 °C weitergeführt. Der eingetretene Pilzbefall wird 8 Tage nach der Infektion beurteilt. Unbehandelte aber infizierte Kontrollpflanzen weisen einen Pilzbefall von 100 % auf.

Verbindungen aus Tabelle 1 zeigen gute Wirksamkeit und verhindern die Ausbreitung des Krankheitsbefalls. Der Pilzbefall wird auf 20 % oder weniger zurückgedrängt.

Beispiel 3.6. a) Kontakt – Wirkung gegen Nephrotettix cincticeps und Nilaparvata lugens (Nymphen);

Der Test wird an wachsenden Reis – Pflanzen durchgeführt. Dazu werden jeweils 4 Pflanzen (14 – 20 Tage alt) mit einer Höhe von ca. 15 cm in Töpfe (Durchmesser 5,5 cm) eingepflanzt.

Die Pflanzen werden auf einem Drehteller mit 100 ml einer wässrigen Emulsions – Zubereitung enthaltend 400 ppm des jeweiligen Wirkstoffes besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages erfolgt die Besiedlung jeder Pflanze mit je 20 Nymphen der Testtiere im dritten Stadium. Um die Zikaden am Entweichen zu hindern, wird über die besiedelten Pflanzen jeweils ein beidseitig offener Glaszylinder gestülpt und dieser mit einem Gaze – Deckel abgedeckt. Die Nymphen werden bis zum Erreichen des Adultstadiums über 6 Tage an der behandelten Pflanze gehalten. Die Auswertung auf prozentuale Mortalität erfolgt 6 Tage nach der Besiedlung. Der Versuch wird bei etwa 27 °C, 60 % rel. Luftfeuchtigkeit und einer Beleuchtungsperiode von 16 Stunden durchgeführt.

b) Systemische Wirkung gegen Nilaparvata lugens (Wasser)

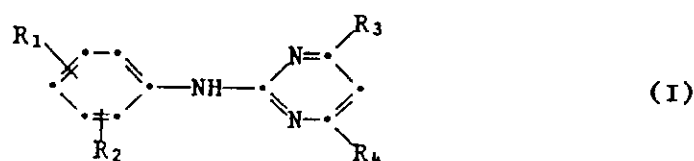
Etwa 10 Tage alte Reispflanzen (ca. 10 cm hoch) werden in einen Plastik – Becher eingestellt, der 150 ml einer wässrigen Emulsions – Zubereitung des zu prüfenden Wirkstoffes in einer Konzentration von 100 ppm enthält und mit einem Löcher aufweisenden Plastikdeckel abgeschlossen ist. Die Wurzel der Reis – pflanze wird durch ein Loch in dem Plastikdeckel in die wässrige Test – Zubereitung geschoben. Dann wird die Reis pflanze mit 20 Nymphen von Nilaparvata lugens im N 2 bis N 3 Stadium besiedelt und mit einem Plastikzylinder abgedeckt. Der Versuch wird bei ca. 26 °C und 60 % relativer Luftfeuchtigkeit mit einer Beleuchtungsperiode von 16 Stunden durchgeführt. Nach fünf Tagen wird auf die Anzahl der abgetöteten Testtiere, im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen, bonitiert. Damit wird festgestellt, ob der über die Wurzel aufgenommene Wirkstoff die Testtiere an den oberen Pflanzenteilen abtötet.

Verbindungen aus Tabelle 1 zeigen sowohl im Test a) wie b) eine stark abtötende Wirkung auf die Reisschädlinge. Die Mortalitätsrate liegt bei 80 % oder mehr. Mit den Verbindungen Nr. 1.1, 1.6, 1.14, 1.59, 1.66, 1.87, 1.94, 1.108 und 1.236 wurde fast vollständige Abtötung (98 – 100 %) erzielt.

Patentansprüche

Patentansprüche für folgende Vertragsstaaten : AT, BE, CH, DE, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE

1. Eine Verbindung der Formel I unter Einschluss ihrer Säureadditionssalze und Metallsalzkomplexe



in welcher bedeuten:

R₁ Wasserstoff, Halogen, C₁ – C₃ – Alkyl, Trifluormethyl, C₁ – C₃ – Alkoxy oder C₁ – C₃ Halogenalkoxy;

R₂ Wasserstoff, Halogen, C₁ – C₃ – Alkyl, Trifluormethyl oder C₁ – C₃ – Alkoxy;

R₃ Wasserstoff, C₁ – C₄ – Alkyl oder durch Halogen oder Hydroxy substituiertes C₁ – C₄ – Alkyl, Cyclo – propyl oder durch Methyl oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes Cyclo – propyl;

R₄ C₃ – C₆ – Cycloalkyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes C₃ – C₆ – Cycloalkyl.

2. Eine Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1, worin R₃ und R₄ die genannte Bedeutung haben und R₁ und R₂ Wasserstoff darstellen.

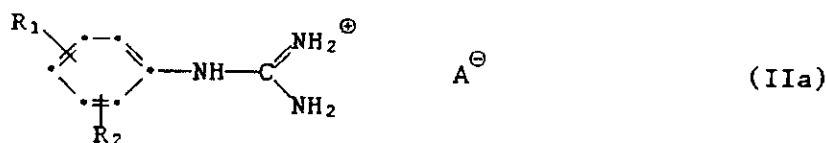
3. Eine Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1, in welcher bedeuten:

R₁ Wasserstoff, Halogen, C₁ – C₃ – Alkyl, Trifluormethyl, C₁ – C₃ – Alkoxy oder C₁ – C₃ Halogenalkoxy;

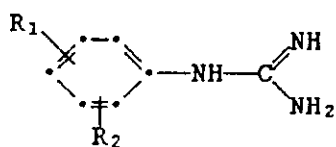
R₂ Wasserstoff, Halogen, C₁ – C₃ – Alkyl, Trifluormethyl oder C₁ – C₃ – Alkoxy;

R₃ Wasserstoff, C₁ – C₄ – Alkyl oder durch Halogen substituiertes C₁ – C₄ – Alkyl;
 R₄ C₃ – C₆ – Cycloalkyl oder durch Methyl oder Halogen substituiertes C₃ – C₆ – Cycloalkyl.

4. Eine Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 3, in welcher bedeuten:
 5 R₁ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy oder Halogenmethoxy;
 R₂ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Ethoxy;
 R₃ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl oder sek.-Butyl; oder durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Methyl;
 10 R₄ C₃ – C₆ – Cycloalkyl oder durch Methyl, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes C₃ – C₆ – Cycloalkyl.
5. Eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1, in welcher bedeuten:
 R₁ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Difluormethoxy;
 R₂ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl oder Methoxy;
 15 R₃ Wasserstoff, C₁ – C₃ – Alkyl, durch Halogen oder Hydroxy substituiertes C₁ – C₂ – Alkyl, Cyclopropyl oder durch Methyl oder Halogen substituiertes Cyclopropyl;
 R₄ C₃ – C₆ – Cycloalkyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes C₃ – C₄ – Cycloalkyl.
- 20 6. Eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1, in welcher bedeuten:
 R₁ und R₂ Wasserstoff;
 R₃ C₁ – C₃ – Alkyl, durch Fluor, Chlor, Brom oder Hydroxy substituiertes Methyl, Cyclopropyl oder durch Methyl, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Cyclopropyl;
 R₄ C₃ – C₄ – Cycloalkyl oder durch Methyl und/oder Fluor, Chlor, Brom bis zu dreifach gleich oder
 25 verschieden substituiertes C₃ – C₄ – Cycloalkyl.
7. Eine Verbindung gemäss Anspruch 3, ausgewählt aus
 2-Phenylamino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin,
 2-Phenylamino-4-ethyl-6-cyclopropyl-pyrimidin,
 30 2-Phenylamino-4-methyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidin und
 2-(p-Fluorphenylamino)-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin.
8. Eine Verbindung gemäss Anspruch 1, ausgewählt aus
 2-Phenylamino-4,6-bis(cyclopropyl)-pyrimidin,
 35 2-Phenylamino-4-hydroxymethyl-6-cyclopropyl-pyrimidin,
 2-Phenylamino-4-fluormethyl-6-cyclopropyl-pyrimidin,
 2-Phenylamino-4-hydroxymethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidin,
 2-Phenylamino-4-methyl-6-(2-fluorcyclopropyl)-pyrimidin,
 2-Phenylamino-4-methyl-6-(2-chlorcyclopropyl)-pyrimidin,
 40 2-Phenylamino-4-methyl-6-(2-difluorcyclopropyl)-pyrimidin,
 2-Phenylamino-4-fluormethyl-6-(2-fluorcyclopropyl)-pyrimidin,
 2-Phenylamino-4-fluormethyl-6-(2-chlorcyclopropyl)-pyrimidin,
 2-Phenylamino-4-fluormethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidin und
 2-Phenylamino-4-ethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidin.
- 45 9. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass man
 1) ein Phenylguanidinsalz der Formel IIa

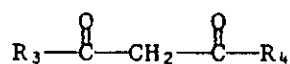


55 oder das zugrundeliegende Guanidin der Formel IIb



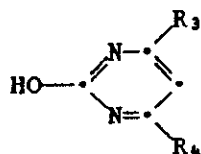
(IIb)

mit einem Diketon der Formel III



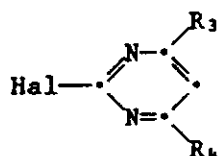
(III)

mit oder ohne Lösungsmittel bei Temperaturen von 60 °C bis 160 °C reagieren lässt, oder
 2) Harnstoff mit einem Diketon der Formel III in Gegenwart einer Säure in einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen von 20 °C bis 140 °C zur Reaktion bringt und danach bei Rückflusstemperatur zu einer Pyrimidinverbindung der Formel V



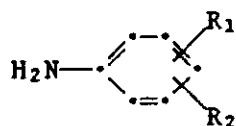
(V)

cyclisiert, die OH-Gruppe in der erhaltenen Verbindung mit überschüssigem POHal₃ in Gegenwart oder Abwesenheit eines Lösungsmittels bei Temperaturen von 50 °C bis 110 °C gegen Halogen austauscht



(VI)

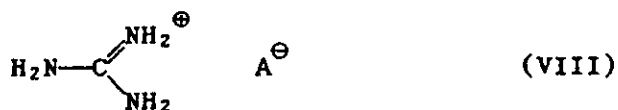
wobei Hal in vorstehenden Formeln Halogen bedeutet, und die erhaltene Verbindung der Formel VI weiter mit einer Anilinverbindung der Formel VII



(VII)

bei 60 °C bis 120 °C je nach Verfahrensbedingungen entweder
 a) in Gegenwart eines Protonenakzeptors mit oder ohne Lösungsmittel oder b) in Gegenwart einer Säure in einem inerten Lösungsmittel umgesetzt; oder

3) ein Guanidinsalz der Formel VIII



mit einem Diketon der Formel III

- a) ohne Lösungsmittel bei Temperaturen von 100 °C bis 160 °C, oder
b) in einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen von 30 °C bis 140 °C zu einer Pyrimidinver-
bindung der Formel IX



cyclisiert, und die erhaltene Verbindung mit einer Verbindung der Formel X



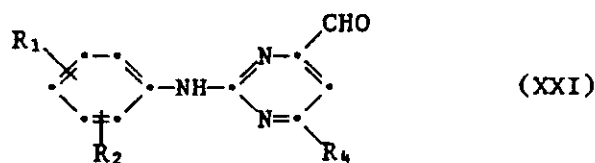
unter Abspaltung von HY in Gegenwart eines Protonenakzeptors in aprotischen Lösungsmitteln bei Temperaturen von 30 °C bis 140 °C umgesetzt, wobei in den Formeln II bis X die Substituenten R₁ bis R₄ die unter Formel I angegebenen Bedeutungen besitzen, A^o ein Säureanion und Y Halogen darstellen.

- 35 10. Mittel zur Bekämpfung oder Verhütung eines Befalls durch schädliche Insekten oder Mikroorganismen,
dadurch gekennzeichnet, dass es als aktive Komponente mindestens eine Verbindung der Formel I
gemäß Anspruch 1 enthält, zusammen mit einem geeigneten Trägermaterial.
- 40 11. Mittel gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es als aktive Komponente mindestens eine
Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 2 enthält.
12. Mittel gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es als aktive Komponente mindestens eine
Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 3 enthält.
- 45 13. Mittel gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es als aktive Komponente mindestens eine
Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 4 enthält.
14. Mittel gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es als aktive Komponente mindestens eine
Verbindung der Formel I gemäß einem der Ansprüche 5 bis 8 enthält.
- 50 15. Verfahren zur Bekämpfung oder Verhütung eines Befalls von Kulturpflanzen durch Schadinsekten oder
phytopathogene Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man als Wirkstoff eine Verbindung
der Formel I gemäß Anspruch 1 auf die Pflanze, auf Pflanzenteile oder ihren Standort appliziert.
- 55 16. Verfahren gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man als Wirkstoff eine Verbindung
gemäß einem der Ansprüche 2 bis 8 appliziert.

17. Verfahren gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass phytopathogene Pilze bekämpft werden.

18. Verfahren zur Herstellung eines agrochemischen Mittels gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1 mit geeigneten festen oder flüssigen Zusatzstoffen und/oder Tensiden innig vermischt.

19. Eine Verbindung der Formel XXI



worin bedeuten:

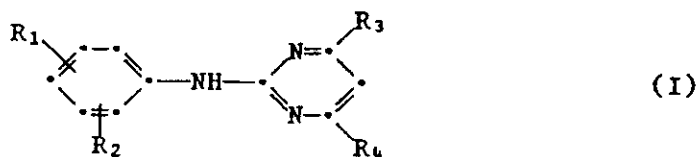
R₁ Wasserstoff, Halogen, C₁ - C₃ - Alkyl, Trifluormethyl, C₁ - C₃ - Alkoxy oder C₁ - C₃ Halogenalkoxy;

R₂ Wasserstoff, Halogen, C₁ - C₃ - Alkyl, Trifluormethyl oder C₁ - C₃ - Alkoxy;

R₄ C₃ - C₆ - Cycloalkyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes C₃ - C₆ - Cycloalkyl.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat : ES

1. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I



in welcher bedeuten:

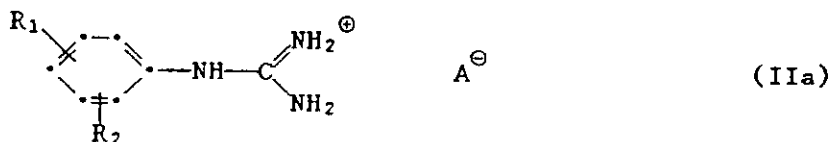
R₁ Wasserstoff, Halogen, C₁ - C₃ - Alkyl, Trifluormethyl, C₁ - C₃ - Alkoxy oder C₁ - C₃ Halogenalkoxy;

R₂ Wasserstoff, Halogen, C₁ - C₃ - Alkyl, Trifluormethyl oder C₁ - C₃ - Alkoxy;

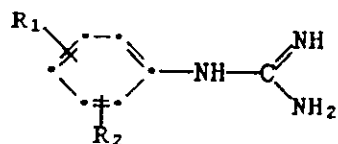
R₃ Wasserstoff, C₁ - C₄ - Alkyl oder durch Halogen oder Hydroxy substituiertes C₁ - C₄ - Alkyl, Cyclopropyl oder durch Methyl oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes Cyclopropyl;

R₄ C₃ - C₆ - Cycloalkyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes C₃ - C₆ - Cycloalkyl, dadurch gekennzeichnet, dass man

1) ein Phenylguanidinsalz der Formel IIa

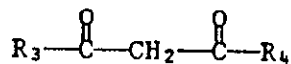


oder das zugrundeliegende Guanidin der Formel IIb



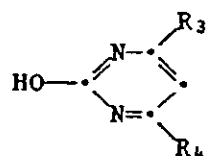
(IIb)

mit einem Diketon der Formel III



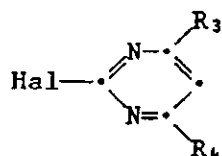
(III)

mit oder ohne Lösungsmittel bei Temperaturen von 60 °C bis 160 °C reagieren lässt, oder
2) Harnstoff mit einem Diketon der Formel III in Gegenwart einer Säure in einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen von 20 °C bis 140 °C zur Reaktion bringt und danach bei Rückflusstemperatur zu einer Pyrimidinverbindung der Formel V



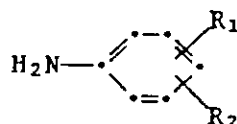
(V)

cyclisiert, die OH-Gruppe in der erhaltenen Verbindung mit überschüssigem POHal₃ in Gegenwart oder Abwesenheit eines Lösungsmittels bei Temperaturen von 50 °C bis 110 °C gegen Halogen austauscht



(VI)

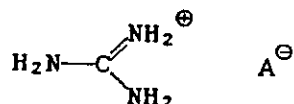
wobei Hal in vorstehenden Formeln Halogen bedeutet, und die erhaltene Verbindung der Formel VI weiter mit einer Anilinverbindung der Formel VII



(VII)

bei 60 °C bis 120 °C je nach Verfahrensbedingungen entweder

a) in Gegenwart eines Protonenakzeptors mit oder ohne Lösungsmittel oder b) in Gegenwart einer Säure in einem inerten Lösungsmittel umgesetzt; oder
3) ein Guanidinsalz der Formel VIII

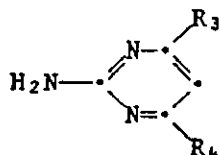


(VIII)

mit einem Diketon der Formel III

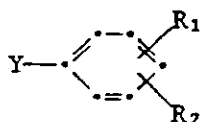
a) ohne Lösungsmittel bei Temperaturen von 100 °C bis 160 °C, oder

b) in einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen von 30 °C bis 140 °C zu einer Pyrimidinver-
bindung der Formel IX



(IX)

cyclisiert, und die erhaltene Verbindung mit einer Verbindung der Formel X



(X)

unter Abspaltung von HY in Gegenwart eines Protonenakzeptors in aprotischen Lösungsmitteln
bei Temperaturen von 30 °C bis 140 °C umgesetzt, wobei in den Formeln II bis X die Substituenten
R₁ bis R₄ die unter Formel I angegebenen Bedeutungen besitzen, A^o ein Säureanion und Y
Halogen darstellen.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen hergestellt werden, worin
R₁ und R₂ Wasserstoff darstellen, und die übrigen Substituenten die genannte Bedeutung haben.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen hergestellt werden, worin
bedeuten:

R₁ Wasserstoff, Halogen, C₁ - C₃ - Alkyl, Trifluormethyl, C₁ - C₃ - Alkoxy oder C₁ - C₃ Halogenalkoxy;

R₂ Wasserstoff, Halogen, C₁ - C₃ - Alkyl, Trifluormethyl oder C₁ - C₃ - Alkoxy;

R₃ Wasserstoff, C₁ - C₄ - Alkyl oder durch Halogen substituiertes C₁ - C₄ - Alkyl;

R₄ C₃ - C₆ - Cycloalkyl oder durch Methyl oder Halogen substituiertes C₃ - C₆ - Cycloalkyl.

4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen hergestellt werden, worin
bedeuten:

R₁ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy oder Halogenme-
thoxy;

R₂ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Ethoxy;

R₃ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl oder sek.-Butyl; oder durch Fluor, Chlor oder Brom
substituiertes Methyl;

R₄ C₃ - C₆ - Cycloalkyl oder durch Methyl, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes C₃ - C₆ - Cycloalkyl.

5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen hergestellt werden, worin
bedeuten:

R₁ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Difluormethoxy;

R₂ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl oder Methoxy;

R₃ Wasserstoff, C₁ - C₃ - Alkyl, durch Halogen oder Hydroxy substituiertes C₁ - C₂ - Alkyl, Cyclopropyl
oder durch Methyl oder Halogen substituiertes Cyclopropyl;

R₄ C₃ - C₆ - Cycloalkyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden
substituiertes C₃ - C₄ - Cycloalkyl.

6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen hergestellt werden, worin
bedeuten:

R₁ und R₂ Wasserstoff;

R₃ C₁ - C₃ - Alkyl, durch Fluor, Chlor, Brom oder Hydroxy substituiertes Methyl, Cyclopropyl oder
durch Methyl, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Cyclopropyl;

R_4 $C_3 - C_4$ - Cycloalkyl oder durch Methyl und/oder Fluor, Chlor, Brom bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes $C_3 - C_4$ - Cycloalkyl.

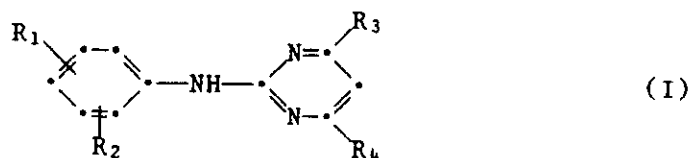
7. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung hergestellt wird, ausgewählt aus

2 - Phenylamino - 4 - methyl - 6 - cyclopropyl - pyrimidin,
2 - Phenylamino - 4 - ethyl - 6 - cyclopropyl - pyrimidin,
2 - Phenylamino - 4 - methyl - 6 - (2 - methylcyclopropyl) - pyrimidin und
2 - (p - Fluorphenylamino) - 4 - methyl - 6 - cyclopropyl - pyrimidin.

8. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung hergestellt wird, ausgewählt aus

2 - Phenylamino - 4,6 - bis(cyclopropyl) - pyrimidin,
2 - Phenylamino - 4 - hydroxymethyl - 6 - cyclopropyl - pyrimidin,
2 - Phenylamino - 4 - fluormethyl - 6 - cyclopropyl - pyrimidin,
2 - Phenylamino - 4 - hydroxymethyl - 6 - (2 - methylcyclopropyl) - pyrimidin,
2 - Phenylamino - 4 - methyl - 6 - (2 - fluorcyclopropyl) - pyrimidin,
2 - Phenylamino - 4 - methyl - 6 - (2 - chlorcyclopropyl) - pyrimidin,
2 - Phenylamino - 4 - methyl - 6 - (2 - difluorcyclopropyl) - pyrimidin,
2 - Phenylamino - 4 - fluormethyl - 6 - (2 - fluorcyclopropyl) - pyrimidin,
2 - Phenylamino - 4 - fluormethyl - 6 - (2 - chlorcyclopropyl) - pyrimidin,
2 - Phenylamino - 4 - fluormethyl - 6 - (2 - methylcyclopropyl) - pyrimidin und
2 - Phenylamino - 4 - ethyl - 6 - (2 - methylcyclopropyl) - pyrimidin.

9. Mittel zur Bekämpfung oder Verhütung eines Befalls durch schädliche Insekten oder Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass es, zusammen mit einem geeigneten Trägermaterial, als aktive Komponente mindestens eine Verbindung der Formel I enthält



in welcher bedeuten:

R_1 Wasserstoff, Halogen, $C_1 - C_3$ - Alkyl, Trifluormethyl, $C_1 - C_3$ - Alkoxy oder $C_1 - C_3$ Halogenalkoxy;

R_2 Wasserstoff, Halogen, $C_1 - C_3$ - Alkyl, Trifluormethyl oder $C_1 - C_3$ - Alkoxy;

R_3 Wasserstoff, $C_1 - C_4$ - Alkyl oder durch Halogen oder Hydroxy substituiertes $C_1 - C_4$ - Alkyl, Cyclopropyl oder durch Methyl oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes Cyclopropyl;

R_4 $C_3 - C_6$ - Cycloalkyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes $C_3 - C_6$ - Cycloalkyl.

10. Mittel gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es als aktive Komponente mindestens eine Verbindung der Formel I enthält, worin R_3 und R_4 die genannte Bedeutung haben und R_1 und R_2 Wasserstoff darstellen.

11. Mittel gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es als aktive Komponente mindestens eine Verbindung der Formel I enthält, in welcher bedeuten:

R_1 Wasserstoff, Halogen, $C_1 - C_3$ - Alkyl, Trifluormethyl, $C_1 - C_3$ - Alkoxy oder $C_1 - C_3$ Halogenalkoxy;

R_2 Wasserstoff, Halogen, $C_1 - C_3$ - Alkyl, Trifluormethyl oder $C_1 - C_3$ - Alkoxy;

R_3 Wasserstoff, $C_1 - C_4$ - Alkyl oder durch Halogen substituiertes $C_1 - C_4$ - Alkyl,

R_4 $C_3 - C_6$ - Cycloalkyl oder durch Methyl oder Halogen substituiertes $C_3 - C_6$ - Cycloalkyl.

12. Mittel gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es als aktive Komponente mindestens eine Verbindung der Formel I enthält, in welcher bedeuten:

R₁ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy oder Halogenmethoxy;

R₂ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Ethoxy;

R₃ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl oder sek.-Butyl; oder durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Methyl;

R₄ C₃ - C₆ - Cycloalkyl oder durch Methyl, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes C₃ - C₆ - Cycloalkyl.

13. Mittel gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es als aktive Komponente mindestens eine Verbindung der Formel I enthält, in welcher bedeuten:

R₁ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Difluormethoxy;

R₂ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl oder Methoxy;

R₃ Wasserstoff, C₁ - C₃ - Alkyl, durch Halogen oder Hydroxy substituiertes C₁ - C₂ - Alkyl, Cyclopropyl oder durch Methyl oder Halogen substituiertes Cyclopropyl;

R₄ C₃ - C₆ - Cycloalkyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes C₃ - C₄ - Cycloalkyl.

14. Mittel gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es als aktive Komponente mindestens eine Verbindung der Formel I enthält, in welcher bedeuten:

R₁ und R₂ Wasserstoff;

R₃ C₁ - C₃ - Alkyl, durch Fluor, Chlor, Brom oder Hydroxy substituiertes Methyl, Cyclopropyl oder durch Methyl, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Cyclopropyl;

R₄ C₃ - C₄ - Cycloalkyl oder durch Methyl und/oder Fluor, Chlor, Brom bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes C₃ - C₄ - Cycloalkyl.

15. Mittel gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es als aktive Komponente mindestens eine Verbindung der Formel I enthält, ausgewählt aus

2-Phenylamino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin,

2-Phenylamino-4-ethyl-6-cyclopropyl-pyrimidin,

2-Phenylamino-4-methyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidin

und

2-(p-Fluorphenylamino)-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin.

16. Mittel gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es als aktive Komponente mindestens eine Verbindung der Formel I enthält, ausgewählt aus

2-Phenylamino-4,6-bis(cyclopropyl)-pyrimidin,

2-Phenylamino-4-hydroxymethyl-6-cyclopropyl-pyrimidin,

2-Phenylamino-4-fluormethyl-6-cyclopropyl-pyrimidin,

2-Phenylamino-4-hydroxymethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidin,

2-Phenylamino-4-methyl-6-(2-fluorcyclopropyl)-pyrimidin,

2-Phenylamino-4-methyl-6-(2-chlorcyclopropyl)-pyrimidin,

2-Phenylamino-4-methyl-6-(2-difluorcyclopropyl)-pyrimidin,

2-Phenylamino-4-fluormethyl-6-(2-fluorcyclopropyl)-pyrimidin,

2-Phenylamino-4-fluormethyl-6-(2-chlorcyclopropyl)-pyrimidin,

2-Phenylamino-4-fluormethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidin und

2-Phenylamino-4-ethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidin.

17. Verfahren zur Bekämpfung oder Verhütung eines Befalls von Kulturpflanzen durch Schadinsekten oder phytopathogene Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man als Wirkstoff eine Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 9 auf die Pflanze, auf Pflanzenteile oder ihren Standort appliziert.

18. Verfahren gemäss Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass man als Wirkstoff eine Verbindung gemäss einem der Ansprüche 10 bis 16 appliziert.

19. Verfahren gemäss Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass phytopathogene Pilze bekämpft werden.

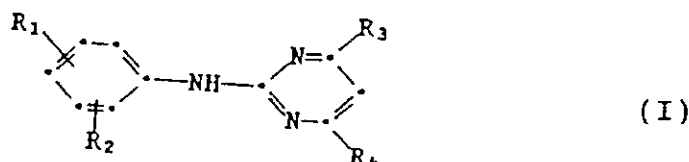
20. Verfahren zur Herstellung eines agrochemischen Mittels gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 9 mit geeigneten festen oder

flüssigen Zusatzstoffen und/oder Tensiden innig vermischt.

Claims

Claims for the following Contracting States : AT, BE, CH, DE, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE

1. A compound of formula I including an acid addition salt or a metal salt complex thereof



in which:

R₁ is hydrogen, halogen, C₁ - C₃alkyl, trifluoromethyl, C₁ - C₃alkoxy or C₁ - C₃haloalkoxy;

R₂ is hydrogen, halogen, C₁ - C₃alkyl, trifluoromethyl or C₁ - C₃alkoxy;

R₃ is hydrogen; C₁ - C₄alkyl; or C₁ - C₄alkyl substituted by halogen or by hydroxy; cyclopropyl; or cyclopropyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents selected from methyl and halogen; and

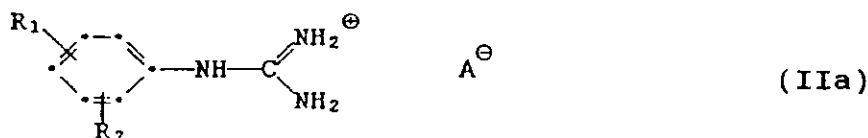
R₄ is C₃ - C₆cycloalkyl or C₃ - C₆cycloalkyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents selected from methyl and halogen.

2. A compound of formula I according to claim 1, in which R₃ and R₄ have the meanings given and R₁ and R₂ are hydrogen.
3. A compound of formula I according to claim 1, in which:
R₁ is hydrogen, halogen, C₁ - C₃alkyl, trifluoromethyl, C₁ - C₃alkoxy or C₁ - C₃haloalkoxy;
R₂ is hydrogen, halogen, C₁ - C₃alkyl, trifluoromethyl or C₁ - C₃alkoxy;
R₃ is hydrogen, C₁ - C₄alkyl or C₁ - C₄alkyl substituted by halogen; and
R₄ is C₃ - C₆cycloalkyl or C₃ - C₆cycloalkyl substituted by methyl or by halogen.
4. A compound of formula I according to claim 3, in which:
R₁ is hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, methyl, ethyl, trifluoromethyl, methoxy, ethoxy or halomethoxy;
R₂ is hydrogen, fluorine, chlorine, methyl, trifluoromethyl, methoxy or ethoxy;
R₃ is hydrogen, methyl, ethyl, n-propyl or sec-butyl, or is methyl substituted by fluorine, chlorine or by bromine; and
R₄ is C₃ - C₆cycloalkyl or C₃ - C₆cycloalkyl substituted by methyl, fluorine, chlorine or by bromine.
5. A compound of formula I according to claim 1, in which:
R₁ is hydrogen, fluorine, chlorine, methyl, trifluoromethyl, methoxy or difluoromethoxy;
R₂ is hydrogen, fluorine, chlorine, methyl, trifluoromethyl or methoxy;
R₃ is hydrogen; C₁ - C₃alkyl; C₁ - C₂alkyl substituted by halogen or by hydroxy; cyclopropyl; or cyclopropyl substituted by methyl or by halogen; and
R₄ is C₃ - C₆cycloalkyl or C₃ - C₄cycloalkyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents selected from methyl and halogen.
6. A compound of formula I according to claim 1, in which:
R₁ and R₂ are hydrogen;
R₃ is C₁ - C₃alkyl; methyl substituted by fluorine, chlorine, bromine or by hydroxy; cyclopropyl; or cyclopropyl substituted by methyl, fluorine, chlorine or by bromine; and
R₄ is C₃ - C₄cycloalkyl or C₃ - C₄cycloalkyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents selected from methyl and fluorine, chlorine and bromine.
7. A compound according to claim 3 selected from
2-phenylamino-4-methyl-6-cyclopropylpyrimidine,

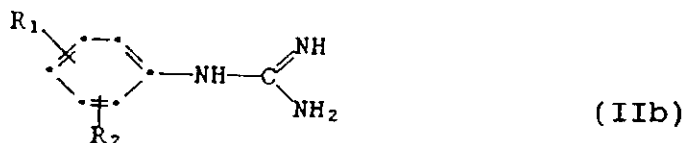
2-phenylamino-4-ethyl-6-cyclopropylpyrimidine,
 2-phenylamino-4-methyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidine, and
 2-(p-fluorophenylamino)-4-methyl-6-cyclopropylpyrimidine.

8. A compound according to claim 1, selected from
 2-phenylamino-4,6-bis(cyclopropyl)pyrimidine,
 2-phenylamino-4-hydroxymethyl-6-cyclopropylpyrimidine,
 2-phenylamino-4-fluoromethyl-6-cyclopropylpyrimidine,
 2-phenylamino-4-hydroxymethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidine,
 2-phenylamino-4-methyl-6-(2-fluorocyclopropyl)-pyrimidine,
 2-phenylamino-4-methyl-6-(2-chlorocyclopropyl)-pyrimidine,
 2-phenylamino-4-methyl-6-(2-difluorocyclopropyl)-pyrimidine,
 2-phenylamino-4-fluoromethyl-6-(2-fluorocyclopropyl)-pyrimidine,
 2-phenylamino-4-fluoromethyl-6-(2-chlorocyclopropyl)-pyrimidine,
 2-phenylamino-4-fluoromethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidine and
 2-phenylamino-4-ethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidine.

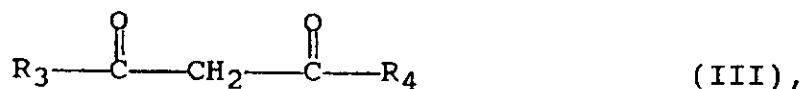
9. A process for the preparation of a compound of formula I, which comprises
 1) reacting a phenylguanidine salt of formula IIa



or the guanidine base of formula IIb



with a diketone of formula III

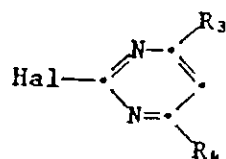


with or without solvents, at temperatures of from 60°C to 160°C; or

2) reacting urea with a diketone of formula III in the presence of an acid in an inert solvent at temperatures of from 20°C to 140°C, and then cyclising at reflux temperature to give a pyrimidine compound of formula V

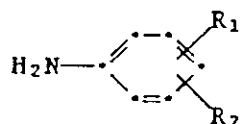


exchanging the OH group in the resulting compound for halogen using excess POHal₃, in the presence or in the absence of a solvent, at temperatures of from 50°C to 110°C, to yield



(VI),

Hal in the above formulae being halogen, and further reacting the resulting compound of formula VI with an aniline compound of formula VII

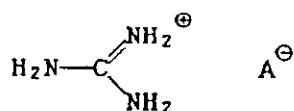


(VII)

at from 60 °C to 120 °C, depending on the reaction conditions either

- a) in the presence of a proton acceptor, with or without solvents, or
- b) in the presence of an acid in an inert solvent; or

3) cyclising a guanidine salt of formula VIII

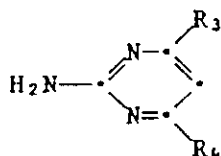


(VIII)

with a diketone of formula III

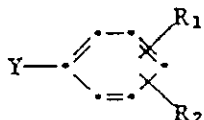
- a) without solvents at temperatures of from 100 °C to 160 °C, or
- b) in an inert solvent at temperatures of from 30 °C to 140 °C,

to give a pyrimidine compound of formula IX



(IX)

and reacting the resulting compound with a compound of formula X



(X)

in the presence of a proton acceptor in aprotic solvents at temperatures of from 30 °C to 140 °C to remove HY, the substituents R1 to R4 in formulae II to X being as defined for formula I, A[⊖] being an acid anion and Y being halogen.

10. A composition for controlling or preventing attack by noxious insects or microorganisms, which comprises as active ingredient at least one compound of formula I according to claim 1, together with a suitable carrier.

11. A composition according to claim 10, which comprises as active ingredient at least one compound of formula I according to claim 2.

12. A composition according to claim 10, which comprises as active ingredient at least one compound of formula I according to claim 3.

13. A composition according to claim 10, which comprises as active ingredient at least one compound of formula I according to claim 4.

14. A composition according to claim 10, which comprises as active ingredient at least one compound of formula I according to any one of claims 5 to 8.

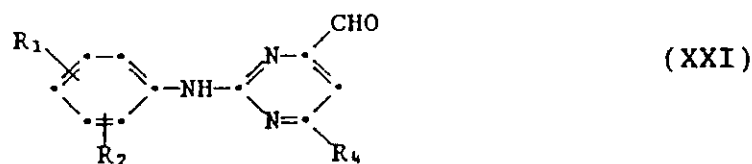
15. A method of controlling or preventing an attack on cultivated plants by noxious insects or phytopathogenic microorganisms, which comprises applying as active ingredient to the plant, to parts of plants or to the locus thereof, a compound of formula I according to claim 1.

16. A method according to claim 15, which comprises applying as active ingredient a compound according to any one of claims 2 to 8.

17. A method according to claim 15, wherein phytopathogenic fungi are controlled.

18. A process for the preparation of an agrochemical composition according to claim 10, which comprises intimately mixing at least one compound of formula I according to claim 1 with suitable solid or liquid adjuvants and/or surfactants.

19. A compound of formula XXI



in which:

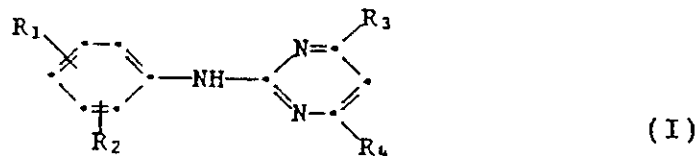
R₁ is hydrogen, halogen, C₁ - C₃ alkyl, trifluoromethyl, C₁ - C₃ alkoxy or C₁ - C₃ haloalkoxy;

R₂ is hydrogen, halogen, C₁ - C₃ alkyl, trifluoromethyl or C₁ - C₃ alkoxy; and

R₄ is C₃ - C₆ cycloalkyl or C₃ - C₆ cycloalkyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents selected from methyl and halogen.

Claims for the following Contracting State : ES

1. A process for the preparation of a compound of formula I



in which:

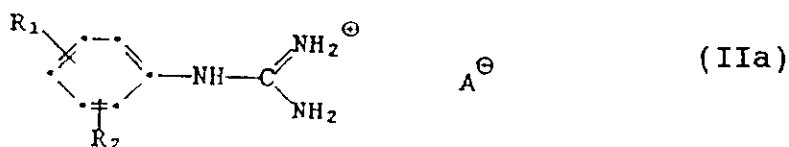
R₁ is hydrogen, halogen, C₁ - C₃ alkyl, trifluoromethyl, C₁ - C₃ alkoxy or C₁ - C₃ haloalkoxy;

R₂ is hydrogen, halogen, C₁ - C₃ alkyl, trifluoromethyl or C₁ - C₃ alkoxy;

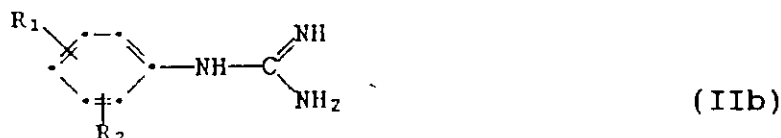
R₃ is hydrogen; C₁ - C₄ alkyl; or C₁ - C₄ alkyl substituted by halogen or by hydroxy; cyclopropyl; or cyclopropyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents selected from methyl and halogen; and

R₄ is C₃ - C₆ cycloalkyl or C₃ - C₆ cycloalkyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents selected from methyl and halogen, which comprises

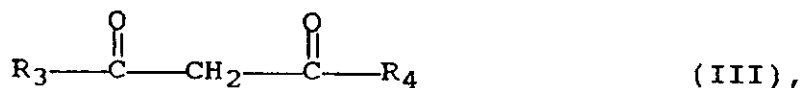
1) reacting a phenylguanidine salt of formula IIa



or the guanidine base of formula IIb



with a diketone of formula III



with or without solvents, at temperatures of from 60 °C to 160 °C; or

2) reacting urea with a diketone of formula III in the presence of an acid in an inert solvent at temperatures of from 20 °C to 140 °C, and then cyclising at reflux temperature to give a pyrimidine compound of formula V



exchanging the OH group in the resulting compound for halogen using excess POHal₃, in the presence or in the absence of a solvent, at temperatures of from 50 °C to 110 °C, to yield



Hal in the above formulae being halogen, and further reacting the resulting compound of formula VI with an aniline compound of formula VII



at from 60 °C to 120 °C, depending on the reaction conditions either

a) in the presence of a proton acceptor, with or without solvents, or

- b) in the presence of an acid in an inert solvent; or
 3) cyclising a guanidine salt of formula VIII



10 with a diketone of formula III

- a) without solvents at temperatures of from 100 °C to 160 °C, or
 b) in an inert solvent at temperatures of from 30 °C to 140 °C,
 to give a pyrimidine compound of formula IX



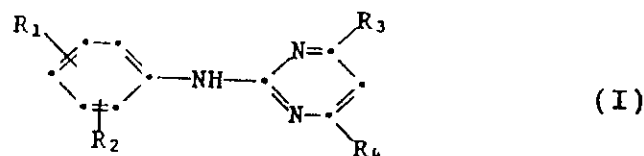
and reacting the resulting compound with a compound of formula X



in the presence of a proton acceptor in aprotic solvents at temperatures of from 30 °C to 140 °C to remove HY, the substituents R₁ to R₄ in formulae II to X being as defined for formula I, A[⊖] being an acid anion and Y being halogen.

- 35 2. A process according to claim 1, which comprises preparing a compound in which R₁ and R₂ are hydrogen and the other substituents are as defined.
3. A process according to claim 1, which comprises preparing a compound in which:
 R₁ is hydrogen, halogen, C₁ - C₃alkyl, trifluoromethyl, C₁ - C₃alkoxy or C₁ - C₃haloalkoxy;
 40 R₂ is hydrogen, halogen, C₁ - C₃alkyl, trifluoromethyl or C₁ - C₃alkoxy;
 R₃ is hydrogen, C₁ - C₄alkyl or C₁ - C₄alkyl substituted by halogen; and
 R₄ is C₃ - C₆cycloalkyl or C₃ - C₆cycloalkyl substituted by methyl or by halogen.
4. A process according to claim 1, which comprises preparing a compound in which:
 45 R₁ is hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, methyl, ethyl, trifluoromethyl, methoxy, ethoxy or halomethoxy;
 R₂ is hydrogen, fluorine, chlorine, methyl, trifluoromethyl, methoxy or ethoxy;
 R₃ is hydrogen, methyl, ethyl, n-propyl or sec-butyl, or is methyl substituted by fluorine, chlorine or by bromine; and
 50 R₄ is C₃ - C₆cycloalkyl or C₃ - C₆cycloalkyl substituted by methyl, fluorine, chlorine or by bromine.
5. A process according to claim 1, which comprises preparing a compound in which:
 R₁ is hydrogen, fluorine, chlorine, methyl, trifluoromethyl, methoxy or difluoromethoxy;
 R₂ is hydrogen, fluorine, chlorine, methyl, trifluoromethyl or methoxy;
 55 R₃ is hydrogen; C₁ - C₃alkyl; C₁ - C₂alkyl substituted by halogen or by hydroxy; cyclopropyl; or cyclopropyl substituted by methyl or by halogen; and
 R₄ is C₃ - C₆cycloalkyl or C₃ - C₄cycloalkyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents selected from methyl and halogen.

6. A process according to claim 1, which comprises preparing a compound in which:
 R_1 and R_2 are hydrogen;
 R_3 is $C_1 - C_3$ alkyl; methyl substituted by fluorine, chlorine, bromine or by hydroxy; cyclopropyl; or cyclopropyl substituted by methyl, fluorine, chlorine or by bromine; and
 R_4 is $C_3 - C_4$ cycloalkyl or $C_3 - C_4$ cycloalkyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents selected from methyl and fluorine, chlorine and bromine.
7. A process according to claim 1, which comprises preparing a compound selected from
 2-phenylamino-4-methyl-6-cyclopropylpyrimidine,
 2-phenylamino-4-ethyl-6-cyclopropylpyrimidine,
 2-phenylamino-4-methyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidine, and
 2-(p-fluorophenylamino)-4-methyl-6-cyclopropylpyrimidine.
8. A process according to claim 1, which comprises preparing a compound selected from
 2-phenylamino-4,6-bis(cyclopropyl)pyrimidine,
 2-phenylamino-4-hydroxymethyl-6-cyclopropylpyrimidine,
 2-phenylamino-4-fluoromethyl-6-cyclopropylpyrimidine,
 2-phenylamino-4-hydroxymethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidine,
 2-phenylamino-4-methyl-6-(2-fluorocyclopropyl)-pyrimidine,
 2-phenylamino-4-methyl-6-(2-chlorocyclopropyl)-pyrimidine,
 2-phenylamino-4-methyl-6-(2-difluorocyclopropyl)-pyrimidine,
 2-phenylamino-4-fluoromethyl-6-(2-fluorocyclopropyl)-pyrimidine,
 2-phenylamino-4-fluoromethyl-6-(2-chlorocyclopropyl)-pyrimidine,
 2-phenylamino-4-fluoromethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidine and
 2-phenylamino-4-ethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidine.
9. A composition for controlling or preventing attack by noxious insects or microorganisms, which comprises as active ingredient, together with a suitable carrier, at least one compound of formula I



in which:

- R_1 is hydrogen, halogen, $C_1 - C_3$ alkyl, trifluoromethyl, $C_1 - C_3$ alkoxy or $C_1 - C_3$ haloalkoxy;
 R_2 is hydrogen, halogen, $C_1 - C_3$ alkyl, trifluoromethyl or $C_1 - C_3$ alkoxy;
 R_3 is hydrogen; $C_1 - C_4$ alkyl; or $C_1 - C_4$ alkyl substituted by halogen or by hydroxy; cyclopropyl; or cyclopropyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents selected from methyl and halogen; and
 R_4 is $C_3 - C_6$ cycloalkyl or $C_3 - C_6$ cycloalkyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents selected from methyl and halogen.

10. A composition according to claim 9, which comprises as active ingredient at least one compound of formula I in which R_3 and R_4 have the meanings given and R_1 and R_2 are hydrogen.
11. A composition according to claim 9, which comprises as active ingredient at least one compound of formula I in which:
 R_1 is hydrogen, halogen, $C_1 - C_3$ alkyl, trifluoromethyl, $C_1 - C_3$ alkoxy or $C_1 - C_3$ haloalkoxy;
 R_2 is hydrogen, halogen, $C_1 - C_3$ alkyl, trifluoromethyl or $C_1 - C_3$ alkoxy;
 R_3 is hydrogen, $C_1 - C_4$ alkyl or $C_1 - C_4$ alkyl substituted by halogen; and
 R_4 is $C_3 - C_6$ cycloalkyl or $C_3 - C_6$ cycloalkyl substituted by methyl or by halogen.
12. A composition according to claim 9, which comprises as active ingredient at least one compound of formula I in which:

R₁ is hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, methyl, ethyl, trifluoromethyl, methoxy, ethoxy or halomethoxy;

R₂ is hydrogen, fluorine, chlorine, methyl, trifluoromethyl, methoxy or ethoxy;

R₃ is hydrogen, methyl, ethyl, n-propyl or sec-butyl, or is methyl substituted by fluorine, chlorine or by bromine; and

R₄ is C₃ - C₆ cycloalkyl or C₃ - C₆ cycloalkyl substituted by methyl, fluorine, chlorine or by bromine.

13. A composition according to claim 9, which comprises as active ingredient at least one compound of formula I in which:

R₁ is hydrogen, fluorine, chlorine, methyl, trifluoromethyl, methoxy or difluoromethoxy;

R₂ is hydrogen, fluorine, chlorine, methyl, trifluoromethyl or methoxy;

R₃ is hydrogen; C₁ - C₃ alkyl; C₁ - C₂ alkyl substituted by halogen or by hydroxy; cyclopropyl; or cyclopropyl substituted by methyl or by halogen; and

R₄ is C₃ - C₆ cycloalkyl or C₃ - C₄ cycloalkyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents selected from methyl and halogen.

14. A composition according to claim 9, which comprises as active ingredient at least one compound of formula I in which:

R₁ and R₂ are hydrogen;

R₃ is C₁ - C₃ alkyl; methyl substituted by fluorine, chlorine, bromine or by hydroxy; cyclopropyl; or cyclopropyl substituted by methyl, fluorine, chlorine or by bromine; and

R₄ is C₃ - C₄ cycloalkyl or C₃ - C₄ cycloalkyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents selected from methyl and fluorine, chlorine and bromine.

15. A composition according to claim 9, which comprises as active ingredient at least one compound of formula I selected from

2-phenylamino-4-methyl-6-cyclopropylpyrimidine,

2-phenylamino-4-ethyl-6-cyclopropylpyrimidine,

2-phenylamino-4-methyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidine, and

2-(p-fluorophenylamino)-4-methyl-6-cyclopropylpyrimidine.

16. A composition according to claim 9, which comprises as active ingredient at least one compound of formula I selected from

2-phenylamino-4,6-bis(cyclopropyl)pyrimidine,

2-phenylamino-4-hydroxymethyl-6-cyclopropylpyrimidine,

2-phenylamino-4-fluoromethyl-6-cyclopropylpyrimidine,

2-phenylamino-4-hydroxymethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidine,

2-phenylamino-4-methyl-6-(2-fluorocyclopropyl)-pyrimidine,

2-phenylamino-4-methyl-6-(2-chlorocyclopropyl)-pyrimidine,

2-phenylamino-4-methyl-6-(2-difluorocyclopropyl)-pyrimidine,

2-phenylamino-4-fluoromethyl-6-(2-fluorocyclopropyl)-pyrimidine,

2-phenylamino-4-fluoromethyl-6-(2-chlorocyclopropyl)-pyrimidine,

2-phenylamino-4-fluoromethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidine and

2-phenylamino-4-ethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidine.

17. A method of controlling or preventing an attack on cultivated plants by noxious insects or phytopathogenic microorganisms, which comprises applying as active ingredient to the plant, to parts of plants or to the locus thereof, a compound of formula I according to claim 9.

18. A method according to claim 17, which comprises applying as active ingredient a compound according to any one of claims 10 to 16.

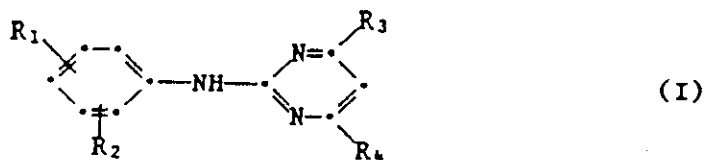
19. A method according to claim 17, wherein phytopathogenic fungi are controlled.

20. A process for the preparation of an agrochemical composition according to claim 9, which comprises intimately mixing at least one compound of formula I according to claim 9 with suitable solid or liquid adjuvants and/or surfactants.

Revendications

Revendications pour les Etats contractants suivants : AT, BE, CH, DE, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE

1. Un composé de formule I, y compris ses sels formés par addition avec des acides et ses complexes de sels métalliques



dans laquelle

- R_1 représente l'hydrogène, un halogène, un groupe alkyle en C 1 - C 3, trifluorométhyle, alcoxy en C 1 - C 3 ou halogénoalcoxy en C 1 - C 3;
- R_2 représente l'hydrogène, un halogène, un groupe alkyle en C 1 - C 3, trifluorométhyle ou alcoxy en C 1 - C 3;
- R_3 représente l'hydrogène, un groupe alkyle en C 1 - C 4, ou un groupe alkyle en C 1 - C 4 substitué par un halogène ou un groupe hydroxy, un groupe cyclopropyle ou un groupe cyclopropyle portant jusqu'à trois substituants identiques ou différents choisis parmi les groupes méthyle et les halogènes;
- R_4 représente un groupe cycloalkyle en C 3 - C 6 ou un groupe cycloalkyle en C 3 - C 6 portant jusqu'à trois substituants identiques ou différents choisis parmi les groupes méthyle et les halogènes.

2. Un composé de formule I de la revendication 1, dans laquelle R_3 et R_4 ont les significations indiquées ci-dessus et R_1 et R_2 représentent l'hydrogène.

3. Un composé de formule I de la revendication 1, dans laquelle

- R_1 représente l'hydrogène, un halogène, un groupe alkyle en C 1 - C 3, trifluorométhyle, alcoxy en C 1 - C 3 ou halogénoalcoxy en C 1 - C 3,
- R_2 représente l'hydrogène, un halogène, un groupe alkyle en C 1 - C 3, trifluorométhyle ou alcoxy en C 1 - C 3,
- R_3 représente l'hydrogène, un groupe alkyle en C 1 - C 4 ou un groupe alkyle en C 1 - C 4 substitué par un halogène,
- R_4 représente un groupe cycloalkyle en C 3 - C 6 ou un groupe cycloalkyle en C 3 - C 6 substitué par un groupe méthyle ou un halogène.

4. Un composé de formule I selon revendication 3, dans laquelle

- R_1 représente l'hydrogène, le fluor, le chlore, le brome, un groupe méthyle, éthyle, trifluorométhyle, méthoxy, éthoxy ou halogénométhoxy;
- R_2 représente l'hydrogène, le fluor, le chlore, un groupe méthyle, trifluorométhyle, méthoxy ou éthoxy;
- R_3 représente l'hydrogène, un groupe méthyle, éthyle, n-propyle ou sec-butyle; ou un groupe méthyle substitué par le fluor, le chlore ou le brome;
- R_4 représente un groupe cycloalkyle en C 3 - C 6 ou un groupe cycloalkyle en C 3 - C 6 substitué par un groupe méthyle, le fluor, le chlore ou le brome.

5. Un composé de formule I de la revendication 1, dans laquelle

- R_1 représente l'hydrogène, le fluor, le chlore, un groupe méthyle, trifluorométhyle, méthoxy ou difluorométhoxy;
- R_2 représente l'hydrogène, le fluor, le chlore, un groupe méthyle, trifluorométhyle ou méthoxy;
- R_3 représente l'hydrogène, un groupe alkyle en C 1 - C 3, un groupe alkyle en C 1 - C 2 substitué par un halogène ou un groupe hydroxy, un groupe cyclopropyle ou cyclopropyle substitué par un groupe méthyle ou un halogène;
- R_4 représente un groupe cycloalkyle en C 3 - C 6 ou un groupe cycloalkyle en C 3 - C 4 portant

jusqu'à trois substituants identiques ou différents choisis parmi les groupes méthyle et les halogènes.

6. Un composé de formule I de la revendication 1, dans laquelle

R_1 et R_2 représentent l'hydrogène;

R_3 représente un groupe alkyle en C 1 - C 3, un groupe méthyle substitué par le fluor, le chlore, le brome ou un groupe hydroxy, un groupe cyclopropyle ou un groupe cyclopropyle substitué par un groupe méthyle, le fluor, le chlore ou le brome;

R_4 représente un groupe cycloalkyle en C 3 - C 4 ou un groupe cycloalkyle en C 3 - C 4 portant jusqu'à trois substituants identiques ou différents choisis parmi les groupes méthyle, le fluor, le chlore et le brome.

7. Un composé selon revendication 3, choisi parmi les suivants :

2 - phénylamino - 4 - méthyl - 6 - cyclopropyl - pyrimidine,

2 - phénylamino - 4 - éthyl - 6 - cyclopropyl - pyrimidine,

2 - phénylamino - 4 - méthyl - 6 - (2 - méthylcyclopropyl) - pyrimidine et

2 - (p - fluorophénylamino) - 4 - méthyl - 6 - cyclopropyl - pyrimidine.

8. Un composé selon revendication 1, choisi parmi les suivants :

2 - phénylamino - 4,6 - bis - (cyclopropyl) - pyrimidine,

2 - phénylamino - 4 - hydroxyméthyl - 6 - cyclopropyl - pyrimidine,

2 - phénylamino - 4 - fluorométhyl - 6 - cyclopropyl - pyrimidine,

2 - phénylamino - 4 - hydroxyméthyl - 6 - (2 - méthylcyclopropyl) - pyrimidine,

2 - phénylamino - 4 - méthyl - 6 - (2 - fluorocyclopropyl) - pyrimidine,

2 - phénylamino - 4 - méthyl - 6 - (2 - chlorocyclopropyl) - pyrimidine,

2 - phénylamino - 4 - méthyl - 6 - (2 - difluorocyclopropyl) - pyrimidine,

2 - phénylamino - 4 - fluorométhyl - 6 - (2 - fluorocyclopropyl) - pyrimidine,

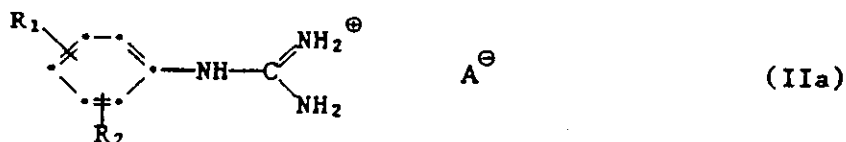
2 - phénylamino - 4 - fluorométhyl - 6 - (2 - chlorocyclopropyl) - pyrimidine,

2 - phénylamino - 4 - fluorométhyl - 6 - (2 - méthylcyclopropyl) - pyrimidine et

2 - phénylamino - 4 - éthyl - 6 - (2 - méthylcyclopropyl) - pyrimidine.

9. Procédé de préparation d'un composé de formule I, caractérisé en ce que :

1) on fait réagir un sel de phénylguanidine de formule IIa



ou la guanidine dont il dérive, de formule IIb



avec une dicétone de formule III



avec ou sans solvant, à des températures de 60 à 160 °C,

2) on fait réagir l'urée avec une dicétone de formule III en présence d'un acide dans un solvant, à des températures de 20 à 140 °C, puis on cyclise à la température de reflux en un dérivé de pyrimidine de formule V



dont on échange le groupe OH contre un halogène à l'aide d'un excès de POHal₃ en présence ou en l'absence de solvant, à des températures de 50 à 110 °C, ce qui donne un composé de formule



dans laquelle Hal représente un halogène, puis on fait réagir le composé de formule VI avec un dérivé d'aniline de formule VII

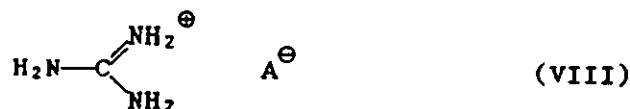


à une température de 60 à 120 °C, selon les conditions opératoires,

a) soit en présence d'un accepteur de protons avec ou sans solvant,

b) soit en présence d'un acide dans un solvant inerte; ou bien

3) on cyclise un sel de guanidine de formule VIII



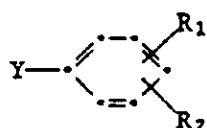
à l'aide d'une dicétone de formule III

a) sans solvant, à des températures de 100 à 160 °C, ou bien

b) dans un solvant inerte, à des températures de 30 à 140 °C, en un dérivé de pyrimidine de formule IX



qu'on fait réagir avec un composé de formule X



(X)

avec scission de HY, en présence d'un accepteur de protons, dans des solvants aprotiques, à des températures de 30 à 140°C, les symboles R₁ à R₄ ayant dans les formules II à X les significations indiquées en référence à la formule I, A^e représentant un anion d'acide et Y un halogène.

10. Produit pour combattre ou prévenir une attaque par des insectes ou des microorganismes nuisibles, caractérisé en ce qu'il contient au moins un composant actif consistant en un composé de formule I de la revendication 1, avec une véhicule approprié.

11. Produit selon revendication 10, caractérisé en ce qu'il contient au moins un composant actif consistant en un composé de formule I selon revendication 2.

12. Produit selon revendication 10, caractérisé en ce qu'il contient au moins un composant actif consistant en un composé de formule I selon revendication 3.

13. Produit selon revendication 10, caractérisé en ce qu'il contient au moins un composant actif consistant en un composé de formule I selon revendication 4.

14. Produit selon revendication 10, caractérisé en ce qu'il contient au moins un composant actif consistant en un composé de formule I selon revendications 5 à 8.

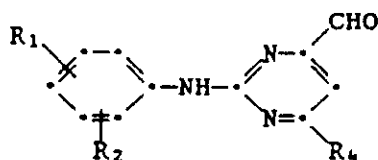
15. Procédé pour combattre ou prévenir une attaque de végétaux cultivés par des insectes nuisibles ou des microorganismes phytopathogènes, caractérisé en ce que l'on applique sur les plantes, des parties des plantes ou leur habitat, en tant que substance active, un composé de formule I de la revendication 1.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'on applique en tant que substance active un composé selon l'une des revendications 2 à 8.

17. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'on combat des mycètes phytopathogènes.

18. Procédé de préparation d'un produit agrochimique selon revendication 10, caractérisé en ce que l'on mélange intimement au moins un composé de formule I selon revendication 1 avec des additifs solides ou liquides appropriés et/ou des agents tensioactifs.

19. Un composé de formule XXI



(XXI)

dans laquelle

R₁ représente l'hydrogène, un halogène, un groupe alkyle en C 1 - C 3, trifluorométhyle, alcoxy en C 1 - C 3 ou halogénoalcoxy en C 1 - C 3;

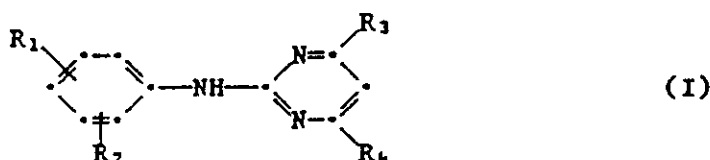
R₂ représente l'hydrogène, un halogène, un groupe alkyle en C 1 - C 3, trifluorométhyle ou alcoxy en C 1 - C 3;

R₄ représente un groupe cycloalkyle en C 3 - C 6 ou un groupe cycloalkyle en C 3 - C 6 portant

jusqu'à trois substituants identiques ou différents choisis parmi les groupes méthyle et les halogènes.

Revendications pour l'Etat contractant suivant : ES

1. Procédé de préparation d'un composé de formule I

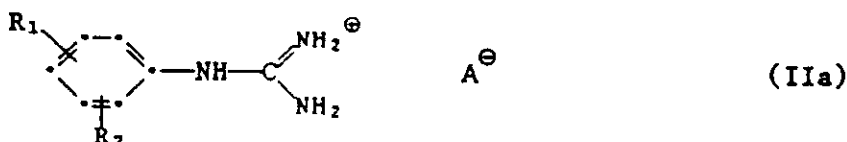


dans laquelle

- R₁ représente l'hydrogène, un halogène, un groupe alkyle en C 1 - C 3, trifluorométhyle, alcoxy en C 1 - C 3 ou halogénoalcoxy en C 1 - C 3;
- R₂ représente l'hydrogène, un halogène, un groupe alkyle en C 1 - C 3, trifluorométhyle ou alcoxy en C 1 - C 3;
- R₃ représente l'hydrogène, un groupe alkyle en C 1 - C 4, ou un groupe alkyle en C 1 - C 4 substitué par un halogène ou un groupe hydroxy, un groupe cyclopropyle ou un groupe cyclopropyle portant jusqu'à trois substituants identiques ou différents choisis parmi les groupes méthyle et les halogènes;
- R₄ représente un groupe cycloalkyle en C 3 - C 6 ou un groupe cycloalkyle en C 3 - C 6 portant jusqu'à trois substituants identiques ou différents choisis parmi les groupes méthyle et les halogènes,

caractérisé en ce que :

- 1) on fait réagir un sel de phénylguanidine de formule IIa



ou la guanidine dont il dérive, de formule IIb



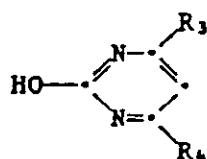
avec une dicétone de formule III



avec ou sans solvant, à des températures de 60 à 160 °C,

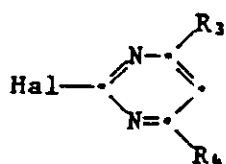
2) on fait réagir l'urée avec une dicétone de formule III en présence d'un acide dans un solvant, à des températures de 20 à 140 °C, puis on cyclise à la température de reflux en un dérivé de

pyrimidine de formule V



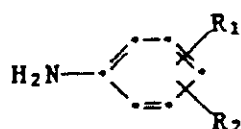
(V)

dont on échange le groupe OH contre un halogène à l'aide d'un excès de POHal₃ en présence ou en l'absence de solvant, à des températures de 50 à 110 °C, ce qui donne un composé de formule



(VI)

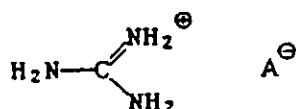
dans laquelle Hal représente un halogène, puis on fait réagir le composé de formule VI avec un dérivé d'aniline de formule VII



(VII)

à une température de 60 à 120 °C, selon les conditions opératoires,

- a) soit en présence d'un accepteur de protons avec ou sans solvant,
- b) soit en présence d'un acide dans un solvant inerte; ou bien
- 3) on cyclise un sel de guanidine de formule VIII

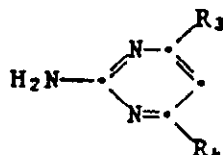


A[⊖]

(VIII)

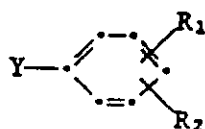
à l'aide d'une dicétone de formule III

- a) sans solvant, à des températures de 100 à 160 °C, ou bien
- b) dans un solvant inerte, à des températures de 30 à 140 °C, en un dérivé de pyrimidine de formule IX



(IX)

qu'on fait réagir avec un composé de formule X



(X)

avec scission de HY, en présence d'un accepteur de protons, dans des solvants aprotiques, à des températures de 30 à 140°C, les symboles R₁ à R₄ ayant dans les formules II à X les significations indiquées en référence à la formule I, A^e représentant un anion d'acide et Y un halogène.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on prépare des composés dans lesquels R₁ et R₂ représentent l'hydrogène et les autres symboles ont les significations indiquées ci-dessus.

3. Procédé selon revendication 1, caractérisé en ce que l'on prépare des composés dans lesquels :
R₁ représente l'hydrogène, un halogène, un groupe alkyle en C 1 - C 3, trifluorométhyle, alcoxy en C 1 - C 3 ou halogénoalcoxy en C 1 - C 3,

R₂ représente l'hydrogène, un halogène, un groupe alkyle en C 1 - C 3, trifluorométhyle ou alcoxy en C 1 - C 3,

R₃ représente l'hydrogène, un groupe alkyle en C 1 - C 4 ou un groupe alkyle en C 1 - C 4 substitué par un halogène,

R₄ représente un groupe cycloalkyle, en C 3 - C 6 ou un groupe cycloalkyle en C 3 - C 6 substitué par un groupe méthyle ou un halogène.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on prépare des composés dans lesquels :

R₁ représente l'hydrogène, le fluor, le chlore, le brome, un groupe méthyle, éthyle, trifluorométhyle, méthoxy, éthoxy ou halogénométhoxy;

R₂ représente l'hydrogène, le fluor, le chlore, un groupe méthyle, trifluorométhyle, méthoxy ou éthoxy;

R₃ représente l'hydrogène, un groupe méthyle, éthyle, n-propyle ou sec-butyle; ou un groupe méthyle substitué par le fluor, le chlore ou le brome;

R₄ représente un groupe cycloalkyle en C 3 - C 6 ou un groupe cycloalkyle en C 3 - C 6 substitué par un groupe méthyle, le fluor, le chlore ou le brome.

5. Procédé selon revendication 1, caractérisé en ce que l'on prépare des composés dans lesquels :

R₁ représente l'hydrogène, le fluor, le chlore, un groupe méthyle, trifluorométhyle, méthoxy ou difluorométhoxy;

R₂ représente l'hydrogène, le fluor, le chlore, un groupe méthyle, trifluorométhyle ou méthoxy;

R₃ représente l'hydrogène, un groupe alkyle en C 1 - C 3, un groupe alkyle en C 1 - C 2 substitué par un halogène ou un groupe hydroxy, un groupe cyclopropyle ou cyclopropyle substitué par un groupe méthyle ou un halogène;

R₄ représente un groupe cycloalkyle en C 3 - C 6 ou un groupe cycloalkyle en C 3 - C 4 portant jusqu'à trois substituants identiques ou différents choisis parmi les groupes méthyle et les halogènes.

6. Procédé selon revendication 1, caractérisé en ce que l'on prépare des composés dans lesquels :

R₁ et R₂ représentent l'hydrogène;

R₃ représente un groupe alkyle en C 1 - C 3, un groupe méthyle substitué par le fluor, le chlore, le brome ou un groupe hydroxy, un groupe cyclopropyle ou un groupe cyclopropyle substitué par un groupe méthyle, le fluor, le chlore ou le brome;

R₄ représente un groupe cycloalkyle en C 3 - C 4 ou un groupe cycloalkyle en C 3 - C 4 portant jusqu'à trois substituants identiques ou différents choisis parmi les groupes méthyle, le fluor, le chlore et le brome.

7. Procédé selon revendication 1, caractérisé en ce que l'on prépare un composé choisi parmi les suivants :

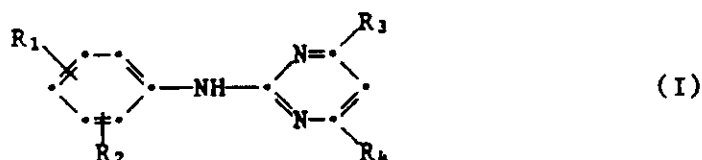
2-phénylamino - 4-méthyl - 6-cyclopropyl - pyrimidine,

2-phénylamino-4-éthyl-6-cyclopropyl-pyrimidine,
 2-phénylamino-4-méthyl-6-(2-méthylcyclopropyl)-pyrimidine et
 2-(p-fluorophénylamino)-4-méthyl-6-cyclopropyl-pyrimidine.

- 5 8. Procédé selon revendication 1, caractérisé en ce que l'on prépare un composé choisi parmi les suivants :

2-phénylamino-4,6-bis-(cyclopropyl)-pyrimidine,
 2-phénylamino-4-hydroxyméthyl-6-cyclopropyl-pyrimidine,
 2-phénylamino-4-fluorométhyl-6-cyclopropyl-pyrimidine,
 10 2-phénylamino-4-hydroxyméthyl-6-(2-méthylcyclopropyl)-pyrimidine,
 2-phénylamino-4-méthyl-6-(2-fluorocyclopropyl)-pyrimidine,
 2-phénylamino-4-méthyl-6-(2-chlorocyclopropyl)-pyrimidine,
 2-phénylamino-4-méthyl-6-(2-difluorocyclopropyl)-pyrimidine,
 2-phénylamino-4-fluorométhyl-6-(2-fluorocyclopropyl)-pyrimidine,
 15 2-phénylamino-4-fluorométhyl-6-(2-chlorocyclopropyl)-pyrimidine,
 2-phénylamino-4-fluorométhyl-6-(2-méthylcyclopropyl)-pyrimidine et
 2-phénylamino-4-éthyl-6-(2-méthylcyclopropyl)-pyrimidine.

9. Produit pour combattre ou prévenir une infestation par des insectes ou des microorganismes nuisibles,
 20 caractérisé en ce qu'il contient, avec un véhicule approprié, au moins un composant actif consistant en un composé de formule I



30 dans laquelle :

- R₁ représente l'hydrogène, un halogène, un groupe alkyle en C 1 - C 3, trifluorométhyle, alcoxy en C 1 - C 3 ou halogénoalcoxy en C 1 - C 3;
 R₂ représente l'hydrogène, un halogène, un groupe alkyle en C 1 - C 3, trifluorométhyle ou
 35 alcoxy en C 1 - C 3;
 R₃ représente l'hydrogène, un groupe alkyle en C 1 - C 4, ou un groupe alkyle en C 1 - C 4 substitué par un halogène ou un groupe hydroxy, un groupe cyclopropyle ou un groupe cyclopropyle portant jusqu'à trois substituants identiques ou différents choisis parmi les groupes méthyle et les halogènes;
 40 R₄ représente un groupe cycloalkyle en C 3 - C 6 ou un groupe cycloalkyle en C 3 - C 6 portant jusqu'à trois substituants identiques ou différents choisis parmi les groupes méthyle et les halogènes.

10. Produit selon revendication 9, caractérisé en ce qu'il contient au moins un composant actif consistant en
 45 un composé de formule I dans laquelle R₃ et R₄ ont les significations indiquées ci-dessus et R₁ et R₂ représentent l'hydrogène.

11. Produit selon revendication 9, caractérisé en ce qu'il contient au moins un composant actif consistant en un composé de formule I dans laquelle

- 50 R₁ représente l'hydrogène, un halogène, un groupe alkyle en C 1 - C 3, trifluorométhyle, alcoxy en C 1 - C 3 ou halogénoalcoxy en C 1 - C 3,
 R₂ représente l'hydrogène, un halogène, un groupe alkyle en C 1 - C 3, trifluorométhyle ou alcoxy en C 1 - C 3,
 R₃ représente l'hydrogène, un groupe alkyle en C 1 - C 4 ou un groupe alkyle en C 1 - C 4 substitué par un halogène,
 55 R₄ représente un groupe cycloalkyle en C 3 - C 6 ou un groupe cycloalkyle en C 3 - C 6 substitué par un groupe méthyle ou un halogène.

12. Produit selon revendication 9, caractérisé en ce qu'il contient au moins un composant actif consistant en un composé de formule I dans laquelle

- R₁ représente l'hydrogène, le fluor, le chlore, le brome, un groupe méthyle, éthyle, trifluorométhyle, méthoxy, éthoxy ou halogénométhoxy;
 R₂ représente l'hydrogène, le fluor, le chlore, un groupe méthyle, trifluorométhyle, méthoxy ou éthoxy;
 R₃ représente l'hydrogène, un groupe méthyle, éthyle, n-propyle ou sec-butyle; ou un groupe méthyle substitué par le fluor, le chlore ou le brome;
 R₄ représente un groupe cycloalkyle en C 3-C 6 ou un groupe cycloalkyle en C 3-C 6 substitué par un groupe méthyle, le fluor, le chlore ou le brome.

13. Produit selon revendication 9, caractérisé en ce qu'il contient au moins un composant actif consistant en un composé de formule I dans laquelle :

- R₁ représente l'hydrogène, le fluor, le chlore, un groupe méthyle, trifluorométhyle, méthoxy ou difluorométhoxy;
 R₂ représente l'hydrogène, le fluor, le chlore, un groupe méthyle, trifluorométhyle ou méthoxy;
 R₃ représente l'hydrogène, un groupe alkyle en C 1-C 3, un groupe alkyle en C 1-C 2 substitué par un halogène ou un groupe hydroxy, un groupe cyclopropyle ou cyclopropyle substitué par un groupe méthyle ou un halogène;
 R₄ représente un groupe cycloalkyle en C 3-C 6 ou un groupe cycloalkyle en C 3-C 4 portant jusqu'à trois substituants identiques ou différents choisis parmi les groupes méthyle et les halogènes.

14. Produit selon revendication 9, caractérisé en ce qu'il contient au moins un composant actif consistant en un composé de formule I dans laquelle :

- R₁ et R₂ représentent l'hydrogène;
 R₃ représente un groupe alkyle en C 1-C 3, un groupe méthyle substitué par le fluor, le chlore, le brome ou un groupe hydroxy, un groupe cyclopropyle ou un groupe cyclopropyle substitué par un groupe méthyle, le fluor, le chlore ou le brome;
 R₄ représente un groupe cycloalkyle en C 3-C 4 ou un groupe cycloalkyle en C 3-C 4 portant jusqu'à trois substituants identiques ou différents choisis parmi les groupes méthyle, le fluor, le chlore et le brome.

15. Produit selon revendication 9, caractérisé en ce qu'il contient au moins un composant actif consistant en un composé de formule I choisi parmi les suivants :

- 2-phénylamino-4-méthyl-6-cyclopropyl-pyrimidine,
 2-phénylamino-4-éthyl-6-cyclopropyl-pyrimidine,
 2-phénylamino-4-méthyl-6-(2-méthylcyclopropyl)-pyrimidine et
 2-(p-fluorophénylamino)-4-méthyl-6-cyclopropyl-pyrimidine.

16. Produit selon revendication 9, caractérisé en ce qu'il contient au moins un composant actif consistant en un composé de formule I choisi parmi les suivants :

- 2-phénylamino-4,6-bis-(cyclopropyl)-pyrimidine,
 2-phénylamino-4-hydroxyméthyl-6-cyclopropyl-pyrimidine,
 2-phénylamino-4-fluorométhyl-6-cyclopropyl-pyrimidine,
 2-phénylamino-4-hydroxyméthyl-6-(2-méthylcyclopropyl)-pyrimidine,
 2-phénylamino-4-méthyl-6-(2-fluorocyclopropyl)-pyrimidine,
 2-phénylamino-4-méthyl-6-(2-chlorocyclopropyl)-pyrimidine,
 2-phénylamino-4-méthyl-6-(2-difluorocyclopropyl)-pyrimidine,
 2-phénylamino-4-fluorométhyl-6-(2-fluorocyclopropyl)-pyrimidine,
 2-phénylamino-4-fluorométhyl-6-(2-chlorocyclopropyl)-pyrimidine,
 2-phénylamino-4-fluorométhyl-6-(2-méthylcyclopropyl)-pyrimidine et
 2-phénylamino-4-éthyl-6-(2-méthylcyclopropyl)-pyrimidine.

17. Procédé pour combattre ou prévenir une infestation de végétaux cultivés par des insectes nuisibles ou des microorganismes phytopathogènes, caractérisé en ce que l'on applique sur les végétaux, des parties des végétaux ou leur habitat, en tant que substance active, un composé de formule I selon revendication 9.

18. Procédé selon revendication 17, caractérisé en ce que l'on applique en tant que substance active un composé selon l'une des revendications 10 à 16.

19. Procédé selon revendication 17, caractérisé en ce que l'on combat des mycètes phytopathogènes.

5 **20.** Procédé de préparation d'un produit agrochimique selon revendication 9, caractérisé en ce que l'on mélange intimement au moins un composé de formule I selon revendication 9 avec des additifs solides ou liquides appropriés et/ou des agents tensioactifs.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

REGISTER ENTRY FOR EP0310550

European Application No EP88810640.8 filing date 20.09.1988

Application in German

Priorities claimed:

28.09.1987 in Switzerland - doc: 375087

11.04.1988 in Switzerland - doc: 133388

Designated States BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE AT

Title PESTICIDE.

Applicant/Proprietor

CIBA-GEIGY AG, Klybeckstrasse 141, CH-4002 Basel, Switzerland

[ADP No. 50706951002]

Inventor

DR. ADOLF HUBELE, Obere Egg 9, CH-4312 Magden, Switzerland

[ADP No. 52646916001]

Classified to

C07D A01N

Address for Service

CIBA-GEIGY PLC, Patent Department, Central Research, Hulley Road,

MACCLESFIELD, Cheshire, SK10 2NX, United Kingdom [ADP No. 00000521002]

Publication No EP0310550 dated 05.04.1989 and granted by EPO 26.05.1993.

Publication in German

Examination requested 22.09.1988

Patent Granted with effect from 26.05.1993 (Section 25(1)) with title

PESTICIDE.. Translation filed 25.08.1993

02.03.1993 CIBA-GEIGY PLC, Patent Department, Central Research, Hulley Road,
MACCLESFIELD, Cheshire, SK10 2NX, United Kingdom

[ADP No. 00000521002]

registered as address for service

Entry Type 8.11 Staff ID. ER1 Auth ID. AA

28.04.1993 FILE RAISED.

Entry Type 10.1 Staff ID. ER1 Auth ID. AA

**** END OF REGISTER ENTRY ****

OA80-01
EP

OPTICS - PATENTS

18/10/93 15:55:32
PAGE: 1

RENEWAL DETAILS

PUBLICATION NUMBER

EP0310550

PROPRIETOR(S)

CIBA-GEIGY AG, Klybeckstrasse 141, CH-4002 Basel, Switzerland

DATE FILED

20.09.1988

DATE GRANTED

26.05.1993

DATE NEXT RENEWAL DUE

20.09.1994

DATE NOT IN FORCE

DATE OF LAST RENEWAL

11.08.1993

YEAR OF LAST RENEWAL

06

STATUS

PATENT IN FORCE

IN THE MATTER OF European

Patent No. 0 310 550

in the name of

Ciba-Geigy AG,

and

IN THE MATTER OF a patent

application in Hong Kong.

I, ROSEMARY BOOTH B.Sc., M.I.T.I., of 15, Chalk Lane,
Sidlesham, Chichester, West Sussex, PO20 7LW, England, do
solemnly and sincerely declare as follows :

1. I am well acquainted with the English and
German languages;
2. The following is a true translation of
European Patent Specification No. 0 310 550 B1.

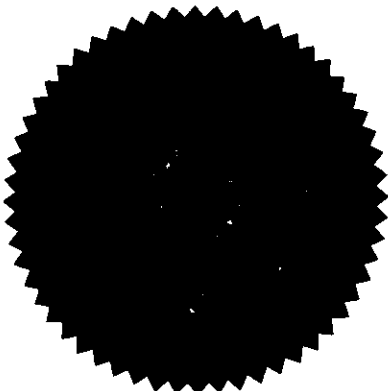
AND I MAKE this Solemn Declaration conscientiously believing
the same to be true and by virtue of the provisions of the
Statutory Declarations Act 1835.

DECLARED AT 7 Pierpoint Street)
Bath Avon England)
THIS 22nd DAY OF November 1993)

R. Booth

Before me :

T. C. W. W. W. W.



(19) European Patent Office

(11) Publication Number 0 310 550
B1

(12) EUROPEAN PATENT SPECIFICATION

(45) Date of publication of patent specification: 26.05.93
(51) Int. Cl.⁵: C07D 239/42,
C07D 239/30, C07D 239/38,
A01N 43/54

(21) Application Number: 88810640.8

(22) Date of filing: 20.09.88

(54) Pesticide*

(30) Priority: 28.09.87
CH 3750/87
11.04.88 CH 1333/88

(43) Date of publication of application: 05.04.89
Patent Bulletin 89/14

(45) Publication of the mention of the grant of the patent: 26.05.93
Patent Bulletin 93/21

(84) Designated Contracting States:
AT BE CH DE ES FR GB
GR IT LI LU NL SE

(56) Citations:
EP-A-0 013 143
EP-A-0 135 472
EP-A-0 172 786
US-A-3 499 898

(73) Patent proprietor:
CIBA-GEIGY AG,
Klybeckstrasse 141,
CH-4002 Basle (CH)

(72) Inventor: Hubele,
Adolf, Dr.
Obere Egg 9
CH-4312 Magden (CH)

PATENT ABSTRACTS OF
JAPAN, Vol. 5, No.
132(C-68)[804], 1981

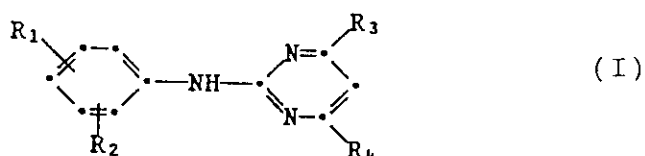
Note: Within nine months from the publication of the mention of the grant of the European Patent, any person may give notice to the European Patent Office of opposition to the European Patent granted. Notice of opposition shall be filed in a written reasoned statement. It shall not be deemed to have been filed until the opposition fee has been paid (Art. 99(1) of the European Patent Convention).

Rank Xerox (UK) Business Services
(3. 10/3.6/3.3. 1)

*Translator's note: The title is taken from the UK Register and is not the responsibility of the Applicant.

The present invention relates to novel 2-anilinopyrimidine derivatives of formula I below. It relates also to the preparation of those substances and to agrochemical compositions that comprise as active ingredient at least one of those compounds. The invention relates also to the preparation of the mentioned compositions and to the use of the active ingredients or of the compositions for controlling noxious insects and plant-destructive micro-organisms, preferably fungi.

The compounds according to the invention correspond to the general formula I



in which:

R₁ is hydrogen, halogen, C₁-C₃alkyl, trifluoromethyl, C₁-C₃alkoxy or C₁-C₃haloalkoxy;

R₂ is hydrogen, halogen, C₁-C₃alkyl, trifluoromethyl or C₁-C₃alkoxy;

R₃ is hydrogen; C₁-C₄alkyl; or C₁-C₄alkyl substituted by halogen or by hydroxy; cyclopropyl; or cyclopropyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents selected from methyl and halogen; and

R₄ is C₃-C₆cycloalkyl or C₃-C₆cycloalkyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents selected from methyl and halogen;

including their acid addition salts and metal salt complexes.

Depending on the number of carbon atoms indicated, alkyl by itself or as a component of another substituent, such as alkoxy or haloalkoxy, is to be understood as meaning, for example, methyl, ethyl, propyl, butyl and their

isomers, such as, for example, isopropyl, isobutyl, tert-butyl or sec-butyl. Halogen, also called Hal, is fluorine, chlorine, bromine or iodine. Haloalkoxy denotes mono- to per-halogenated radicals bonded by way of oxygen, such as, for example, CHCl_2 , CH_2F , CCl_3 , CH_2Cl , CHF_2 , CF_3 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, C_2Cl_5 , CH_2Br , CHBrCl etc., preferably CF_3 . Depending on the number of carbon atoms indicated, cycloalkyl is, for example, cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl or cyclohexyl.

N-pyrimidinylaniline compounds are already known. For example, in published European Patent Application 0 224 339 and in East German Patent Specification 151 404, compounds that have an N-2-pyrimidinyl structure are described as being effective against plant-destructive fungi. However, the known compounds have hitherto been unable fully to meet the demands made of them in practice. In addition, nitroanilinepyrimidine compounds having fungicidal activity are described in European Patent Applications EP-A-0 172 786 and EP-A-0 135 472 and nitroanilinepyrimidine compounds having insecticidal activity are described in Japanese Patent Application 54-141 647 [see Patent Abstract of Japan, Volume 5, No. 132 (C. 68) (804) 1981]. Other anilino derivatives having herbicidal activity are disclosed in European Patent Application EP-A-0 013 143. The characteristic difference between the compounds of formula I according to the invention and the known compounds is that at least one cycloalkyl radical and other substituents have been introduced into the anilinopyrimidine structure, as a result of which an unexpectedly high fungicidal activity and insecticidal action is obtained with the novel compounds.

The compounds of formula I are oils, resins or solids that are stable at room temperature and that are distin-

guished by valuable microbicidal properties. They can be used preventively and curatively in the agricultural sector or related fields for controlling plant-destructive microorganisms. The compounds of formula I according to the invention are distinguished at low rates of concentration not only by excellent insecticidal and fungicidal action but also by the fact that they are especially well tolerated by plants.

The invention relates both to the free compounds of formula I and to their addition salts with inorganic and organic acids and to their complexes with metal salts.

Salts according to the invention are especially addition salts with acceptable inorganic or organic acids, for example hydrohalic acids, for example hydrochloric, hydrobromic or hydriodic acid, sulfuric acid, phosphoric acid, phosphorous acid, nitric acid, or organic acids, such as acetic acid, trifluoroacetic acid, trichloroacetic acid, propionic acid, glycolic acid, thiocyanic acid, lactic acid, succinic acid, citric acid, benzoic acid, cinnamic acid, oxalic acid, formic acid, benzene-sulfonic acid, p-toluenesulfonic acid, methanesulfonic acid, salicylic acid, p-aminosalicylic acid, 2-phenoxybenzoic acid, 2-acetoxybenzoic acid or 1,2-naphthalene-disulfonic acid.

Metal salt complexes of formula I consist of the organic molecule on which they are based and an inorganic or organic metal salt, for example the halides, nitrates, sulfates, phosphates, acetates, trifluoroacetates, trichloroacetates, propionates, tartrates, sulfonates, salicylates, benzoates etc. of the elements of the second main group, such as calcium and magnesium, and of the third and fourth main groups, such as aluminium, tin or lead, and of the first to eighth subgroups, such as

chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc etc.. The subgroup elements of the fourth period are preferred. The metals can be in any of their various valencies. The metal complexes can be mono- or poly-nuclear, that is to say they can contain one or more organic molecular moieties as ligands.

An important group of phytofungicides and insecticides is formed by those of formula I in which R_1 and R_2 are hydrogen.

A special group is formed by the following compounds of formula I in which:

R_1 is hydrogen, halogen, C_1 - C_3 alkyl, trifluoromethyl, C_1 - C_3 alkoxy or C_1 - C_3 haloalkoxy;

R_2 is hydrogen, halogen, C_1 - C_3 alkyl, trifluoromethyl or C_1 - C_3 alkoxy;

R_3 is hydrogen, C_1 - C_4 alkyl or C_1 - C_4 alkyl substituted by halogen; and

R_4 is C_3 - C_6 cycloalkyl or C_3 - C_6 cycloalkyl substituted by methyl or by halogen.

The following groups of active ingredients are preferred because of their pronounced microbicidal, especially phytofungicidal, activity:

Group 1a: Compounds of formula in which:

R_1 is hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, methyl, ethyl, trifluoromethyl, methoxy, ethoxy or halomethoxy;

R_2 is hydrogen, fluorine, chlorine, methyl, trifluoromethyl, methoxy or ethoxy;

R_3 is hydrogen, methyl, methyl substituted by fluorine, chlorine, bromine or by cyano; ethyl, ethyl substituted by fluorine, chlorine, bromine or by cyano; n-propyl or sec-butyl; and

R₄ is C₃-C₆cycloalkyl or C₃-C₆cycloalkyl substituted by methyl, fluorine, chlorine or by bromine.

Of the above-mentioned compounds, an especially preferred group is formed by those in which R₁ = R₂ = hydrogen (= Group 1aa).

Group 1b: Compounds of formula I in which:

R₁ and R₂ independently of one another are hydrogen, chlorine, bromine, methyl, ethyl, trifluoromethyl, methoxy, ethoxy or difluoromethoxy;
R₃ is hydrogen, methyl, methyl substituted by fluorine or by chlorine, ethyl or n-propyl; and
R₄ is C₃-C₅cycloalkyl or C₃-C₅cycloalkyl substituted by methyl or by chlorine.

Of the above-mentioned compounds, an especially preferred group is formed by those in which R₁ = R₂ = hydrogen (= Group 1bb).

Group 1c: Compounds of formula I in which:

R₁ and R₂ independently of one another are hydrogen, chlorine, methyl, methoxy, ethoxy or trifluoromethyl;
R₃ is hydrogen, methyl, ethyl or trifluoromethyl; and
R₄ is cyclopropyl or cyclopropyl substituted by methyl or by chlorine.

Of the above-mentioned compounds, an especially preferred group is formed by those in which R₁ = R₂ = hydrogen (= Group 1cc).

Group 1d: Compounds of formula I in which:

R₁ is hydrogen;

R₂ and R₃ independently of one another are hydrogen or methyl; and
R₄ is cyclopropyl or cyclopropyl substituted by methyl.

Group 2aa: Compounds of formula I in which:

R₁ and R₂ are hydrogen;
R₃ is hydrogen; C₁-C₄alkyl; C₁-C₂alkyl substituted by halogen or by hydroxy; cyclopropyl; or cyclopropyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents selected from methyl and halogen; and
R₄ is C₃-C₆cycloalkyl or C₃-C₄cycloalkyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents selected from methyl and halogen.

Group 2bb: Compounds of formula I in which:

R₁ and R₂ are hydrogen;
R₃ is hydrogen; C₁-C₃alkyl; C₁-C₂alkyl substituted by halogen or by hydroxy; cyclopropyl; or cyclopropyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents selected from methyl and halogen; and
R₄ is C₃-C₆cycloalkyl or C₃-C₄cycloalkyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents selected from methyl and halogen.

Group 2c: Compounds of formula I in which:

R₁ is hydrogen, fluorine, chlorine, methyl, trifluoromethyl, methoxy or difluoromethoxy;
R₂ is hydrogen, fluorine, chlorine, methyl, trifluoromethyl or methoxy;
R₃ is hydrogen; C₁-C₃alkyl; C₁-C₂alkyl substituted by halogen or by hydroxy; cyclopropyl; or cyclopropyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents selected from methyl and halogen; and

R₄ is C₃-C₆cycloalkyl or C₃-C₄cycloalkyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents selected from methyl and halogen.

Of the above-mentioned compounds, an especially preferred group is formed by those in which R₁ = R₂ = hydrogen (= Group 2cc).

Group 2d: Compounds of formula I in which:

R₁ and R₂ are hydrogen;

R₃ is C₁-C₃alkyl; methyl substituted by fluorine, chlorine, bromine or by hydroxy; cyclopropyl; or cyclopropyl substituted by methyl, fluorine, chlorine or by bromine; and

R₄ is C₃-C₄cycloalkyl or C₃-C₄cycloalkyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents selected from methyl, fluorine, chlorine and bromine.

Of the individual substances that are especially preferred there may be mentioned, for example:

2-phenylamino-4-methyl-6-cyclopropylpyrimidine (comp. no. 1.1);

2-phenylamino-4-ethyl-6-cyclopropylpyrimidine (comp. no. 1.6);

2-phenylamino-4-methyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidine (comp. no. 1.14);

2-phenylamino-4,6-bis(cyclopropyl)pyrimidine (comp. no. 1.236);

2-phenylamino-4-hydroxymethyl-6-cyclopropylpyrimidine (comp. no. 1.48);

2-phenylamino-4-fluoromethyl-6-cyclopropylpyrimidine (comp. no. 1.59);

2-phenylamino-4-hydroxymethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidine (comp. no. 1.13);

2-phenylamino-4-methyl-6-(2-fluorocyclopropyl)-pyrimidine

(comp. no. 1.66);

2-phenylamino-4-methyl-6-(2-chlorocyclopropyl)-pyrimidine

(comp. no. 1.69);

2-phenylamino-4-methyl-6-(2-difluorocyclopropyl)-pyrimidine (comp. no. 1.84);

2-phenylamino-4-fluoromethyl-6-(2-fluorocyclopropyl)-pyrimidine (comp. no. 1.87);

2-phenylamino-4-fluoromethyl-6-(2-chlorocyclopropyl)-pyrimidine (comp. no. 1.94);

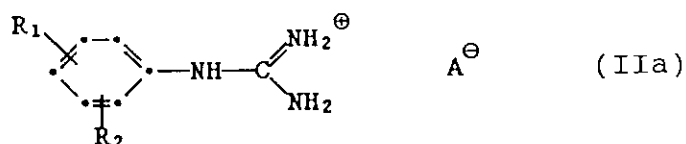
2-phenylamino-4-fluoromethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidine (comp. no. 1.108);

2-phenylamino-4-ethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidine (comp. no. 1.131);

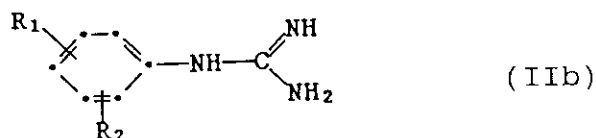
2-(p-fluorophenylamino)-4-methyl-6-cyclopropylpyrimidine (comp. no. 1.33).

The compounds of formula I are prepared as follows:

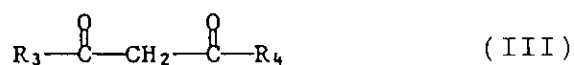
1. a phenylguanidine salt of formula IIa



or the guanidine base of formula IIb



is reacted with a diketone of formula III



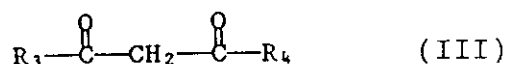
without solvents or in an aprotic solvent, preferably in a protic solvent, at temperatures of from 60°C to 160°C, preferably from 60°C to 110°C; or

2. in a multi-stage process:

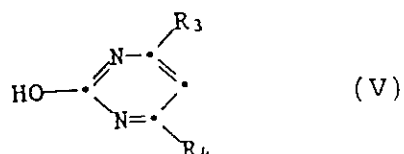
2.1 urea of formula IV



is reacted with a diketone of formula III

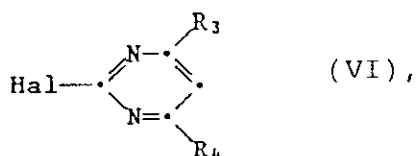


in the presence of an acid in an inert solvent at temperatures of from 20°C to 140°C, preferably from 20°C to 40°C, and is cyclised to give a pyrimidine compound of formula V



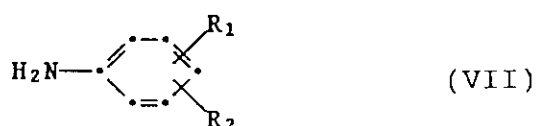
and

2.2 the OH group in the resulting compound of formula V is exchanged for halogen by further reaction with excess POHal₃, in the presence or in the absence of a solvent, at temperatures of from 50°C to 110°C, preferably at the reflux temperature of POHal₃, to yield



Hal in the above formulae being halogen, especially chlorine or bromine, and

2.3 the resulting compound of formula VI is reacted further with an aniline compound of formula VII



depending on the reaction conditions either

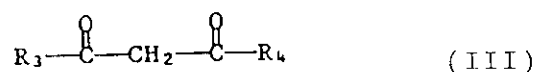
- a) in the presence of a proton acceptor, such as an excess of the aniline compound of formula VII or an inorganic base, with or without solvents, or
- b) in the presence of an acid in an inert solvent, in each case at temperatures of from 60°C to 120°C, preferably from 80°C to 100°C; or

3. in a two-stage process:

3.1 a guanidine salt of formula VIII

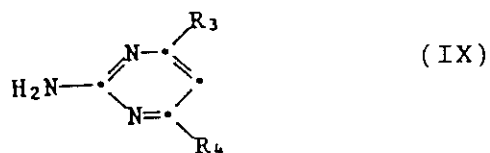


is cyclised with a diketone of formula III



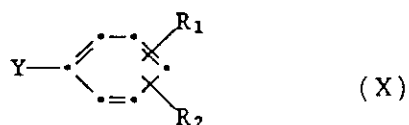
- a) without solvents at temperatures of from 100°C to 160°C, preferably from 120°C to 150°C, or
- b) in an inert solvent at temperatures of from 30°C to 140°C, preferably from 60°C to 120°C,

to give a pyrimidine compound of formula IX



and

3.2 the resulting compound of formula IX is reacted with a compound of formula X



in the presence of a proton acceptor in aprotic solvents at temperatures of from 30°C to 140°C, preferably from 60°C to 120°C, to remove HY, the substituents R₁ to R₄ in formulae II to X being as defined for formula I, A[⊖] being an acid anion and Y being halogen; or

4. in a multi-stage process:

4.1a) thiourea of formula XI



is reacted with a diketone of formula III



in the presence of an acid in an inert solvent at

temperatures of from 20°C to 140°C, preferably from 20°C to 60°C, and cyclised to give a pyrimidine compound of formula



and the alkali metal or alkaline earth metal salt thereof is reacted with a compound of formula XIII

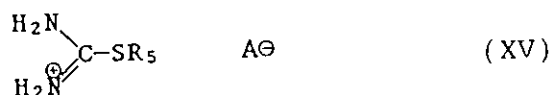


wherein R₅ is C₁-C₈alkyl, or benzyl that is unsubstituted or substituted by halogen and/or by C₁-C₄alkyl and Z is halogen, to give a pyrimidine compound of formula XIV



or

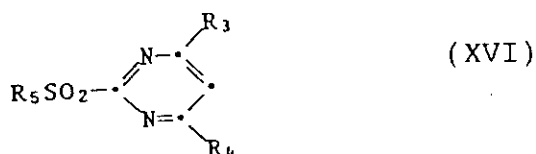
b) an isothiuronium salt of formula XV



is reacted with a diketone of formula III, preferably in a protic solvent, at temperatures of from 20°C to 140°C, preferably from 20°C to 80°C, and a pyrimidine compound of formula XIV is likewise obtained, and

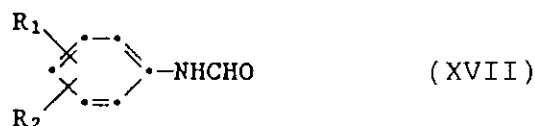
4.2 the resulting compound of formula XIV is oxidised

with an oxidising agent, for example with a peracid, to give the pyrimidine compound of formula XVI

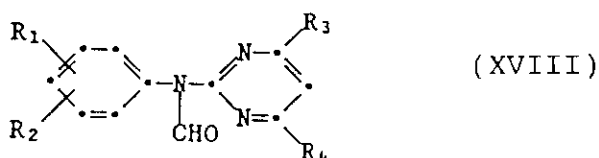


and

4.3 the resulting compound of formula XVI is reacted with a formylaniline of formula XVII



in an inert solvent in the presence of a base as proton acceptor, at temperatures of from -30°C to 120°C, to give a compound of formula XVIII

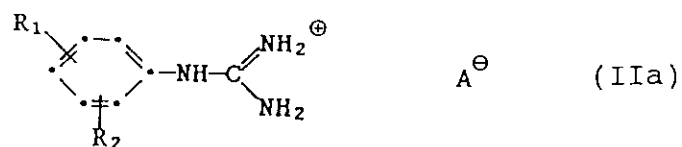


and

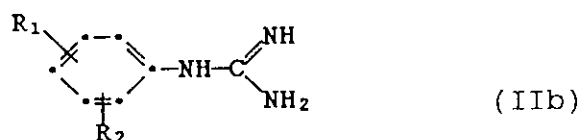
4.4 the resulting compound of formula XVIII is subjected to hydrolysis in the presence of a base, for example an alkali metal hydroxide, or of an acid, for example a hydrohalic acid or sulfuric acid, in water or aqueous solvent mixtures, such as aqueous alcohols or dimethylformamide, at temperatures of from 10°C to 110°C, preferably from 30°C to 60°C, the substituents R₁ to R₄ in formulae XI to XVIII being as defined for formula I and A[⊖] being an acid anion and Y being halogen.

Compounds of formula I in which R_3 is the CH_2OH group can be prepared by special processes, as follows:

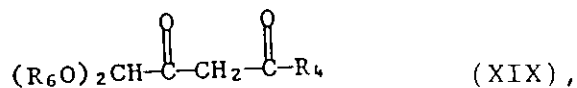
A1.1 the guanidine salt of formula IIa



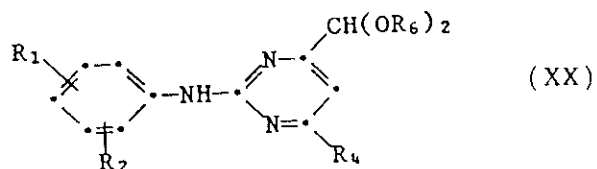
or the guanidine of formula IIb



is reacted with a ketone of formula XIX



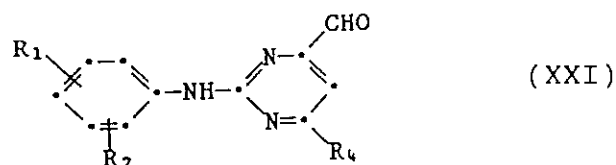
in which R_6 is C_1 - C_4 alkyl, in a protic solvent or without solvents, at temperatures of from $40^\circ C$ to $160^\circ C$, preferably from $60^\circ C$ to $110^\circ C$, to give a pyrimidine compound of formula XX



and

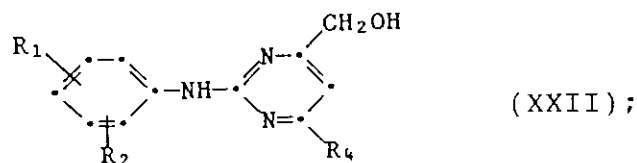
A1.2 the resulting acetal of formula XX is hydrolysed in the presence of an acid, for example a hydrohalic acid or sulfuric acid, in water or aqueous solvent mixtures, for

example with solvents such as alcohols or dimethylformamide, at temperatures of from 20°C to 100°C, preferably from 30°C to 60°C, to give the pyrimidinealdehyde of formula XXI



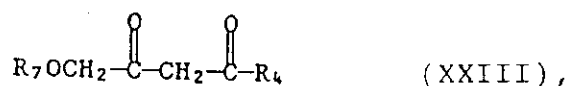
and

A1.3 the resulting compound of formula XXI is hydrogenated with elemental hydrogen using a catalyst or is reduced with a reducing agent, such as sodium borohydride, to give the corresponding alcohol XXII



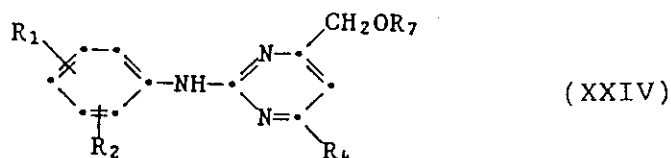
or

A2.1 the guanidine salt of formula IIa or the guanidine of formula IIb is reacted with a diketone of formula XXIII



in which R7 is benzyl that is unsubstituted or substituted by halogen or by C1-C4alkyl, in a protic solvent or without solvents, at temperatures of from 40°C to 160°C, preferably from 60°C to 110°C, to give a pyrimidine

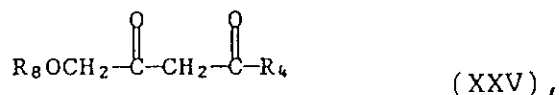
compound of formula XXIV



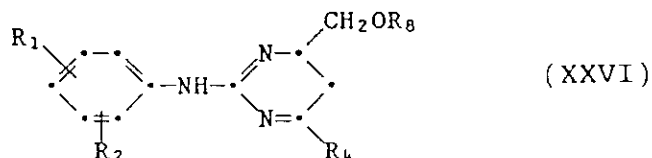
and in that compound

A2.2 the CH_2OR_7 radical is converted into a CH_2OH radical by hydrogenation in a solvent, preferably an aprotic solvent, for example dioxane or tetrahydrofuran, with a catalyst, such as palladium-on-carbon, preferably Raney nickel, at temperatures of from 20°C to 90°C , preferably from 50°C to 90°C ; or

A3.1 the guanidine salt of formula IIa or the guanidine of formula IIb is reacted with a diketone of formula XXV



in which R_8 is C_1 - C_6 alkyl, C_3 - C_6 alkenyl or benzyl that is unsubstituted or substituted by halogen or by C_1 - C_4 alkyl, in a protic solvent or without solvents, at temperatures of from 40°C to 160°C , preferably from 60°C to 110°C , to give a pyrimidine compound XXVI



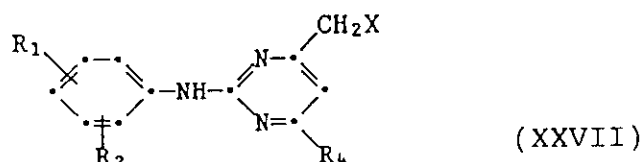
and

A3.2 with the resulting compound of formula XXVI an ether

cleavage is carried out with a hydrohalic acid, preferably hydrobromic acid, or a Lewis acid, such as aluminium halide (for example AlCl_3) or boron halide $\text{B}(\text{Hal})_3$ (for example BBr_3 or BCl_3), in aprotic solvents, for example hydrocarbons or halogenated hydrocarbons, at temperatures of from -80°C to 30°C , preferably from -70°C to 20°C .

Compounds of formula I in which R_3 is the CH_2Hal group can be prepared by reacting a compound of formula XXII with phosphorus halide or thionyl halide in the presence of tertiary bases, for example pyridine or triethylamine, in inert solvents, at temperatures of from 0°C to 110°C , preferably from 0°C to 80°C .

Compounds of formula I in which R_3 is the CH_2F group can be prepared by reacting a compound of formula XXVII



in which X is chlorine or bromine, with potassium fluoride, preferably lyophilised potassium fluoride, in the presence of catalytic amounts of caesium fluoride or a crown ether, for example 18-crown-6-ether, in aprotic solvents, such as acetonitrile, at temperatures of from 50°C to 160°C in a pressure autoclave.

A further process for the preparation of compounds of formula I in which R_3 is the CH_2F group consists in fluorinating a compound of formula XXII with N,N-diethylaminosulfur trifluoride (= DAST) in aprotic solvents, such as dichloromethane, chloroform, tetrahydrofuran or dioxane, at temperatures of from 0°C to 100°C , preferably

from 10°C to 50°C.

In the above formulae XVIII to XXVII too, R_1 , R_2 and R_4 are as defined for formula I.

In the described processes, in compounds of formulae IIa and VIII the following salt radicals, for example, are suitable for the acid anion $A^\ominus$: carbonate, hydrogen carbonate, nitrate, halide, sulfate and hydrogen sulfate.

In the processes described above, in the compound of formula XV the following salts, for example, are suitable for the acid anion $A^\ominus$: halide, sulfate and hydrogen sulfate.

Halide in each case is to be understood as meaning fluoride, chloride, bromide or iodide, preferably bromide or chloride.

The acids used are especially inorganic acids, such as, for example, hydrohalic acids, for example hydrofluoric acid, hydrochloric acid or hydrobromic acid, and also sulfuric acid, phosphoric acid or nitric acid; however, suitable organic acids may also be used, such as, inter alia, acetic acid and toluenesulfonic acid.

As proton acceptors there are used, for example, inorganic or organic bases, such as, for example, alkali metal or alkaline earth metal compounds, for example the hydroxides, oxides or carbonates of lithium, sodium, potassium, magnesium, calcium, strontium and barium, or also hydrides, such as, for example, sodium hydride. As organic bases there may be mentioned, for example, tertiary amines, such as triethylamine, triethylene-diamine, pyridine.

In the processes described above, for example, the following solvents may be used, dependent on the particular reaction conditions, in addition to those already mentioned:

Halogenated hydrocarbons, especially chlorinated hydrocarbons, such as tetrachloroethylene, tetrachloroethane, dichloropropane, methylene chloride, dichlorobutane, chloroform, chloronaphthalene, carbon tetrachloride, trichloroethane, trichloroethylene, pentachloroethane, difluorobenzene, 1,2-dichloroethane, 1,1-dichloroethane, 1,2-cis-dichloroethylene, chlorobenzene, fluorobenzene, bromobenzene, dichlorobenzene, dibromobenzene, chlorotoluene, trichlorotoluene; ethers, such as ethyl propyl ether, methyl tert.-butyl ether, n-butyl ethyl ether, di-n-butyl ether, diisobutyl ether, diisoamyl ether, diisopropyl ether, anisole, cyclohexyl methyl ether, diethyl ether, ethylene glycol dimethyl ether, tetrahydrofuran, dioxane, thioanisole, dichlorodiethyl ether; nitrohydrocarbons, such as nitromethane, nitroethane, nitrobenzene, chloronitrobenzene, o-nitrotoluene; nitriles, such as acetonitrile, butyronitrile, isobutyronitrile, benzonitrile, m-chlorobenzonitrile; aliphatic or cycloaliphatic hydrocarbons, such as heptane, hexane, octane, nonane, cymol, petroleum fractions within a boiling point range of from 70°C to 190°C, cyclohexane, methylcyclohexane, decalin, petroleum ether, ligroin, trimethylpentane, such as 2,3,3-trimethylpentane; esters, such as ethyl acetate, ethyl acetoacetate, isobutyl acetate; amides, for example formamide, methylformamide, dimethylformamide; ketones, such as acetone, methyl ethyl ketone; alcohols, especially lower aliphatic alcohols, such as, for example, methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol and the butanol isomers; and, where appropriate, also water. Also suitable are mixtures of the mentioned solvents and diluents.

Methods of synthesis that are analogous to the above-described preparation processes have been published in the literature.

As references there may be mentioned:

Process 1: A. Kreutzberger and J. Gillessen, J. Heterocyclic Chem. 22, 101 (1985).

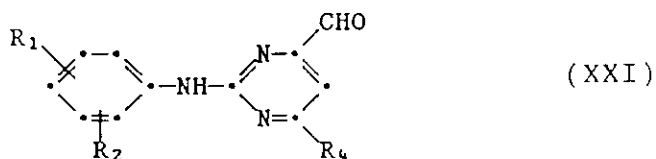
Process 2, Stage 2.1: O. Stark, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42, 699 (1909); J. Hale, J. Am. Chem. Soc. 36, 104 (1914); G.M. Kosolapoff, J. Org. Chem. 26, 1895 (1961). Stage 2.2: St. Angerstein, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34, 3956 (1901); G.M. Kosolapoff, J. Org. Chem. 26, 1895 (1961). Stage 2.3: M.P.V. Boarland and J.F.W. McOmie, J. Chem. Soc. 1951, 1218; T. Matsukawa and K. Shirakuwa, J. Pharm. Soc. Japan 71, 933 (1951); Chem. Abstr. 46, 4549 (1952).

Process 3: A. Combes and C. Combes, Bull. Soc. Chem. (3), 7, 791 (1892); W.J. Hale and F.C. Vibrans, J. Am. Chem. Soc. 40, 1046 (1918).

The described preparation processes, including all partial steps, form part of the present invention.

The following compounds, which are used as intermediates in the preparation of the compounds of formula I, are novel and form part of the present invention:

Compounds of formula XXI



in which:

R₁ and R₂ independently of one another are hydrogen, halogen, C₁-C₃alkyl, C₁-C₂haloalkyl, C₁-C₃alkoxy or C₁-C₃haloalkoxy; and

R₄ is C₃-C₆cycloalkyl or C₃-C₆cycloalkyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents selected from methyl and halogen.

Surprisingly, it has been found that the compounds of formula I have, for practical purposes, a very advantageous biocidal spectrum against insects and phytopathogenic microorganisms, especially fungi. Compounds of formula I have very advantageous curative, preventive and, in particular, systemic properties, and can be used for protecting numerous cultivated plants. With the compounds of formula I it is possible to inhibit or destroy the pests which occur in plants or in parts of plants (fruit, blossoms, leaves, stems, tubers, roots) in different crops of useful plants, while at the same time the parts of plants which grow later are also protected, for example, from attack by phytopathogenic microorganisms.

The compounds of formula I are effective, for example, against the phytopathogenic fungi belonging to the following classes: Fungi imperfecti (especially Botrytis, and also Pyricularia, Helminthosporium, Fusarium, Septoria, Cercospora and Alternaria); Basidiomycetes (e.g. Rhizoctonia, Hemileia, Puccinia). They are also effective against the class of the Ascomycetes (e.g. Venturia and Erysiphe, Podosphaera, Monilinia, Uncinula) and of the Oomycetes (e.g. Phytophthora, Pythium, Plasmopara). The compounds of formula I can also be used as dressing agents for protecting seeds (fruit, tubers, grains) and plant cuttings against fungus infections as well as against phytopathogenic fungi which occur in the soil. In addition, compounds of formula I are effective

against noxious insects, for example against pests on cereals, especially pests of rice.

The invention also relates to compositions comprising as active ingredient compounds of formula I, especially plant-protecting compositions, and to their use in the agricultural sector or related fields.

The present invention further embraces the preparation of those compositions, which comprises homogeneously mixing the active ingredient with one or more compounds or groups of compounds described herein. The invention furthermore relates to a method of treating plants, which comprises applying thereto the novel compounds of formula I or the novel compositions.

Target crops for the plant-protective use disclosed herein comprise, within the scope of the present invention, e.g. the following species of plants: cereals (wheat, barley, rye, oats, rice, maize, sorghum and related crops), beet (sugar beet and fodder beet), pomes, stone fruit and soft fruit (apples, pears, plums, peaches, almonds, cherries, strawberries, raspberries and blackberries), leguminous plants (beans, lentils, peas, soybeans), oil plants (rape, mustard, poppy, olives, sunflowers, coconut, castor oil plants, cocoa beans, groundnuts), cucumber plants (cucumber, marrows, melons), fibre plants (cotton, flax, hemp, jute), citrus fruit (oranges, lemons, grapefruit, mandarins), vegetables (spinach, lettuce, asparagus, cabbages, carrots, onions, tomatoes, potatoes, paprika), lauraceae (avocados, cinnamon, camphor), or plants such as tobacco, nuts, coffee, sugar cane, tea, pepper, vines, hops, bananas and natural rubber plants, as well as ornamentals.

The compounds of formula I are normally applied in the

form of compositions and can be applied to the crop area or plant to be treated, simultaneously or in succession, with further active substances. These further active substances can be fertilisers or micronutrient donors or other preparations that influence plant growth. They can also be selective herbicides, insecticides, fungicides, bactericides, nematocides, molluscicides or mixtures of several of these preparations, if desired together with further carriers, surfactants or application-promoting adjuvants customarily employed in formulation technology.

Suitable carriers and adjuvants can be solid or liquid and correspond to the substances expediently employed in formulation technology, e.g. natural or regenerated mineral substances, solvents, dispersants, wetting agents, tackifiers, thickeners, binders or fertilisers.

A preferred method of applying a compound of formula I, or an agrochemical composition which comprises at least one of said compounds, is foliar application. The frequency of application and the rate of application depend on the risk of infestation by the corresponding pathogen. However, the compounds of formula I can also penetrate the plant through the roots via the soil (systemic action) if the locus of the plant is impregnated with a liquid formulation, or if the compounds are applied in solid form to the soil, e.g. in granular form (soil application). In paddy rice crops, such granules may be applied in metered amounts to the flooded rice field. The compounds of formula I may, however, also be applied to seeds (coating) either by impregnating the seeds with a liquid formulation comprising the active ingredient, or coating them with a solid formulation.

The compounds of formula I are used in unmodified form or, preferably, together with the adjuvants conventional-

ly employed in formulation technology, and are for this purpose advantageously formulated in known manner e.g. into emulsifiable concentrates, coatable pastes, directly sprayable or dilutable solutions, dilute emulsions, wettable powders, soluble powders, dusts, granules, and also encapsulations in e.g. polymer substances. As with the nature of the compositions, the methods of application, such as spraying, atomising, dusting, scattering, coating or pouring, are chosen in accordance with the intended objectives and the prevailing circumstances. Advantageous rates of application are normally from 50 g to 5 kg of active ingredient (a.i.) per hectare, preferably from 100 g to 2 kg a.i./ha, most preferably from 200 g to 600 g a.i./ha.

The formulations, i.e. the compositions, preparations or mixtures comprising the compound (active ingredient) of formula I and, where appropriate, a solid or liquid adjuvant, are prepared in known manner, e.g. by homogeneously mixing and/or grinding the active ingredients with extenders, e.g. solvents, solid carriers and, where appropriate, surface-active compounds (surfactants).

Suitable solvents are: aromatic hydrocarbons, preferably the fractions containing 8 to 12 carbon atoms, e.g. xylene mixtures or substituted naphthalenes, phthalates such as dibutyl phthalate or dioctyl phthalate, aliphatic hydrocarbons such as cyclohexane or paraffins, alcohols and glycols and their ethers and esters, such as ethanol, ethylene glycol, ethylene glycol monomethyl or monoethyl ether, ketones such as cyclohexanone, strongly polar solvents, such as N-methyl-2-pyrrolidone, dimethyl sulfoxide or dimethylformamide, as well as vegetable oils or epoxidised vegetable oils, such as epoxidised coconut oil or soybean oil; or water.

The solid carriers used e.g. for dusts and dispersible powders are normally natural mineral fillers, such as calcite, talcum, kaolin, montmorillonite or attapulgite. In order to improve the physical properties it is also possible to add highly dispersed silicic acid or highly dispersed absorbent polymers. Suitable granulated adsorptive carriers are porous types, for example pumice, broken brick, sepiolite or bentonite; and suitable non-sorbent carriers are, for example, calcite or sand. In addition, a great number of pregranulated materials of inorganic nature can be used, e.g. especially dolomite or pulverised plant residues.

Particularly advantageous application-promoting adjuvants which are able to reduce substantially the rate of application are also natural (animal or vegetable) or synthetic phospholipids of the series of the cephalins and lecithins, which can be obtained e.g. from soybeans.

Depending on the nature of the compound of formula I to be formulated, suitable surface-active compounds are non-ionic, cationic and/or anionic surfactants having good emulsifying, dispersing and wetting properties. The term "surfactants" will also be understood as comprising mixtures of surfactants.

Both so-called water-soluble soaps and also water-soluble synthetic surface-active compounds are suitable anionic surfactants.

Suitable soaps are the alkali metal salts, alkaline earth metal salts or unsubstituted or substituted ammonium salts of higher fatty acids (C_{10} - C_{22}), e.g. the sodium or potassium salts of oleic or stearic acid or of natural fatty acid mixtures which can be obtained e.g. from coconut oil or tallow oil. Mention may also be made of

fatty acid methyllaurin salts.

More frequently, however, so-called synthetic surfactants are used, especially alkanesulfonates, fatty alcohol sulfates, sulfonated benzimidazole derivatives or alkyl-sulfonates.

The fatty alcohol sulfonates or sulfates are usually in the form of alkali metal salts, alkaline earth metal salts or unsubstituted or substituted ammonium salts and contain a C_8-C_{22} alkyl radical which also includes the alkyl moiety of acyl radicals, e.g. the sodium or calcium salt of lignosulfonic acid, of dodecylsulfate or of a mixture of fatty alcohol sulfates obtained from natural fatty acids. These compounds also comprise the salts of sulfated and sulfonated fatty alcohol/ethylene oxide adducts. The sulfonated benzimidazole derivatives preferably contain 2 sulfonic acid groups and one fatty acid radical containing 8 to 22 carbon atoms. Examples of alkylarylsulfonates are the sodium, calcium or triethanolamine salts of dodecylbenzenesulfonic acid, dibutyl-naphthalenesulfonic acid, or of a condensate of naphthalenesulfonic acid and formaldehyde.

Also suitable are corresponding phosphates, e.g. salts of the phosphoric acid ester of an adduct of p-nonylphenol with 4 to 14 mol of ethylene oxide.

Non-ionic surfactants are preferably polyglycol ether derivatives of aliphatic or cycloaliphatic alcohols, or saturated or unsaturated fatty acids and alkylphenols, which derivatives may contain 3 to 30 glycol ether groups and 8 to 20 carbon atoms in the (aliphatic) hydrocarbon moiety and 6 to 18 carbon atoms in the alkyl moiety of the alkylphenols.

Further suitable non-ionic surfactants are the water-soluble adducts of polyethylene oxide with polypropylene glycol, ethylenediaminopolypropylene glycol and alkyl-polypropylene glycol containing 1 to 10 carbon atoms in the alkyl chain, which adducts contain 20 to 250 ethylene glycol ether groups and 10 to 100 propylene glycol ether groups. These compounds usually contain 1 to 5 ethylene glycol units per propylene glycol unit.

Representative examples of non-ionic surfactants are nonylphenolpolyethoxyethanols, castor oil polyglycol ethers, polypropylene/polyethylene oxide adducts, tributylphenoxypolyethyleneethanol, polyethylene glycol and octylphenoxypolyethoxyethanol.

Fatty acid esters of polyoxyethylene sorbitan, e.g. polyoxyethylene sorbitan trioleate, are also suitable non-ionic surfactants.

Cationic surfactants are preferably quaternary ammonium salts which contain, as N-substituent, at least one C_8-C_{22} alkyl radical and, as further substituents, unsubstituted or halogenated lower alkyl, benzyl or hydroxy-lower alkyl radicals. The salts are preferably in the form of halides, methylsulfates or ethylsulfates, e.g. stearyltrimethylammonium chloride or benzyldi(2-chloro-ethyl)ammonium bromide.

Further surfactants customarily employed in formulation technology are known to the person skilled in the art or can be taken from the relevant specialist literature.

The agrochemical compositions usually comprise 0.1 to 99 %, preferably 0.1 to 95 %, of a compound of formula I, 99.9 to 1 %, preferably 99.9 to 5 %, of a solid or liquid adjuvant, and 0 to 25 %, preferably 0.1 to 25 %, of a

surfactant.

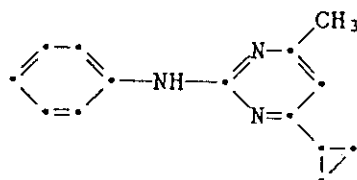
Whereas commercial products will preferably be formulated as concentrates, the end user will normally employ dilute formulations.

The compositions may also comprise further auxiliaries such as stabilisers, antifoams, viscosity regulators, binders, tackifiers as well as fertilisers or other active ingredients for obtaining special effects.

The following Examples serve to illustrate the invention in greater detail, without limiting it.

1. Preparation Examples

Example 1.1: Preparation of 2-phenylamino-4-methyl-6-cyclopropylpyrimidine

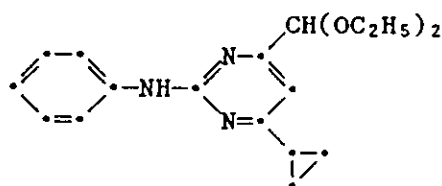


(Comp. no. 1.1)

10 g (51 mmol) of phenylguanidine hydrogen carbonate and 9.7 g (77 mmol) of 1-cyclopropyl-1,3-butanedione are heated at 110°C for 6 hours with stirring, the evolution of carbon dioxide which occurs subsiding as the reaction progresses. After the dark brown emulsion has been cooled to room temperature, 50 ml of diethyl ether are added and the mixture is washed twice with 20 ml of water each time, dried over sodium sulfate and filtered, and the solvent is evaporated. The dark brown oil which remains (= 13.1 g) is purified by column chromatography over silica gel (diethyl ether/toluene: 5/3). After the eluant mixture has been evaporated off, the brown oil is

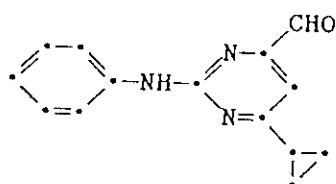
made to crystallise and recrystallised from diethyl ether/petroleum ether at 30-50°C. Light-brown crystals are obtained. Melting point: 67-69°C; yield: 8.55 g (38 mmol) (= 74.5 % of the theoretical yield).

Example 1.2: Preparation of 2-anilino-4-formyldiethyl-acetal-6-cyclopropylpyrimidine



11.7 g (59.2 mmol) of phenylguanidine hydrogen carbonate and 13.3 g (62.2 mmol) of 1-cyclopropyl-3-formyldiethyl-acetal-1,3-propanedione in 40 ml of ethanol are heated under reflux for 5 hours with stirring, the evolution of carbon dioxide subsiding as the reaction progresses. After the dark brown emulsion has been cooled to room temperature, 80 ml of diethyl ether are added and the mixture is washed twice with 30 ml of water each time, dried over sodium sulfate and filtered, and the solvent is evaporated. The dark brown oil which remains (17 g) is purified by column chromatography over silica gel (toluene/ethyl acetate: 5/2). After the eluant mixture has been evaporated off, a reddish brown oil remains which has a refractive index n_D^{25} : 1.5815. Yield: 15 g (48 mmol; 81.1 % of the theoretical yield).

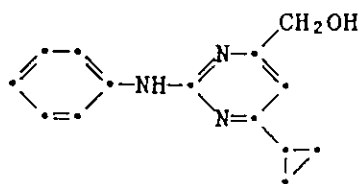
Example 1.3: Preparation of 2-anilino-4-formyl-6-cyclo-propylpyrimidine



(Comp. no. 2.1)

12.3 g (39.3 mmol) of 2-anilino-4-formyldiethylacetal-6-cyclopropylpyrimidine, 4 g (39.3 mmol) of concentrated hydrochloric acid and 75 ml of water are heated at 50°C for 14 hours with vigorous stirring and, after the addition of 2 g (19.6 mmol) of concentrated hydrochloric acid, stirring is continued for a further 24 hours at that temperature. After the beige-coloured suspension has been cooled to room temperature, 50 ml of ethyl acetate are added thereto and the mixture is rendered neutral with 7 ml of 30 % sodium hydroxide solution. The ethyl acetate solution is then separated off, dried over sodium sulfate and filtered, and the solvent is evaporated. For purification, the brownish solid is recrystallised from 20 ml of isopropanol in the presence of activated carbon. The yellowish crystals melt at 112-114°C. Yield: 7.9 g (33 mmol; 84 % of the theoretical yield).

Example 1.4: Preparation of 2-anilino-4-hydroxymethyl-6-cyclopropylpyrimidine



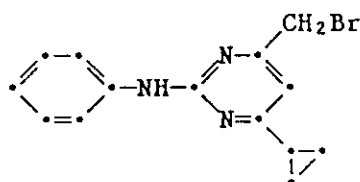
(Comp. no. 1.48)

a) 2.3 g (60 mmol) of sodium borohydride are added in portions at room temperature, within a period of 15 minutes, with stirring, to 14.1 g (59 mmol) of 2-anilino-4-formyl-6-cyclopropylpyrimidine in 350 of absolute methanol, whereupon the reaction mixture warms up to 28°C with evolution of hydrogen. After 4 hours the mixture is acidified by the dropwise addition of 10 ml of concentrated hydrochloric acid, 120 ml of 10 % sodium hydrogen carbonate solution are added dropwise, and the mixture is then diluted with 250 ml of water. The

resulting precipitate is filtered off, dried, largely dissolved in 600 ml of diethyl ether at elevated temperature, treated with activated carbon and filtered. The clear filtrate is concentrated until it becomes turbid and is then diluted with petroleum ether, and the light-yellow crystalline powder is filtered off; m.p. 123-125°C. Yield: 10.8 g (44.8 mmol; 75.9 % of the theoretical yield).

b) 5.9 g (23 mmol) of 2-anilino-4-methoxymethyl-6-cyclopropylpyrimidine, prepared from phenylguanidine and 1-cyclopropyl-4-methoxy-1,3-butanedione, are dissolved in 200 ml of dichloromethane and the solution is cooled to -68°C. 6.8 g (27 mmol) of boron tribromide are slowly added dropwise to the salmon-coloured solution within a period of half an hour, with vigorous stirring, and the cooling bath is then removed and stirring is continued for a further 2 hours at room temperature. After the addition of 150 g of ice-water, the precipitated crude product is filtered off and recrystallised from methanol using activated carbon. The light-yellow crystals melt at 124-126°C. Yield: 4.7 g (19.5 mmol; 84.7 % of the theoretical yield).

Example 1.5: Preparation of 2-phenylamino-4-bromo-
methyl-6-cyclopropylpyrimidine

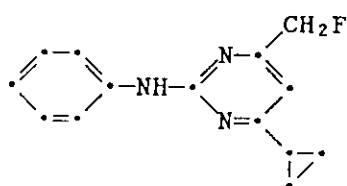


(Comp. no. 1.4)

15.6 g (75 mmol) of thionyl bromide in 50 ml of diethyl ether are added dropwise within a period of half an hour, with stirring, to 12 g (50 mmol) of 2-phenylamino-4-hydroxymethyl-6-cyclopropylpyrimidine and 0.4 g (50 mmol)

of pyridine in 350 ml of diethyl ether. After stirring for 2 hours at room temperature, a further 0.4 g (50 mmol) of pyridine are added and the mixture is heated under reflux for 5 hours. After cooling to room temperature, 200 ml of water are added and the pH is adjusted to 7 by the dropwise addition of 140 ml of saturated sodium hydrogen carbonate solution. The diethyl ether phase is separated off and then washed twice with 100 ml of water each time, dried over sodium sulfate and filtered, and the solvent is evaporated. The brown oil which remains is purified by column chromatography over silica gel (toluene/chloroform/diethyl ether/petroleum ether (b.p. 50-70°C): 5/3/1/1). After the eluant mixture has been evaporated off, the yellow oil is diluted with diethyl ether/petroleum ether (b.p. 50-70°C) and crystallised at reduced temperature. The yellow crystalline powder melts at 77.5-79.5°C. Yield: 9.7 g (32 mmol; 64 % of the theoretical yield).

Example 1.6: Preparation of 2-phenylamino-4-fluoromethyl-6-cyclopropylpyrimidine



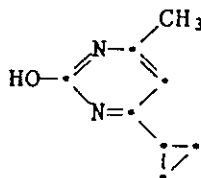
(Comp. no. 1.59)

a) 3.9 g (12.8 mmol) of 2-phenylamino-4-bromomethyl-6-cyclopropylpyrimidine, 1.5 g (26 mmol) of spray-dried potassium fluoride and 0.3 g (1.13 mmol) of 18-crown-6-ether are heated under reflux for 40 hours in 50 ml of acetonitrile. A further 0.75 g (13 mmol) of potassium fluoride is then added and the mixture is heated for 22 hours. To complete the reaction, a further 0.75 g (13 mmol) of spray-dried potassium fluoride and 0.1 g (0.38 mmol) of 18-crown-6-ether are added and the mixture

is heated under reflux for a further 24 hours. After the suspension has been cooled to room temperature, 150 ml of diethyl ether are added and the mixture is washed three times with 20 ml of water each time, dried over sodium sulfate and filtered, and the solvent is evaporated. The brown oil which remains is purified by column chromatography over silica gel (toluene/chloroform/diethyl ether/petroleum ether (b.p. 50-70°C): 5/3/1/1). After the eluant mixture has been evaporated off, the yellow oil is diluted with 10 ml of petroleum ether (b.p. 50-70°C) and crystallised at reduced temperature. The yellow crystals melt at 48-52°C; yield: 2.1 g (8.6 mmol); 67.5 % of the theoretical yield.

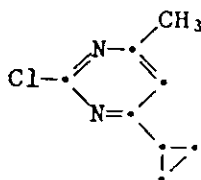
b) 6.1 g (37.8 mmol) of diethylaminosulfur trifluoride in 15 ml of dichloromethane are slowly added dropwise within a period of one hour, with stirring, to a suspension of 9.1 g (37.8 mmol) of 2-phenylamino-4-hydroxymethyl-6-cyclopropylpyrimidine in 80 ml of dichloromethane. After the addition of 50 ml of ice-water, 50 ml of 10 % aqueous sodium hydrogen carbonate solution are added dropwise. When the evolution of carbon dioxide has ceased, the organic phase is separated off and the aqueous phase is extracted twice with 20 ml of dichloromethane each time. The combined dichloromethane solutions are washed with 15 ml of water, dried over sodium sulfate and filtered, and the solvent is evaporated. The black oil which remains is purified by column chromatography over silica gel (toluene/chloroform/diethyl ether/petroleum ether (b.p. 50-70°C): 5/3/1/1). After the eluant mixture has been evaporated off, the yellow oil is diluted with 20 ml of petroleum ether (b.p. 50-70°C) and crystallised at reduced temperature. The yellowish crystals melt at 50-52°C. Yield: 4.9 g (20.1 mmol; 53 % of the theoretical yield).

Example 1.7: Preparation of 2-hydroxy-4-methyl-6-cyclopropylpyrimidine



15 ml of concentrated hydrochloric acid are added at room temperature to 6 g (100 mmol) of urea and 12.6 g (100 mmol) of 1-cyclopropyl-1,3-butanedione in 35 ml of ethanol. After the mixture has stood for 10 days at room temperature, it is concentrated in a rotary evaporator at a bath temperature not exceeding 45°C. The residue is dissolved in 20 ml of ethanol, the hydrochloride of the reaction product precipitating after a short time. 20 ml of diethyl ether are added with stirring, and the precipitated white crystals are filtered off, washed with an ethanol/diethyl ether mixture and dried. Concentration of the filtrate and recrystallisation from an ethanol/diethyl ether mixture: 1/2 yield a further quantity of hydrochloride. The white crystals melt > 230°C. Yield: hydrochloride 12.6 g (67.5 mmol; 67.5 % of the theoretical yield).

Example 1.8: Preparation of 2-chloro-4-methyl-6-cyclopropylpyrimidine

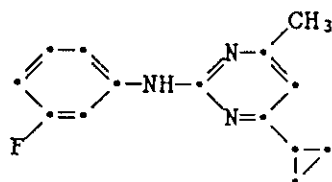


(Comp. no. 3.1)

52.8 g (0.24 mol) of 2-hydroxy-4-methyl-6-cyclopropylpyrimidine hydrochloride are introduced at room temperature, with stirring, into a mixture of 100 ml (1.1 mol) of phosphorus oxychloride and 117 g (0.79 mol) of diethylaniline, the temperature rising to 63°C. After the reaction mixture has been heated for 2 hours at 110°,

it is cooled to room temperature and transferred onto an ice-water/methylene chloride mixture, with stirring. The organic phase is separated off and washed with saturated aqueous sodium hydrogen carbonate solution until neutral. Removal of the solvent by evaporation yields 116.4 g of oil, which is composed of the reaction product and diethylaniline. Separation of the diethylaniline and purification of the crude reaction product are effected by column chromatography over silica gel (hexane/diethyl acetate: 3/1). The colourless oil which crystallises after several days has a refractive index n_D^{25} : 1.5419; yield: 35.7 g (0.21 mol; 87.5 % of the theoretical yield); melting point: 33-34°C.

Example 1.9: Preparation of 2-(m-fluorophenylamino)-4-methyl-6-cyclopropylpyrimidine



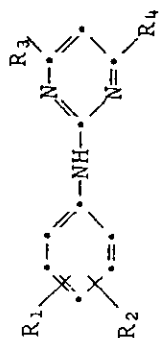
(Comp. no. 1.63)

A solution of 5.5 g (50 mmol) of 3-fluoroaniline and 9.3 g (55 mmol) of 2-chloro-4-methyl-6-cyclopropylpyrimidine in 100 ml of ethanol is adjusted to pH 1 with 5 ml of concentrated hydrochloric acid, with stirring, and is then heated under reflux for 18 hours. After the brown emulsion has been cooled to room temperature, it is rendered alkaline with 10 ml of 30 % ammonia, poured onto 100 ml of ice-water and extracted twice with 150 ml of diethyl ether each time. The combined extracts are washed with 50 ml of water, dried over sodium sulfate and filtered, and the solvent is evaporated. The yellowish crystals which remain are purified by recrystallisation from diisopropyl ether/petroleum ether (b.p. 50-70°C). The white crystals melt at 87-89°C; yield: 8.3 g

(34 mmol; 68 % of the theoretical yield).

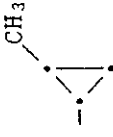
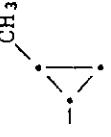
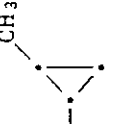
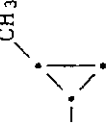
The following compounds of formula I can be prepared in this manner or by one of the methods described hereinbefore.

Table 1: Compounds of the formula



Comp.no.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physical constant
1.1	H	H	CH ₃		m.p. 67-69°C
1.2	2-Cl	H	CH ₃		
1.3	H	H	H		m.p. 53-56°C
1.4	H	H	-CH ₂ Br		m.p. 77,5-79,5°C
1.5	3-Cl	H	CH ₃		m.p. 104-105°C
1.6	H	H	-C ₂ H ₅		m.p. 42-45°C
1.7	4-Cl	H	-CH ₃		m.p. 86-87°C
1.8	H	H	-CH ₂ Br		
1.9	H	H	-CH ₂ Cl		m.p. 50-52°C

Continuation: Table 1

Comp.no.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physical constant
1.10	4-CH ₃	H	-CH ₃		m.p. 53-56°C
1.11	H	H	-CF ₃		
1.12	H	H	-C ₃ H ₇ -n		m.p. 44-46°C
1.13	H	H	-CH ₂ OH		m.p. 111-113°C
1.14	H	H	-CH ₃		m.p. 73-74°C
1.15	4-OCH ₃	H	CH ₃		m.p. 48-50°C
1.16	H	H	-CH ₂ CH ₂ OH		
1.17	H	H	-CH ₂ Br		
1.18	H	H	-C ₄ H ₉ -n		dark brown oil n _D ²⁰ : 1.5992
1.19	H	H	-CH ₂ OH		

Continuation: Table 1

Comp.no.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physical constant
1.20	4-OC ₂ H ₅	H	CH ₃		m.p. 33-36°C
1.21	H	H	H		
1.22	H	H	-CH ₂ Br		
1.23	H	H	-CH ₂ Br		
1.24	H	H	H		
1.25	H	H	-C ₄ H ₉ sec.		oil n _D ²⁴ : 1.6002
1.26	H	H	-CH ₂ OH		
1.27	4-Br	H	-CH ₃		m.p. 94-95°C
1.28	H	H	-CH ₃		m.p. 97-98°C
1.29	H	H	-CF ₃		

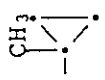
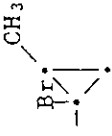
Continuation: Table 1

Comp.no.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physical constant
1.30	H	H	-C ₄ H ₉ tert.		
1.31	H	H	-CH ₃		m.p. 50-52°C
1.32	H	H	-CF ₃		
1.33	4-F	H	-CH ₃		m.p. 89-91°C
1.34	H	H	H		
1.35	H	H	-CH ₂ Cl		m.p. 55-57°C
1.36	H	H	-CF ₃		
1.37	4-OCHF ₂	H	-CH ₃		oil n _D ²⁵ : 1.5763
1.38	H	H	-C ₂ H ₅		
1.39	H	H	-CHCl ₂		m.p. 56-58°C

Continuation: Table 1

Comp.no.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physical Constant
1.40	3-Cl	5-Cl	-CH ₃		
1.41	H	H	-CHCl ₂		
1.42	H	H	-CH ₃		m.p. 63-65°C
1.43	H	H	-CH ₂ OH		
1.44	3-OC ₂ H ₅	4-OC ₂ H ₅	-CH ₃		oil n _D ²⁵ : 1.5498
1.45	H	H	-CF ₃		m.p. 66-69°C
1.46	4-OCF ₃	H	-CH ₃		
1.47	H	H	-CH ₂ OH		
1.48	H	H	-CH ₂ OH		m.p. 123-125°C
1.49	3-CF ₃	4-Cl	-CH ₃		m.p. 128-130°C

Continuation: Table 1

Comp.no.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physical constant
1.50	H	H	H		
1.51	H	H	H		
1.52	H	H	-CH ₂ CH ₂ OH		
1.53	3-Cl	4-Cl	-CH ₃		m.p. 85-87°C
1.54	H	H	-CH ₃		m.p. 73-74°C
1.55	2-F	H	-CH ₃		
1.56	H	H	-CH ₃		
1.57	H	H	H		

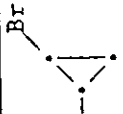
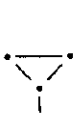
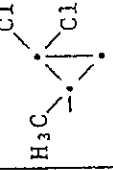
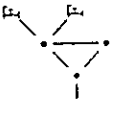
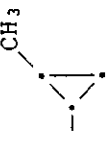
Continuation: Table 1

Comp.no.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physical constant
1.58	H	H	-CH ₃		m.p. 58-61°C
1.59	H	H	-CH ₂ F		m.p. 48-52°C
1.60	3-Cl	4-CH ₃	-CH ₃		
1.61	H	H	H		
1.62	H	H	-CH ₃		
1.63	3-F	H	-CH ₃		m.p. 87-89°C
1.64	H	H	-CH ₃		
1.65	2-CH ₃	3-Cl	-CH ₃		
1.66	H	H	-CH ₃		m.p. 81-84°C
1.67	H	H	-CH ₂ F		m.p. 63-65°C

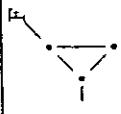
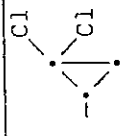
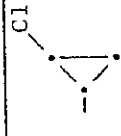
Continuation: Table 1

Comp.no.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physical constant
1.68	2-Cl	5-CH ₃	-CH ₃		
1.69	H	H	-CH ₃		m.p. 67-69°C
1.70	2-Br	H	-CH ₃		
1.71	2-CH ₃	4-Cl	-CH ₃		
1.72	H	H	-CH ₃		m.p. 64-66°C
1.73	2-Cl	6-CH ₃	-CH ₃		
1.74	H	H	-CH ₂ F		m.p. 43-45°C
1.75	H	H	-CH ₂ F		
1.76	3-Br	H	-CH ₃		
1.77	H	H			

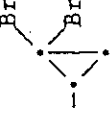
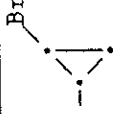
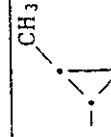
Continuation: Table 1

Comp.no.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physical constant
1.78	H	H	-CH ₃		m.p. 51-53°C
1.79	2-Cl	4-CH ₃	-CH ₃		
1.80	H	H			oil n _D ²⁴ : 1.6101
1.81	H	H	-CH ₂ F		
1.82	3-Cl	4-F	-CH ₃		
1.83	H	H	-C ₃ H ₇ -i		
1.84	H	H	-CH ₃		m.p. 81-84°C
1.85	H	H	-C ₃ H ₇ -i		

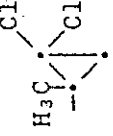
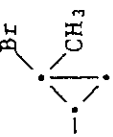
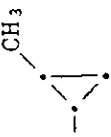
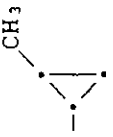
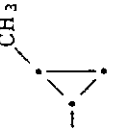
Continuation: Table 1

Comp.no.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physical constant
1.86	4-I	H	-CH ₃		
1.87	H	H	-CH ₂ F		m.p. 63-65°C
1.88	H	H	-C ₄ H ₉ -n		
1.89	2-CH ₃	H	-CH ₃		
1.90	H	H	-C ₃ H ₇ -i		oil n _D ²⁴ : 1.6074
1.91	H	H	-CH ₃		m.p. 65-68°C
1.92	2-CH ₃	5-Cl	-CH ₃		
1.93	H	H	-CH ₃		
1.94	H	H	-CH ₂ F		m.p. 48-50°C

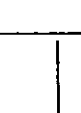
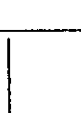
Continuation: Table 1

Comp.no.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physical constant
1.95	2-OCH ₃	5-Cl	-CH ₃		
1.96	3-Cl	4-OCH ₃	-CH ₃		
1.97	H	H	-CH ₂ CH ₂ OH		
1.98	H	H	-CH ₃		
1.99	2-Br	4-Br	-CH ₃		
1.100	H	H	-CH ₂ F		m.p. 38-41°C
1.101	3-CH ₃	H	-CH ₃		
1.102	H	H	-C ₄ H ₉ -n		

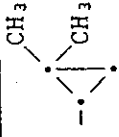
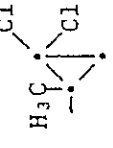
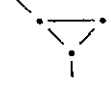
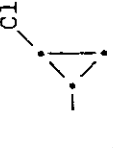
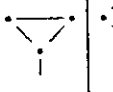
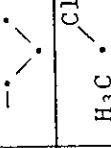
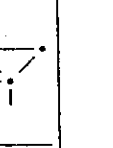
Continuation: Table 1

Comp.no.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physical constant
1.103	3-CH ₃	4-Br	-CH ₃		
1.104	H	H	-C ₃ H ₇ -n		
1.105	H	H	-CH ₃		
1.106	H	H	-CH ₂ CH ₂ OH		
1.107	2-C ₂ H ₅	H	-CH ₃		
1.108	H	H	-CH ₂ F		m.p. 55-57°C
1.109	H	H	H		
1.110	H	H	-C ₃ H ₇ -n		

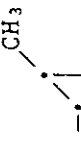
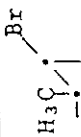
Continuation: Table 1

Comp.no.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physical constant
1.111	3-C ₂ H ₅	H	-CH ₃		
1.112	H	H	-CH ₂ F		
1.113	H	H	-CH ₃		m.p. 83-85°C
1.114	2-Br	5-Br	-CH ₃		
1.115	2-CH ₃	4-Br	-CH ₃		
1.116	H	H	-C ₄ H ₉ -sec.		
1.117	2-CH ₃	5-F	-CH ₃		
1.118	4-C ₂ H ₅	H	-CH ₃		
1.119	H	H	H		

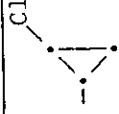
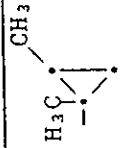
Continuation: Table 1

Comp.no.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physical constant
1.120	H	H	-CH ₃		m.p. 51-54°C
1.121	2-Br	4-CH ₃	-CH ₃		
1.122	H	H	-CH ₂ F		
1.123	H	H	-CF ₃		
1.124	H	H	-CF ₃		
1.125	2-C ₃ H ₇ -i	H	-CH ₃		
1.126	H	H	-CH ₂ F		m.p. 44-47°C
1.127	H	H	-CH ₃		

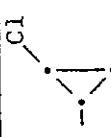
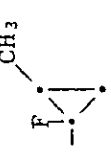
Continuation: Table 1

Comp.no.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physical constant
1.128	H	H			m.p. 54-56°C
1.129	2-Cl	4-Br	-CH ₃		
1.130	H	H	-C ₄ H ₉ -sec.		
1.131	H	H	-C ₂ H ₅		m.p. 57-59°C
1.132	4-C ₃ H ₇ -1	H	-CH ₃		
1.133	2-OCH ₃	5-CH ₃	-CH ₃		
1.134	H	H	-CH ₃		
1.135	H	H	-CH ₂ Cl		
1.136	3-CF ₃	5-CF ₃	-CH ₃		

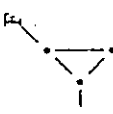
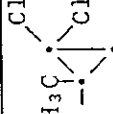
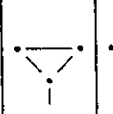
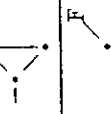
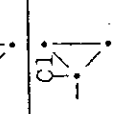
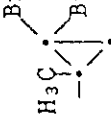
Continuation: Table 1

Comp.no.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physical constant
1.137	H	H	-CF ₃		
1.138	H	H	-C ₂ H ₅		
1.139	2-CF ₃	H	-CH ₃		m.p. 56-58°C
1.140	H	H	H		
1.141	H	H	-CH ₃		
1.142	H	H	-CH ₂ Cl		
1.143	2-Cl	3-Cl	-CH ₃		
1.144	H	H	-C ₄ H ₉ -tert.		

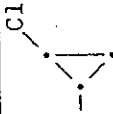
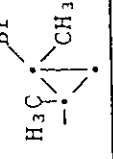
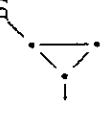
Continuation: Table 1

Comp.no.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physical constant
1.145	H	H	-C ₂ H ₅		m.p. 55-60°C
1.146	2-CF ₃	4-Cl	-CH ₃		
1.147	2-Cl	4-Cl	-CH ₃		
1.148	H	H	-CH ₃		
1.149	H	H	-CH ₂ Cl		
1.150	3-CF ₃	H	-CH ₃		m.p. 81-83°C
1.151	H	H	-C ₄ H ₉ -tert.		
1.152	4-CF ₃	H	-CH ₃		m.p. 60-62°C
1.153	2-Cl	5-CF ₃	-CH ₃		

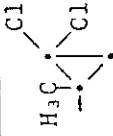
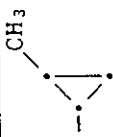
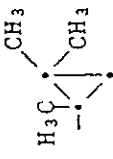
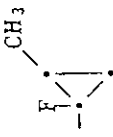
Continuation: Table 1

Comp.no.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physical constant
1.154	H	H	-CH ₂ Cl		m.p. 63-66°C
1.155	H	H	-CH ₃		m.p. 99-109°C
1.156	2-Cl	5-Cl	-CH ₃		
1.157	4-OC ₃ H ₇ -i	H	-CH ₃		
1.158	H	H	-C ₂ H ₅		m.p. 58-61°C
1.159	2-Cl	6-Cl	-CH ₃		
1.160	H	H	-C ₂ H ₅		
1.161	H	H	-CH ₃		

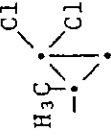
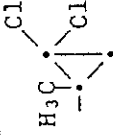
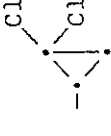
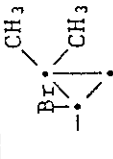
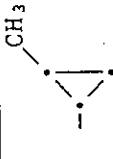
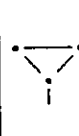
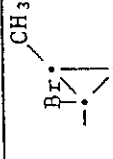
Continuation: Table 1

Comp.no.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physical constant
1.162	H	H	-CH ₂ Cl		m.p. 55-57°C
1.163	2-OCH ₃	H	-CH ₃		
1.164	H	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl		
1.165	H	H	H		
1.166	2-F	3-F	-CH ₃		
1.167	H	H	-C ₂ H ₅		
1.168	H	H	-CH ₃		
1.169	H	H	-CH ₂ Cl		

Continuation: Table 1

Comp.no.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physical constant
1.170	3-OCH ₃	H	-CH ₃		m.p. 47-50°C
1.171	H	H	-CH ₂ Cl		
1.172	2-CH ₃	4-OCH ₃	-CH ₃		
1.173	2-F	4-F	-CH ₃		
1.174	H	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl		
1.175	H	H	-CH ₃		
1.176	H	H	-CH ₂ Cl		
1.177	2-OCHF ₂	H	-CH ₃		

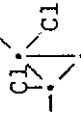
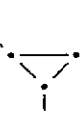
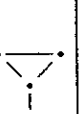
Continuation: Table 1

Comp.no.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physical constant
1.178	H	H	-CH ₂ OH		
1.179	H	H	H		
1.180	2-F	5-F	-CH ₃		oil
1.181	H	H	-CH ₂ OH		
1.182	H	H	-CH ₃		
1.183	H	H	-CHCl ₂		
1.184	4-OCF ₂ CHF ₂	H	-CH ₃		
1.185	H	H	-CH ₂ Cl		

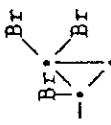
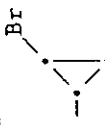
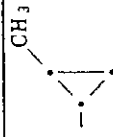
Continuation: Table 1

Comp.no.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physical constant
1.186	H	H	H		
1.187	H	H			oil
1.188	H	H			
1.189	H	H	-CH ₃		
1.190	4-OCF ₂ CHClF	H	-CH ₃		
1.191	H	H	-CH ₂ Cl		
1.192	2-F	6-F	-CH ₃		
1.193	H	H			
1.194	4-OC ₃ H _{7-n}	H	-CH ₃		

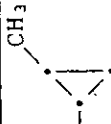
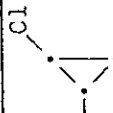
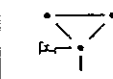
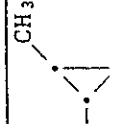
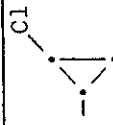
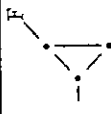
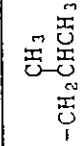
Continuation: Table 1

Comp.no.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physical constant
1.195	H	H			
1.196	H	H	-CH ₃		
1.197	H	H			
1.198	4-OCF ₂ CHCl ₂	H	-CH ₃		
1.199	H	H			
1.200	3-F	4-F	-CH ₃		oil
1.201	H	H	-CClF ₂		m.p. 68-70°C
1.202	3-OC ₂ H ₅	H	-CH ₃		

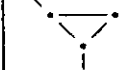
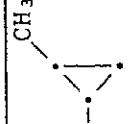
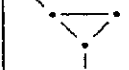
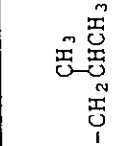
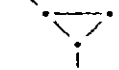
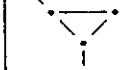
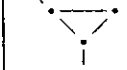
Continuation: Table 1

Comp.no.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physical constant
1.203	H	H	-CH ₃		
1.204	H	H	-CH ₂ Br		
1.205	4-OCF ₂ CFCl ₂	H	-CH ₃		
1.206	2-OCH ₃	5-OCH ₃	-CH ₃		
1.207	H	H	-CH ₂ OH		
1.208	H	H	-CClF ₂		
1.209	H	H	-CH ₂ Br		
1.210	2-OCH ₃	4-OCH ₃	-CH ₃		

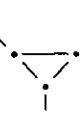
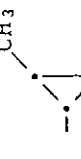
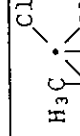
Continuation: Table 1

Comp.no.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physical constant
1.211	H	H			oil
1.212	H	H	-CH ₂ Br		
1.213	H	H			
1.214	H	H	-CH ₂ OH		
1.215	H	H			
1.216	3-OCH ₃	5-OCH ₃	-CH ₃		
1.217	H	H	-CH ₂ Br		
1.218	H	H			m.p. 44-46°C

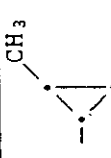
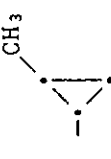
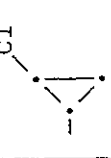
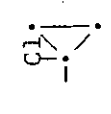
Continuation: Table 1

Comp.no.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physical constant
1.219	2-CH ₃	3-CH ₃	-CH ₃		
1.220	H	H	-CH ₂ OH		
1.221	H	H			
1.222	H	H			
1.223	2-CH ₃	4-CH ₃	-CH ₃		
1.224	H	H	-CH ₂ Br		
1.225	H	H			
1.226	2-CH ₃	5-CH ₃	-CH ₃		

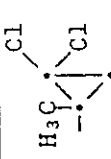
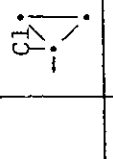
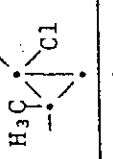
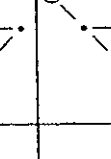
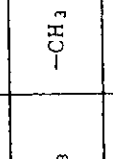
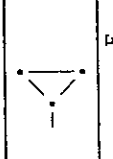
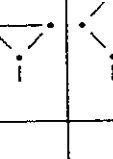
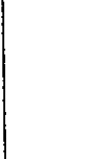
Continuation: Table 1

Comp.no.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physical constant
1.227	H	H	-CH ₂ OH		
1.228	H	H	-CF ₂ CF ₃		m.p. 50-52°C
1.229	H	H	-CH ₂ OH		
1.230	H	H			
1.231	2-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₃		
1.232	H	H	-CH ₂ Br		
1.233	H	H	-CF ₂ CF ₃		
1.234	H	H			

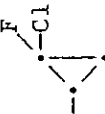
Continuation: Table 1

Comp.no.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physical constant
1.235	H	H			m.p. 58-60°C
1.236	H	H			m.p. 75-77°C
1.237	3-CH ₃	4-CH ₃	-CH ₃		
1.238	H	H	-CH ₂ OH		oil
1.239	H	H	-CH ₂ Br		
1.240	H	H			
1.241	H	H			
1.242	H	H			

Continuation: Table 1

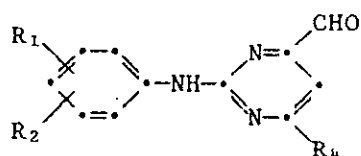
Comp.no.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physical constant
1.243	H	H	-CH ₂ Br		
1.244	H	H			
1.245	3-CH ₃	5-CH ₃	-CH ₃		
1.246	H	H			oil n _D ²⁵ : 1.6232
1.247	3-F	4-CH ₃	-CH ₃		
1.248	H	H			
1.249	H	H	-CH ₂ Br		

Continuation: Table 1

Comp.no.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physical constant
1.250	2-OCHF ₂	4-CH ₃	-CH ₃		m.p. 85-87°C
1.251	3-Cl	4-OCHF ₂	-CH ₃		n _D ²⁵ 1.5898
1.252	3-OCH ₃	4-OCH ₃	-CH ₃		m.p. 74-76°C
1.253	H	H	-CH ₃		m.p. 97-99°C

In the following Tables 2, 3 and 4, intermediate products of the present invention are exemplified.

Table 2: Compounds of the formula



Comp. no.	R ₁	R ₂	R ₄	Physical constant
2.1	H	H		m.p. 112-114°C
2.2	H	H		m.p. 123-127°C
2.3	H	H		m.p. 87-90°C
2.4	4-Cl	H		m.p. 128-132°C
2.5	H	H		
2.6	3-F	H		
2.7	4-F	H		

2. Formulation Examples for liquid active ingredients of formula I (% = percentage by weight)

2.1. <u>Emulsifiable concentrates</u>	a)	b)	c)
a compound of Table 1	25 %	40 %	50 %
calcium dodecylbenzenesulfonate	5 %	8 %	6 %
castor oil polyethylene glycol ether (36 mol of ethylene oxide)	5 %	-	-
tributylphenol polyethylene glycol ether (30 mol of ethylene oxide)	-	12 %	4 %
cyclohexanone	-	15 %	20 %
xylene mixture	65 %	25 %	20 %

Emulsions of any desired concentration can be produced from such concentrates by dilution with water.

2.2. <u>Solutions</u>	a)	b)	c)	d)
a compound of Table 1	80 %	10 %	5 %	95 %
ethylene glycol monomethyl ether	20 %	-	-	-
polyethylene glycol (mol. wt. 400)	-	70 %	-	-
N-methyl-2-pyrrolidone	-	20 %	-	-
epoxidised coconut oil	-	-	1 %	5 %
petroleum fraction (boiling range 160-190°C)	-	-	94 %	-

These solutions are suitable for application in the form of micro-drops.

2.3. <u>Granules</u>	a)	b)
a compound of Table 1	5 %	10 %
kaolin	94 %	-
highly dispersed silicic acid	1 %	-
attapulgate	-	90 %

The active ingredient is dissolved in methylene chloride, the solution is sprayed onto the carrier, and the solvent is subsequently evaporated off in vacuo.

2.4. <u>Dusts</u>	a)	b)
a compound of Table 1	2 %	5 %
highly dispersed silicic acid	1 %	5 %
talcum	97 %	-
kaolin	-	90 %

Ready-for-use dusts are obtained by intimately mixing the carriers with the active ingredient.

Formulation Examples for solid active ingredients of formula I (% = percentage by weight)

2.5. <u>Wettable powders</u>	a)	b)	c)
a compound of Table 1	25 %	50 %	75 %
sodium lignosulfonate	5 %	5 %	-
sodium laurylsulfate	3 %	-	5 %
sodium diisobutylnaphthalene-sulfonate	-	6 %	10 %
octylphenol polyethylene glycol ether (7-8 mol of ethylene oxide)	-	2 %	-
highly dispersed silicic acid	5 %	10 %	10 %
kaolin	62 %	27 %	-

The active ingredient is thoroughly mixed with the adjuvants and the mixture is thoroughly ground in a suitable mill, affording wettable powders which can be diluted with water to give suspensions of the desired concentration.

2.6. Emulsifiable concentrate

a compound of Table 1	10 %
octylphenol polyethylene glycol	

ether (4-5 mol of ethylene oxide)	3 %
calcium dodecylbenzenesulfonate	3 %
castor oil polyglycol ether (35 mol of ethylene oxide)	4 %
cyclohexanone	34 %
xylene mixture	50 %

Emulsions of any required concentration can be obtained from this concentrate by dilution with water.

<u>2.7. Dusts</u>	a)	b)
a compound of Table 1	5 %	8 %
talcum	95 %	-
kaolin	-	92 %

Ready-for-use dusts are obtained by mixing the active ingredient with the carrier and grinding the mixture in a suitable mill.

<u>2.8. Extruder granules</u>	
a compound of Table 1	10 %
N-lignosulfonate	2 %
carboxymethylcellulose	1 %
kaolin	87 %

The active ingredient is mixed and ground with the adjuvants, and the mixture is subsequently moistened with water. The mixture is extruded and then dried in a stream of air.

<u>2.9. Coated granules</u>	
a compound of Table 1	3 %
polyethylene glycol (mol. wt. 200)	3 %
kaolin	94 %

The finely ground active ingredient is uniformly applied,

in a mixer, to the kaolin moistened with polyethylene glycol. Non-dusty coated granules are obtained in this manner.

2.10. Suspension concentrate

a compound of Table 1	40 %
ethylene glycol	10 %
nonylphenol polyethylene glycol	
ether (15 mol of ethylene oxide)	6 %
N-lignosulfonate	10 %
carboxymethylcellulose	1 %
37 % aqueous formaldehyde solution	0.2 %
silicone oil in the form of a 75 %	
aqueous emulsion	0.8 %
water	32 %

The finely ground active ingredient is intimately mixed with the adjuvants, giving a suspension concentrate from which suspensions of any desired concentration can be obtained by dilution with water.

3. Biological Examples

Example 3.1: Action against Venturia inaequalis on apple shoots

Residual protective action

Apple cuttings with 10-20 cm long fresh shoots are sprayed with a spray mixture (0.006 % active ingredient) prepared from a wettable powder formulation of the active ingredient. The treated plants are infected 24 hours later with a conidia suspension of the fungus. The plants are then incubated for 5 days at 90-100 % relative humidity and stood in a greenhouse for a further 10 days at 20-24°C. Scab infestation is evaluated 15 days after infection.

Compounds of Table 1 exhibit good activity against *Venturia* (less than 20 % attack). Thus e.g. compounds nos. 1.1, 1.6, 1.13, 1.14, 1.59, 1.66, 1.69, 1.84, 1.87, 1.94, 1.108, 1.126, 1.145, 1.158, 1.180, 1.200 and 1.236 reduce *Venturia* attack to 0 to 10 %. On the other hand, *Venturia* attack is 100 % in untreated and infected control plants.

Example 3.2: Action against *Botrytis cinerea* on apples
Residual protective action

Artificially damaged apples are treated by the dropwise¹ application to the damaged sites of a spray mixture (0.002 % active ingredient) prepared from a wettable powder formulation of the active ingredient. The treated fruits are then inoculated with a spore suspension of the fungus and incubated for one week at high humidity and about 20°C. Evaluation is made by counting the rotted damaged sites and deriving the fungicidal activity of the test compound therefrom.

Compounds of Table 1 exhibit good activity against *Botrytis* (less than 20 % attack). Thus e.g. compounds nos. 1.1, 1.6, 1.13, 1.14, 1.31, 1.33, 1.35, 1.48, 1.59, 1.66, 1.69, 1.84, 1.87, 1.94, 1.108, 1.126, 1.131, 1.145, 1.158, 1.180 and 1.236 reduce *Botrytis* attack to 0 to 10 %. On the other hand, *Botrytis* attack is 100 % on untreated and infected control plants.

Example 3.3: Action against *Erysiphe graminis* on barley
a) Residual protective action

Barley plants about 8 cm in height are sprayed with a spray mixture (0.006 % active ingredient) prepared from a

¹Translator's note: The word "aufgepropft" (grafted on) which appears here in the German should presumably read "aufgetropft" (literally "dripped on") rendered here "(treated by the) dropwise application....".

wettable powder formulation of the active ingredient. The treated plants are dusted with conidia of the fungus after 3 to 4 hours. The infected barley plants are stood in a greenhouse at about 22°C. The fungus attack is evaluated after 10 days.

Compounds of Table 1 exhibit good activity against Erysiphe (less than 20 % attack). Thus e.g. compounds nos. 1.1, 1.6, 1.13, 1.14, 1.35, 1.48, 1.59, 1.66, 1.69, 1.84, 1.87, 1.94, 1.108, 1.131, 1.158 and 1.236 reduce Erysiphe attack to 0 to 10 %. On the other hand, Erysiphe attack is 100 % on untreated and infected control plants.

Example 3.4: Action against Helminthosporium gramineum
Wheat grains are contaminated with a spore suspension of the fungus and dried. The contaminated grains are dressed with a suspension of the test compound prepared from a wettable powder (600 ppm of active ingredient, based on the weight of the seeds). Two days later the grains are placed in suitable agar dishes and the development of fungus colonies around the grains is assessed after another 4 days. The effectiveness of the test compounds is evaluated on the basis of the number and size of the fungus colonies. The compounds of the Table substantially prevent fungus attack (0 to 10 %).

Example 3.5: Action against Colletotrichum lagenarium on cucumbers

After a cultivation period of two weeks, cucumber plants are sprayed with a spray mixture (concentration 0.002 %) prepared from a wettable powder formulation of the active ingredient. After two days the plants are infected with a spore suspension (1.5×10^5 spores/ml) of the fungus and incubated for 36 hours at 23°C and high humidity. Incubation is then continued at normal

humidity and about 22-23°C. Evaluation of fungus attack is made 8 days after infection. Fungus attack is 100 % on untreated and infected control plants.

Compounds of Table 1 exhibit good activity and inhibit the spread of the disease. Fungus attack is reduced to 20 % or less.

Example 3.6: a) Contact action against *Nephotettix cincticeps* and *Nilaparvata lugens* (nymphs)

The test is carried out with growing rice plants. For this purpose 4 plants (14-20 days old) about 15 cm in height are planted into each of a number of pots (diameter 5.5 cm).

The plants are sprayed on a rotary table with 100 ml of an aqueous emulsion preparation comprising 400 ppm of the active ingredient. After the spray coating has dried, each plant is populated with 20 nymphs of the test organisms in the third stage. To prevent the plant- and leaf-hoppers from escaping, a glass cylinder which is open at both ends is slipped over each of the populated plants and covered with a gauze top. The nymphs are kept on the treated plants for 6 days until they have reached the adult stage. An evaluation is made on the basis of percentage mortality 6 days after population of the plants. The test is carried out at about 27°C and 60 % relative humidity. The plants are exposed to light for a period of 16 hours per day.

b) Systemic action against *Nilaparvata lugens* (in water)

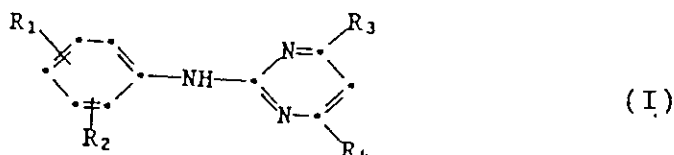
Rice plants about 10 days old (about 10 cm high) are placed in a plastics beaker which contains 150 ml of an aqueous emulsion preparation of the test compound in a concentration of 100 ppm and is closed by a perforated plastics lid. The roots of each of the rice plants are

pushed through a hole in the plastics lid into the aqueous test preparation. Then the rice plants are populated with 20 nymphs of *Nilaparvata lugens* in the N2 to N3 stage and covered with a plastics cylinder. The test is carried out at about 26°C and 60 % relative humidity, and the plants are exposed to light for a period of 16 hours per day. After five days the number of dead test organisms is assessed in comparison with untreated controls. It is thus established whether the active ingredient absorbed via the roots kills the test organisms at the upper parts of the plants.

Compounds of Table 1 exhibit a pronounced killing action on the rice pests both in test a) and in test b). The mortality rate is 80 % or above. Almost total mortality (98-100 %) is achieved with compounds nos. 1.1, 1.6, 1.14, 1.59, 1.66, 1.87, 1.94, 1.108 and 1.236.

Patent Claims for the Contracting States AT, BE, CH, DE,
FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE

1. A compound of formula I including an acid addition salt or a metal salt complex thereof



in which:

R₁ is hydrogen, halogen, C₁-C₃alkyl, trifluoromethyl, C₁-C₃alkoxy or C₁-C₃haloalkoxy;
R₂ is hydrogen, halogen, C₁-C₃alkyl, trifluoromethyl or C₁-C₃alkoxy;
R₃ is hydrogen; C₁-C₄alkyl; or C₁-C₄alkyl substituted by halogen or by hydroxy; cyclopropyl; or cyclopropyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents selected from methyl and halogen; and
R₄ is C₃-C₆cycloalkyl or C₃-C₆cycloalkyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents selected from methyl and halogen.

2. A compound of formula I according to claim 1, in which R₃ and R₄ have the meanings given and R₁ and R₂ are hydrogen.

3. A compound of formula I according to claim 1, in which:

R₁ is hydrogen, halogen, C₁-C₃alkyl, trifluoromethyl, C₁-C₃alkoxy or C₁-C₃haloalkoxy;
R₂ is hydrogen, halogen, C₁-C₃alkyl, trifluoromethyl or C₁-C₃alkoxy;
R₃ is hydrogen, C₁-C₄alkyl or C₁-C₄alkyl substituted by halogen; and
R₄ is C₃-C₆cycloalkyl or C₃-C₆cycloalkyl substituted by methyl or by halogen.

4. A compound of formula I according to claim 3, in which:

R₁ is hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, methyl, ethyl, trifluoromethyl, methoxy, ethoxy or halomethoxy;
R₂ is hydrogen, fluorine, chlorine, methyl, trifluoromethyl, methoxy or ethoxy;
R₃ is hydrogen, methyl, ethyl, n-propyl or sec-butyl, or is methyl substituted by fluorine, chlorine or by bromine; and
R₄ is C₃-C₆cycloalkyl or C₃-C₆cycloalkyl substituted by methyl, fluorine, chlorine or by bromine.

5. A compound of formula I according to claim 1, in which:

R₁ is hydrogen, fluorine, chlorine, methyl, trifluoromethyl, methoxy or difluoromethoxy;
R₂ is hydrogen, fluorine, chlorine, methyl, trifluoromethyl or methoxy;
R₃ is hydrogen; C₁-C₃alkyl; C₁-C₂alkyl substituted by halogen or by hydroxy; cyclopropyl; or cyclopropyl substituted by methyl or by halogen; and
R₄ is C₃-C₆cycloalkyl or C₃-C₄cycloalkyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents selected from methyl and halogen.

6. A compound of formula I according to claim 1, in which:

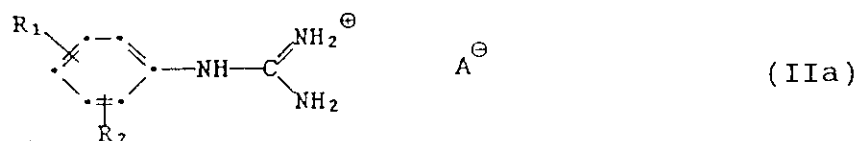
R₁ and R₂ are hydrogen;
R₃ is C₁-C₃alkyl; methyl substituted by fluorine, chlorine, bromine or by hydroxy; cyclopropyl; or cyclopropyl substituted by methyl, fluorine, chlorine or by bromine; and
R₄ is C₃-C₄cycloalkyl or C₃-C₄cycloalkyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents selected from methyl and fluorine, chlorine and bromine.

7. A compound according to claim 3 selected from
2-phenylamino-4-methyl-6-cyclopropylpyrimidine,
2-phenylamino-4-ethyl-6-cyclopropylpyrimidine,
2-phenylamino-4-methyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrim-
idine, and
2-(p-fluorophenylamino)-4-methyl-6-cyclopropylpyrimidine.

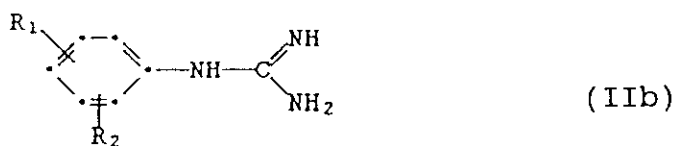
8. A compound according to claim 1, selected from
2-phenylamino-4,6-bis(cyclopropyl)pyrimidine,
2-phenylamino-4-hydroxymethyl-6-cyclopropylpyrimidine,
2-phenylamino-4-fluoromethyl-6-cyclopropylpyrimidine,
2-phenylamino-4-hydroxymethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-
pyrimidine,
2-phenylamino-4-methyl-6-(2-fluorocyclopropyl)-pyrim-
idine,
2-phenylamino-4-methyl-6-(2-chlorocyclopropyl)-pyrim-
idine,
2-phenylamino-4-methyl-6-(2-difluorocyclopropyl)-pyrim-
idine,
2-phenylamino-4-fluoromethyl-6-(2-fluorocyclopropyl)-
pyrimidine,
2-phenylamino-4-fluoromethyl-6-(2-chlorocyclopropyl)-
pyrimidine,
2-phenylamino-4-fluoromethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-
pyrimidine and
2-phenylamino-4-ethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidine.

9. A process for the preparation of a compound of formula
I, which comprises

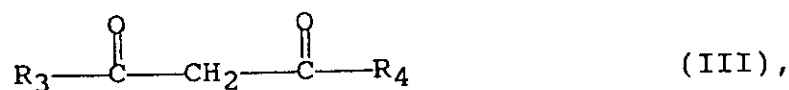
1) reacting a phenylguanidine salt of formula IIa



or the guanidine base of formula IIb



with a diketone of formula III



with or without solvents, at temperatures of from 60°C to 160°C; or

2) reacting urea with a diketone of formula III in the presence of an acid in an inert solvent at temperatures of from 20°C to 140°C, and then cyclising at reflux temperature to give a pyrimidine compound of formula V



exchanging the OH group in the resulting compound for halogen using excess POHal₃, in the presence or in the absence of a solvent, at temperatures of from 50°C to 110°C, to yield



Hal in the above formulae being halogen, and further reacting the resulting compound of formula VI with an aniline compound of formula VII



at from 60°C to 120°C, depending on the reaction condi-

tions either

a) in the presence of a proton acceptor, with or without solvents, or

b) in the presence of an acid in an inert solvent; or

3) cyclising a guanidine salt of formula VIII



with a diketone of formula III

a) without solvents at temperatures of from 100°C to 160°C, or

b) in an inert solvent at temperatures of from 30°C to 140°C,

to give a pyrimidine compound of formula IX



and reacting the resulting compound with a compound of formula X



in the presence of a proton acceptor in aprotic solvents at temperatures of from 30°C to 140°C to remove HY, the substituents R₁ to R₄ in formulae II to X being as defined for formula I, A[⊖] being an acid anion and Y being halogen.

10. A composition for controlling or preventing attack by noxious insects or microorganisms, which comprises as active ingredient at least one compound of formula I

according to claim 1, together with a suitable carrier.

11. A composition according to claim 10, which comprises as active ingredient at least one compound of formula I according to claim 2.

12. A composition according to claim 10, which comprises as active ingredient at least one compound of formula I according to claim 3.

13. A composition according to claim 10, which comprises as active ingredient at least one compound of formula I according to claim 4.

14. A composition according to claim 10, which comprises as active ingredient at least one compound of formula I according to any one of claims 5 to 8.

15. A method of controlling or preventing an attack on cultivated plants by noxious insects or phytopathogenic microorganisms, which comprises applying as active ingredient to the plant, to parts of plants or to the locus thereof, a compound of formula I according to claim 1.

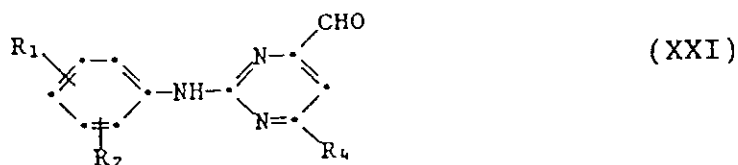
16. A method according to claim 15, which comprises applying as active ingredient a compound according to any one of claims 2 to 8.

17. A method according to claim 15, wherein phytopathogenic fungi are controlled.

18. A process for the preparation of an agrochemical composition according to claim 10, which comprises intimately mixing at least one compound of formula I according to claim 1 with suitable solid or liquid

adjuvants and/or surfactants.

19. A compound of formula XXI



in which:

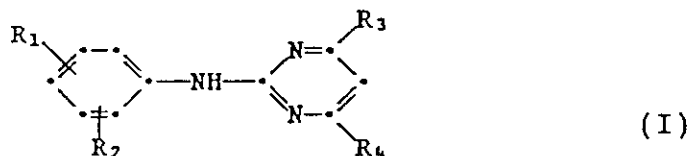
R₁ is hydrogen, halogen, C₁-C₃alkyl, trifluoromethyl, C₁-C₃alkoxy or C₁-C₃haloalkoxy;

R₂ is hydrogen, halogen, C₁-C₃alkyl, trifluoromethyl or C₁-C₃alkoxy; and

R₄ is C₃-C₆cycloalkyl or C₃-C₆cycloalkyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents selected from methyl and halogen.

Patent Claims for the Contracting State ES

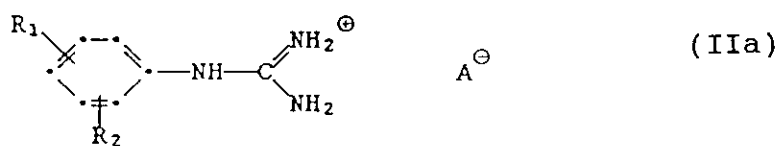
1. A process for the preparation of a compound of formula I



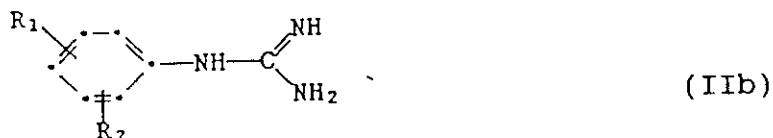
in which:

R₁ is hydrogen, halogen, C₁-C₃alkyl, trifluoromethyl, C₁-C₃alkoxy or C₁-C₃haloalkoxy;
 R₂ is hydrogen, halogen, C₁-C₃alkyl, trifluoromethyl or C₁-C₃alkoxy;
 R₃ is hydrogen; C₁-C₄alkyl; or C₁-C₄alkyl substituted by halogen or by hydroxy; cyclopropyl; or cyclopropyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents selected from methyl and halogen; and
 R₄ is C₃-C₆cycloalkyl or C₃-C₆cycloalkyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents selected from methyl and halogen, which comprises

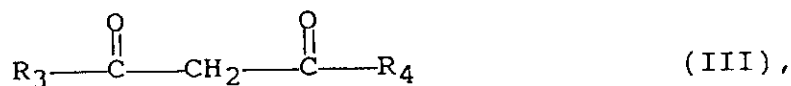
- 1) reacting a phenylguanidine salt of formula IIa



or the guanidine base of formula IIb



with a diketone of formula III



with or without solvents, at temperatures of from 60°C to 160°C; or

2) reacting urea with a diketone of formula III in the presence of an acid in an inert solvent at temperatures of from 20°C to 140°C, and then cyclising at reflux temperature to give a pyrimidine compound of formula V



exchanging the OH group in the resulting compound for halogen using excess POHal₃, in the presence or in the absence of a solvent, at temperatures of from 50°C to 110°C, to yield



Hal in the above formulae being halogen, and further reacting the resulting compound of formula VI with an aniline compound of formula VII



at from 60°C to 120°C, depending on the reaction conditions either

a) in the presence of a proton acceptor, with or without solvents, or

b) in the presence of an acid in an inert solvent; or

3) cyclising a guanidine salt of formula VIII



with a diketone of formula III

- a) without solvents at temperatures of from 100°C to 160°C, or
 - b) in an inert solvent at temperatures of from 30°C to 140°C,
- to give a pyrimidine compound of formula IX



and reacting the resulting compound with a compound of formula X



in the presence of a proton acceptor in aprotic solvents at temperatures of from 30°C to 140°C to remove HY, the substituents R₁ to R₄ in formulae II to X being as defined for formula I, A[⊖] being an acid anion and Y being halogen.

2. A process according to claim 1, which comprises preparing a compound in which R₁ and R₂ are hydrogen and the other substituents are as defined.

3. A process according to claim 1, which comprises preparing a compound in which:

- R₁ is hydrogen, halogen, C₁-C₃alkyl, trifluoromethyl, C₁-C₃alkoxy or C₁-C₃haloalkoxy;
- R₂ is hydrogen, halogen, C₁-C₃alkyl, trifluoromethyl or C₁-C₃alkoxy;
- R₃ is hydrogen, C₁-C₄alkyl or C₁-C₄alkyl substituted by halogen; and
- R₄ is C₃-C₆cycloalkyl or C₃-C₆cycloalkyl substituted by

methyl or by halogen.

4. A process according to claim 1, which comprises preparing a compound in which:

R₁ is hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, methyl, ethyl, trifluoromethyl, methoxy, ethoxy or halomethoxy;

R₂ is hydrogen, fluorine, chlorine, methyl, trifluoromethyl, methoxy or ethoxy;

R₃ is hydrogen, methyl, ethyl, n-propyl or sec-butyl, or is methyl substituted by fluorine, chlorine or by bromine; and

R₄ is C₃-C₆cycloalkyl or C₃-C₆cycloalkyl substituted by methyl, fluorine, chlorine or by bromine.

5. A process according to claim 1, which comprises preparing a compound in which:

R₁ is hydrogen, fluorine, chlorine, methyl, trifluoromethyl, methoxy or difluoromethoxy;

R₂ is hydrogen, fluorine, chlorine, methyl, trifluoromethyl or methoxy;

R₃ is hydrogen; C₁-C₃alkyl; C₁-C₂alkyl substituted by halogen or by hydroxy; cyclopropyl; or cyclopropyl substituted by methyl or by halogen; and

R₄ is C₃-C₆cycloalkyl or C₃-C₄cycloalkyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents selected from methyl and halogen.

6. A process according to claim 1, which comprises preparing a compound in which:

R₁ and R₂ are hydrogen;

R₃ is C₁-C₃alkyl; methyl substituted by fluorine, chlorine, bromine or by hydroxy; cyclopropyl; or cyclopropyl substituted by methyl, fluorine, chlorine or by bromine; and

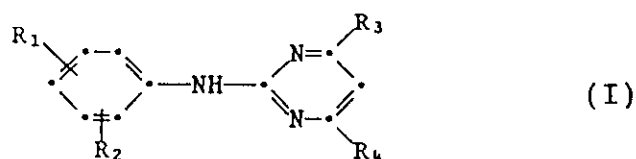
R₄ is C₃-C₄cycloalkyl or C₃-C₄cycloalkyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents

selected from methyl and fluorine, chlorine and bromine.

7. A process according to claim 1, which comprises preparing a compound selected from
2-phenylamino-4-methyl-6-cyclopropylpyrimidine,
2-phenylamino-4-ethyl-6-cyclopropylpyrimidine,
2-phenylamino-4-methyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidine, and
2-(p-fluorophenylamino)-4-methyl-6-cyclopropylpyrimidine.

8. A process according to claim 1, which comprises preparing a compound selected from
2-phenylamino-4,6-bis(cyclopropyl)pyrimidine,
2-phenylamino-4-hydroxymethyl-6-cyclopropylpyrimidine,
2-phenylamino-4-fluoromethyl-6-cyclopropylpyrimidine,
2-phenylamino-4-hydroxymethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidine,
2-phenylamino-4-methyl-6-(2-fluorocyclopropyl)-pyrimidine,
2-phenylamino-4-methyl-6-(2-chlorocyclopropyl)-pyrimidine,
2-phenylamino-4-methyl-6-(2-difluorocyclopropyl)-pyrimidine,
2-phenylamino-4-fluoromethyl-6-(2-fluorocyclopropyl)-pyrimidine,
2-phenylamino-4-fluoromethyl-6-(2-chlorocyclopropyl)-pyrimidine,
2-phenylamino-4-fluoromethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidine and
2-phenylamino-4-ethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidine.

9. A composition for controlling or preventing attack by noxious insects or microorganisms, which comprises as active ingredient, together with a suitable carrier, at least one compound of formula I



in which:

R₁ is hydrogen, halogen, C₁-C₃alkyl, trifluoromethyl, C₁-C₃alkoxy or C₁-C₃haloalkoxy;

R₂ is hydrogen, halogen, C₁-C₃alkyl, trifluoromethyl or C₁-C₃alkoxy;

R₃ is hydrogen; C₁-C₄alkyl; or C₁-C₄alkyl substituted by halogen or by hydroxy; cyclopropyl; or cyclopropyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents selected from methyl and halogen; and

R₄ is C₃-C₆cycloalkyl or C₃-C₆cycloalkyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents selected from methyl and halogen.

10. A composition according to claim 9, which comprises as active ingredient at least one compound of formula I in which R₃ and R₄ have the meanings given and R₁ and R₂ are hydrogen.

11. A composition according to claim 9, which comprises as active ingredient at least one compound of formula I in which:

R₁ is hydrogen, halogen, C₁-C₃alkyl, trifluoromethyl, C₁-C₃alkoxy or C₁-C₃haloalkoxy;

R₂ is hydrogen, halogen, C₁-C₃alkyl, trifluoromethyl or C₁-C₃alkoxy;

R₃ is hydrogen, C₁-C₄alkyl or C₁-C₄alkyl substituted by halogen; and

R₄ is C₃-C₆cycloalkyl or C₃-C₆cycloalkyl substituted by methyl or by halogen.

12. A composition according to claim 9, which comprises

as active ingredient at least one compound of formula I in which:

R₁ is hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, methyl, ethyl, trifluoromethyl, methoxy, ethoxy or halomethoxy;
R₂ is hydrogen, fluorine, chlorine, methyl, trifluoromethyl, methoxy or ethoxy;
R₃ is hydrogen, methyl, ethyl, n-propyl or sec-butyl, or is methyl substituted by fluorine, chlorine or by bromine; and
R₄ is C₃-C₆cycloalkyl or C₃-C₆cycloalkyl substituted by methyl, fluorine, chlorine or by bromine.

13. A composition according to claim 9, which comprises as active ingredient at least one compound of formula I in which:

R₁ is hydrogen, fluorine, chlorine, methyl, trifluoromethyl, methoxy or difluoromethoxy;
R₂ is hydrogen, fluorine, chlorine, methyl, trifluoromethyl or methoxy;
R₃ is hydrogen; C₁-C₃alkyl; C₁-C₂alkyl substituted by halogen or by hydroxy; cyclopropyl; or cyclopropyl substituted by methyl or by halogen; and
R₄ is C₃-C₆cycloalkyl or C₃-C₄cycloalkyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents selected from methyl and halogen.

14. A composition according to claim 9, which comprises as active ingredient at least one compound of formula I in which:

R₁ and R₂ are hydrogen;
R₃ is C₁-C₃alkyl; methyl substituted by fluorine, chlorine, bromine or by hydroxy; cyclopropyl; or cyclopropyl substituted by methyl, fluorine, chlorine or by bromine; and
R₄ is C₃-C₄cycloalkyl or C₃-C₄cycloalkyl mono- to tri-substituted by the same or different substituents

selected from methyl and fluorine, chlorine and bromine.

15. A composition according to claim 9, which comprises as active ingredient at least one compound of formula I selected from

2-phenylamino-4-methyl-6-cyclopropylpyrimidine,
2-phenylamino-4-ethyl-6-cyclopropylpyrimidine,
2-phenylamino-4-methyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidine, and
2-(p-fluorophenylamino)-4-methyl-6-cyclopropylpyrimidine.

16. A composition according to claim 9, which comprises as active ingredient at least one compound of formula I selected from

2-phenylamino-4,6-bis(cyclopropyl)pyrimidine,
2-phenylamino-4-hydroxymethyl-6-cyclopropylpyrimidine,
2-phenylamino-4-fluoromethyl-6-cyclopropylpyrimidine,
2-phenylamino-4-hydroxymethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidine,
2-phenylamino-4-methyl-6-(2-fluorocyclopropyl)-pyrimidine,
2-phenylamino-4-methyl-6-(2-chlorocyclopropyl)-pyrimidine,
2-phenylamino-4-methyl-6-(2-difluorocyclopropyl)-pyrimidine,
2-phenylamino-4-fluoromethyl-6-(2-fluorocyclopropyl)-pyrimidine,
2-phenylamino-4-fluoromethyl-6-(2-chlorocyclopropyl)-pyrimidine,
2-phenylamino-4-fluoromethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidine and
2-phenylamino-4-ethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidine.

17. A method of controlling or preventing an attack on cultivated plants by noxious insects or phytopathogenic microorganisms, which comprises applying as active

ingredient to the plant, to parts of plants or to the locus thereof, a compound of formula I according to claim 9.

18. A method according to claim 17, which comprises applying as active ingredient a compound according to any one of claims 10 to 16.

19. A method according to claim 17, wherein phytopathogenic fungi are controlled.

20. A process for the preparation of an agrochemical composition according to claim 9, which comprises intimately mixing at least one compound of formula I according to claim 9 with suitable solid or liquid adjuvants and/or surfactants.