



Patentdirektoratet  
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 5733/88

(51) Int.Cl.6

C 07 D 401/12

(22) Indleveringsdag: 14 okt 1988

C 07 D 253/06

(41) Alm. tilgængelig: 17 apr 1989

// A 01 N 43/707

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 18 aug 1997

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 16 okt 1987 CH 4062/87

(73) Patenthaver: \*Novartis AG; Schwarzwaldallee 215; 4058 Basel, CH

(72) Opfinder: Haukur \*Kristinsson; CH

(74) Fuldmægtig: Dansk Patent Kontor A/S

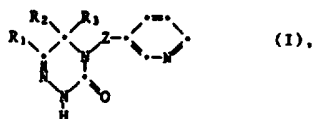
(54) N-(substitueret amino)-triazinon-forbindelser samt salte deraf med organiske og uorganiske syrer, en fremgangsmåde til fremstilling af N-(substitueret amino)-triazinon-forbindelserne, og aminotriazinoner, der kan anvendes til fremstilling af N-(substitueret amino)-triazinon-forbindelserne

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

5733-88

Der beskrives nye substituerede N-amino-1,2,4-triazinoner med formlen



hvor

R<sub>1</sub> er H, alkyl, cycloalkyl, alkoxyalkyl, halogenalkyl, phenyl, benzyl, phenethyl, phenpropyl, phenbutyl, phenpentyl eller en én eller to gange med halogen, alkyl, halogenalkyl, methoxy og/eller ethoxy substitueret phenyl-, benzyl-, phenethyl-, phenpropyl-, phenbutyl- eller phenpentygruppe,

R<sub>2</sub> er H, alkyl, cycloalkyl, usubstitueret eller med alkyl, halogen eller halogenalkyl substitueret phenyl, eller R<sub>1</sub> og R<sub>2</sub> tilsammen er en mættet eller umættet carbocyclisk gruppe,

R<sub>3</sub> er H eller alkyl, ogZ er -N=CH- eller -NH-CH<sub>2</sub>-,

fortsættes

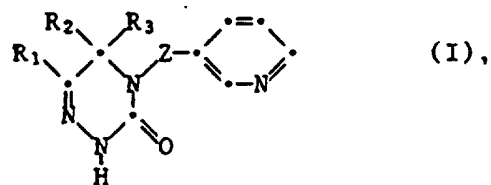
5733-88

samt salte deraf med organiske eller uorganiske syrer, fremgangsmåder og mellemprodukter til fremstilling deraf, anvendelse ved bekæmpelse af skadeorganismer samt midler til bekæmpelse af skadeorganismer indeholdende en forbindelse med formlen I som aktivt stof.

Det foretrukne anvendelsesområde er bekæmpelse af skadeorganismer hos dyr og planter.

Den foreliggende opfindelse angår hidtil ukendte N-(substitueret amino)-triazinonforbindelser samt salte deraf med organiske eller uorganiske syrer, en fremgangsmåde til fremstilling af N-(substitueret amino)-triazinon-forbindelserne samt hidtil ukendte aminotriazinoner.

N-(substitueret amino)-triazinon-forbindelserne ifølge opfindelsen er ejendommelige ved, at de har formlen



10 hvori

$R_1$  er hydrogen, C(1-4)-alkyl, C(3-6)-cycloalkyl, phenyl eller mono- eller dihalogenphenyl,

$R_2$  er hydrogen eller C(1-4)-alkyl,

$R_3$  er hydrogen eller C(1-4)-alkyl, og

15  $Z$  er  $-N=CH-$  eller  $-NH-CH_2-$ ,

eller er salte deraf med organiske eller uorganiske syrer.

Eksempler på organiske og uorganiske syrer er bl.a. hydrogenchloridsyre, hydrogenbromidsyre, salpetersyre, forskellige phosphorsyrer, svovlsyre, eddikesyre, propionsyre, smørsyre, valerianesyre, oxalsyre, malonsyre, maleinsyre, fumarsyre, mælkesyre, vinsyre eller salicylsyre.

Alkylgrupper  $R_1$ ,  $R_2$  og  $R_3$  kan være ligekædede eller forgrenede. Sådanne alkylgrupper er methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, i-butyl, sek-butyl eller tert-butyl.

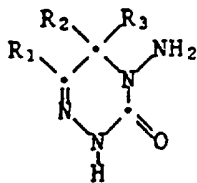
Cycloalkylgrupper  $R_1$  er eksempelvis cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl eller cyclohexyl.

Halogen omfatter fluor og chlor samt brom og iod, hvor fluor og chlor foretrækkes.

Blandt forbindelserne med formlen I foretrækkes de forbindelser, hvori  $R_1$  er hydrogen, C(1-4)-alkyl, cyclopropyl eller phenyl,  $R_2$  er hydrogen, methyl eller ethyl,  $R_3$  er hydrogen eller methyl, og Z er  $-N=CH-$ .

De omhandlede forbindelser med formlen I kan fremstilles på i og for sig kendt måde. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at man

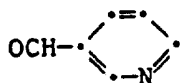
A) omsætter en aminotriazinon med formlen



(II)

hvori  $R_1$ ,  $R_2$  og  $R_3$  har de ovenfor angivne betydninger, med aldehydet med formlen

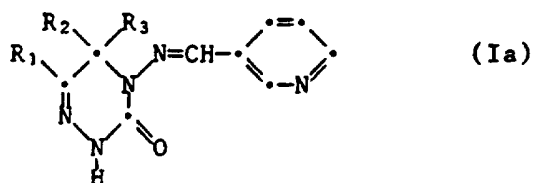
15



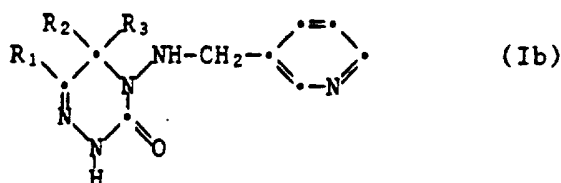
(III)

og eventuelt

B) omdanner den dannede pyridyl-methylenamino-triazinon med formlen



ved selektiv reduktion til en pyridyl-methylamino-triazinon med formlen



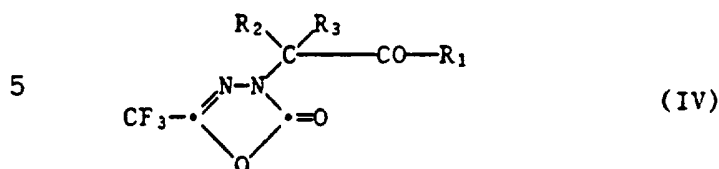
5

hvor  $R_1$ ,  $R_2$  og  $R_3$  har de ovenfor anførte betydninger.

Fremgangsmåde A gennemføres sædvanligvis under normalt tryk i nærværelse af en katalytisk mængde af en stærk syre og i et opløsningsmiddel. Reaktionstemperaturen ligger ved  
 10 fra 10 til 100°C, fortrinsvis fra 40 til 80°C. Som syrer anvendes stærke uorganiske syrer, såsom f.eks. mineral-syrer, især saltsyre. Som opløsningsmiddel anvendes alkoholer, ethere og etheragtige forbindelser, nitriler eller også vand.

15 Fremgangsmåde B gennemføres sædvanligvis under normalt eller let forhøjet tryk i nærværelse af en passende hydrogeneringskatalysator og i et opløsningsmiddel. Anvendelige hydrogeneringskatalysatorer er de gængse platin-, palladium- eller nikkell-katalysatorer, såsom f.eks. Raney-  
 20 nikkell eller også hydrid, såsom f.eks. natriumborhydrid. Som opløsningsmiddel anvendes alkoholer, eddikesyre, ethylacetat eller også vand.

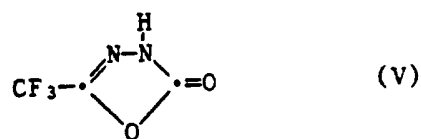
Aminotriazinoner med formelen II kan fremstilles f.eks. ved ringomlejring med hydrazinhydrat ved, at man omsætter en oxadiazolon med formelen



hvor  $R_1$ ,  $R_2$  og  $R_3$  har de under formel I anførte betydninger, med hydrazinhydrat ( $H_2N-NH_2 \cdot H_2O$ ).

Fremgangsmåden til fremstilling af aminotriazinoner med formelen II gennemføres sædvanligvis under normalt tryk og eventuelt i et opløsningsmiddel. Temperaturen ligger ved mellem 15 og 120°C, fortrinsvis mellem 20 og 80°C. Anvendelige opløsningsmidler er bl.a. vand, nitriler, såsom acetonitril, alkoholer, dioxan eller tetrahydrofuran.

Oxadiazolonerne med formelen IV kan fremstilles på i og for sig kendt måde ved, at man f.eks. omsætter 5-trifluor-methyl-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on med formelen



med en keton med formelen

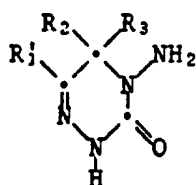


20 hvor  $R_1$ ,  $R_2$  og  $R_3$  har de under formel I anførte betydninger, og X er halogen.

Fremgangsmåden til fremstilling af oxadiazoloner med formelen IV gennemføres ved normalt tryk i nærværelse af en base i et opløsningsmiddel. Temperaturen ligger på mellem  
 5 0 og 150°C, fortrinsvis mellem 20 og 100°C. Som baser kan anvendes organiske og uorganiske baser, såsom f.eks. trimethylamin, alkoholater, natriumhydroxid eller natriumhydrid. Som opløsningsmiddel kan anvendes bl.a. alkoholer, halogenerede carbonhydrider, såsom f.eks. chloroform, nitriler, såsom f.eks. acetonitril, tetrahydrofuran, dioxan, dimethylsulfoxid eller også vand.  
 10

4-Amino-6-phenyl-1,2,4-triazin-3-on, dvs. forbindelsen med formelen II, hvori  $R_1$  er phenyl, og  $R_2$  og  $R_3$  hver for sig er hydrogen, er kendt (Liebig's Annalen der Chemie, 749,  
 15 125 (1971)).

De hidtil ukendte aminotriazinoner ifølge opfindelsen er ejendommelige ved, at de har formelen



(IIa),

hvori

- 20  $R_1$  er hydrogen, C(1-4)-alkyl, C(3-6)-cycloalkyl, eller mono- eller dihalogenphenyl,  
 $R_2$  er hydrogen eller C(1-4)-alkyl, og  
 $R_3$  er hydrogen eller C(1-4)-alkyl.

25 Oxadiazolonerne med formelen IV er ligeledes hidtil ukendte forbindelser.

Forbindelserne med formlerne III, V og VI er kendte eller kan fremstilles på i og for sig kendt måde.

Det har overraskende vist sig, at de omhandlede forbindelser med formlen I foruden god planteforligelighed har en bedre forligelighed over for mennesker og varmblodede dyr  
5 og en højere stabilitet end kendte phosphorsyreestere og carbamater. De kan derfor udmærket anvendes til bekæmpelse af skadeorganismer, først og fremmest til bekæmpelse af skadeorganismer, især insekter, som angriber planter og dyr.

10 Forbindelserne med formlen I kan især anvendes til bekæmpelse af insekter af ordnerne Lepidoptera, Coleoptera, Homoptera, Heteroptera, Diptera, Thysanoptera, Orthoptera, Anoplura, Siphonaptera, Mallophaga, Thysanura, Isoptera, Psocoptera og Hymenoptera samt repræsentanter af ordenen  
15 Akarina.

Ved hjælp af forbindelser med formlen I kan man især bekæmpe planteskadelige insekter, specielt planteskadelige insekter i pryd- og nytteplanter, især i bomulds kulturer, grøntsagskulturer, riskulturer og frugtkulturer. I denne  
20 sammenhæng bør det fremhæves, at de omhandlede forbindelser udmærker sig både ved en stærkt udpræget systemisk virkning samt kontaktvirkning mod sugende insekter, først og fremmest mod insekter af familien Aphididae, såsom f.eks. *Aphis fabae*, *Aphis craccivora* og *Myzus persicae*,  
25 som kun vanskeligt kan bekæmpes med de gængse midler.

Den gode pesticide virkning af de omhandlede forbindelser med formlen I svarer til en mortalitetsgrad på mindst 50-60% af de nævnte skadeorganismer.

30 Virkningen af de omhandlede forbindelser eller midler, der indeholder disse forbindelser, kan forøges væsentligt ved tilsætning af andre insekticider og/eller akaricider og tilpasses de givne forhold. Som tilsætningsstoffer kan bl.a. anvendes repræsentanter af følgende klasser af aktivt stof: Organiske phosphorforbindelser, nitrophen-

ler og derivater, formamidiner, urinstoffer, carbamater, pyrethroider, chlorerede carbonhydrider og Bacillus thuringiensis-præparater.

- 5 Forbindelserne med formlen I anvendes til bekæmpelse af skadeorganismer i uforandret form eller fortrinsvis sammen med de inden for formuleringsteknikken gængse hjælpemidler og videreforarbejdes f.eks. til emulsionskoncentrater, direkte sprøjtbare eller fortyndelige opløsninger, fortyndede emulsioner, sprøjtepulvere, opløselige pulvere, spraymidler, granulater og kapsler i f.eks. polymere stoffer, på kendt måde. Anvendelsesfremgangsmåderne, såsom sprøjtning, tågedannelse, forstøvning, udstrøning eller påhældning, vælges ligesom midlerne i overensstemmelse med de tilstræbte mål og de givne forhold.

Formuleringen, dvs. midlerne, præparaterne og sammensætningerne, der indeholder det aktive stof med formlen I eller kombinationer af de aktive stoffer sammen med andre insekticider eller akaricider, og eventuelt et fast eller flydende tilsætningsstof, fremstilles på kendt måde, f.eks. ved omhyggelig blanding og/eller formaling af de aktive stoffer med strækkemidler, såsom f.eks. opløsningsmidler, faste bærestoffer og eventuelt overfladeaktive forbindelser (tensider).

- 25 Som opløsningsmidler kan anvendes: Aromatiske carbonhydrider, fortrinsvis fraktionerne C(8-12), såsom f.eks. xyleneblandinger eller substituerede naphthalener, phthal-syreestere, såsom dibutyl- eller dioctylphthalat, aliphatiske carbonhydrider, såsom cyclohexan eller paraffiner, 30 alkoholer og glycoler samt deres ethere og estere, såsom ethanol, ethylenglycol, ethylenglycolmonomethyl- eller -ethylether, ketoner, såsom cyclohexanon, stærkt polære opløsningsmidler, såsom N-methyl-2-pyrrolidon, dimethylsulfoxid eller dimethylformamid, såsom eventuelt epoxiderede planteolier, såsom epoxideret kokosolie eller 35

sojaolie, eller vand.

Som faste bærestoffer, f.eks. til spraymidler og dispergerbare pulvere, anvendes som regel naturligt  
5 stenmel, såsom calcit, talkum, kaolin, montmorillonit eller attapulgit. Til forbedring af de fysiske egenskaber kan der også tilsættes højdisperse kiselsyrer eller højdisperse sugedygtige polymerisater. Som findelte, adsorptive granulatbærere kan der anvendes porøse typer,  
10 såsom f.eks. pimpsten, tegl, sepiolit eller bentonit, som ikke sorptive bærematerialer, f.eks. calcit eller sand. Derudover kan der anvendes en række granulerede uorganiske eller organiske materialer, såsom især dolomit eller findelte planteremanenser.

15 Som overfladeaktive forbindelser kan der alt efter arten af forsøgsforbindelsen med formlen I eller kombinationerne af disse aktive stoffer med andre insekticider eller akaricider anvendes ikke-ionogene, kation- og/eller anion-aktive tensider med gode emulgerings-, dispergerings- og  
20 befugtningssegenskaber. Ved tensider skal der også forstås tensidblandinger.

Anvendelige anioniske tensider kan være både de såkaldt vandopløselige sæber og vandopløselige syntetiske overfladeaktive forbindelser.

25 Som sæber anvendes alkalimetal-, jordalkalimetal- eller eventuelt substituerede ammoniumsalte af højere fedtsyrer (C(10-22)), såsom f.eks. Na- eller K-saltene af olie- eller stearinsyre, eller af naturlige fedtsyreblandinger, som f.eks. kan udvindes af kokos- eller talgolie. Endvi-  
30 dere kan som tensider også nævnes fedtsyre-methyl-aurin-salte samt modificerede og ikke-modificerede phospholipider.

Der anvendes dog hyppigere de såkaldte syntetiske tensider, især fedtsulfonater, fedtsulfater, sulfonerede benzimidazolderivater eller alkylarylsulfonater.

5 Fedtsulfonaterne eller -sulfaterne foreligger som regel som alkalimetal-, jordalkalimetal- eller eventuelt substituerede ammoniumsalte og har normalt en alkylgruppe med 8-22 carbonatomer, hvorved alkyl også omfatter alkyl-  
10 delen af acylgrupper, f.eks. Na- eller Ca-saltet af ligninsulfonsyre, af dodecylsvovlsyreester eller af en af naturlige fedtsyrer fremstillet fedtalkoholsulfatblanding. Hertil hører også saltene af svovlsyreestere og sulfonsyrer af fedtalkohol-ethylenoxid-additionsprodukter. De sulfonerede benzimidazolderivater indeholder fortrinsvis  
15 to sulfonsyregrupper og én fedtsyregruppe med ca. 8-22 carbonatomer. Alkylarylsulfonater er f.eks. Na-, Ca- eller triethanolaminsalte af dodecylbenzensulfonsyre, af dibutyl-naphthalensulfonsyre eller af et naphthalensulfonsyre-formaldehydkondensationsprodukt. Desuden kan der også  
20 anvendes tilsvarende phosphater, såsom f.eks. salte af phosphorsyreesteren af et p-nonylphenol-(4-14)-ethylenoxid-additionsprodukt.

Som ikke-ioniske tensider kan i første række anvendes polyglycoletherderivater af aliphatiske eller cycloaliphatiske alkoholer, mættede eller umættede fedtsyrer og  
25 alkylphenoler, som kan indeholde 3-30 glycolethergrupper og 8-20 carbonatomer i den (aliphatiske) carbonhydrid-gruppe og 6-18 carbonatomer i alkylgruppen af alkylphenoler. Andre anvendelige ikke-ioniske tensider er de vandopløselige 20-250 ethylenglycolethergrupper og  
30 10-100 propylenglycolethergrupper indeholdende polyethylenoxid-additionsprodukter til polypropylenglycol, ethylendiaminopolypropylenglycol og alkylpolypropylenglycol med 1-10 carbonatomer i alkylkæden. De nævnte  
35 forbindelser indeholder normalt pr. propylenglycolenhed 1-5 ethylenglycolenheder.

Som eksempler på ikke-ioniske tensider kan nævnes nonylphenolpolyethoxyethanoler, ricinusoliepolyglycoether, polypropylen-polyethylenoxid-additionsprodukter, tributyl-  
5 phenoxypolyethoxyethanol, polyethylenglycol og octylphenoxypolyethoxyethanol. Endvidere kan også anvendes fedtsyreestere af polyoxyethylensorbitan, såsom polyoxyethylensorbitan-trioleatet.

Kationiske tensider er først og fremmest kvaternære  
10 ammoniumsalte, der som N-substituent indeholder mindst én alkylgruppe med 8-22 carbonatomer, og som yderligere substituent har lave, eventuelt halogenerede alkyl-, benzyl- eller lave hydroxyalkylgrupper. Saltene foreligger fortrinsvis som halogenider, methylsulfater eller ethyl-  
15 sulfater, f.eks. stearyltrimethylammoniumchlorid eller benzyl-di-(2-chlorethyl)-ethylammoniumbromid.

De almindelige tensider inden for formuleringsteknikken er bl.a. beskrevet i følgende publikationer:

"Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual"  
20 MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1979,  
Dr. Helmut Stache "Tensid Taschenbuch",  
Carl Hanser Verlag München/Wien 1981.

Pesticidpræparaterne indeholder som regel 0,1-99%, især  
0,1-95%, af et aktivt stof med formlen I eller kombina-  
25 tioner deraf med andre insekticider eller akaricider, 1-99,9% af et fast eller flydende tilsætningsstof og 0-25%, især 0,1-20%, af et tensid. I modsætning til handelsvare, der normalt forhandles som koncentrerede midler, anvender slutforbrugeren som regel fortyndede præ-  
30 parater, der har en væsentligt lavere koncentration af aktivt stof.

Midlerne kan også indeholde andre tilsætningsstoffer, såsom stabilisatorer, antiskummidler, viskositetsregu-

lаторer, bindemidler, hæftemidler samt gødningsmidler eller andre aktive stoffer til opnåelse af specielle virkninger.

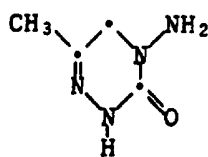
- 5 Opfindelsen illustreres nærmere ved hjælp af de følgende eksempler.

Eksempler:

1. Fremstilling af forbindelser med formlen I og mellemprodukter for disse forbindelser.

- 10 Eksempel H.1: 2,3,4,5-Tetrahydro-3-oxo-4-amino-6-methyl-1,2,4-triazin

Til 250 ml hydrazinhydrat sættes 210 g (1,0 mol) 2-oxo-5-trifluormethyl-2,3-dihydro-1,3,4-oxadiazol-3-acetone under afkøling. Den dannede klare, brune opløsning  
15 inddampes efter 2 timers omrøring under vakuum. Remanensen kromatograferes over kiselgel (methylenchlorid/methanol 9:1). Opløsningsmidlet afdampes. Af den dannede olie krystalliseres den ønskede forbindelse med formlen

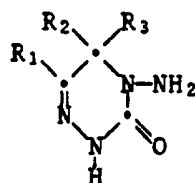


(forbindelse nr. 1.1)

- 20 efter tilsætning af ether, smp. 117-119°C, udbytte: 64 g (50%).

På tilsvarende måde fremstilles følgende forbindelser:

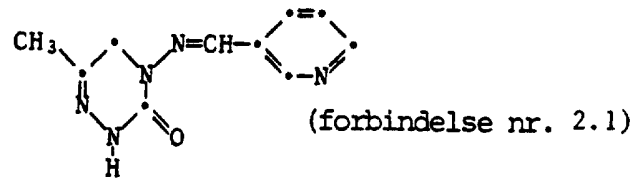
Tabel 1



Forbindelse nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Smp. °C
1.1	CH <sub>3</sub>	H	H	117-119
1.2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	172-174
1.3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	138-139
1.4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	143-145
1.5	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	79-81
1.6	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	148-150
1.7		H	H	94-95
1.8	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	199-202
1.9	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	208-210

Eksempel H.2: 2,3,4,5-Tetrahydro-3-oxo-4-[(pyridin-3-yl)-metylenamino]-6-methyl-1,2,4-triazin

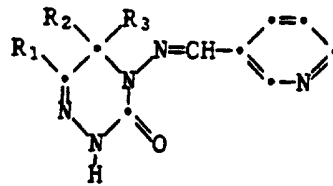
5 Til 32 g (0,25 mol) 2,3,4,5-tetrahydro-3-oxo-4-amino-6-methyl-1,2,4-triazin, opløst i 250 ml ethanol, sættes ved 60°C 26,8 g (0,25 mol) pyridin-3-carbaldehyd og 1 dråbe koncentreret HCl. Efter en halv times kogning under tilbagesvaling afkøles reaktionsmaterialet. Det faste 10 materiale frafiltreres, vaskes med ether og tørres. Den ønskede forbindelse med formlen



foreligger som farveløst fast stof, smp. 227-228°C,  
udbytte: 48 g (90%).

5 På tilsvarende måde fremstilles følgende forbindelser:

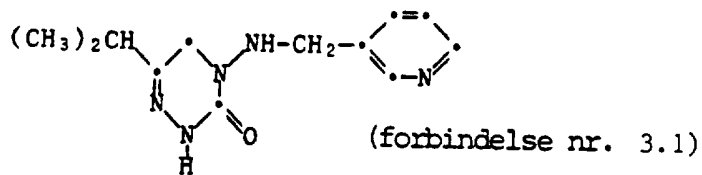
Tabel 2



Forbindelse nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Fysiske data
2.1	CH <sub>3</sub>	H	H	Smp. 227-228°C
2.2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Smp. 139-141°C
2.3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Smp. 158°C
2.4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	Smp. 223-224°C
2.5	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Smp. 201-203°C
2.6		H	H	Smp. 243-244°C
2.7	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	Smp. 195-196°C
2.8	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	Smp. 263-264°C
2.9	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	Smp. 246-247°C

Eksempel H.3: 2,3,4,5-Tetrahydro-3-oxo-[(pyridin-3-yl)-methylamino]-6-isopropyl-1,2,4-triazin

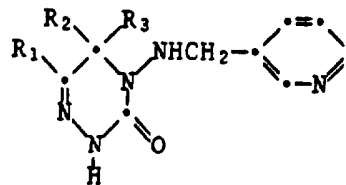
Til en suspension af 24,5 g (0,1 mol) 2,3,4,5-tetrahydro-  
 5 3-oxo-4-[(pyridin-3-yl)-metylenamino]-6-isopropyl-1,2,4-  
 triazin i 800 ml methanol sættes portionsvis 37,8 g  
 (1 mol) natriumborhydrid. Reaktionsmaterialet omrøres i  
 nogle timer ved stuetemperatur, hvorpå der koges 12 timer  
 under tilbagesvaling. Efter afdampning af opløsningsmidlet  
 10 omrøres remanensen med acetonitril og frafiltreres. Efter  
 inddampning af acetonitril-opløsningen omrøres remanensen  
 med ether, hvorpå krystalliseret frafiltreres. Den ønskede  
 forbindelse med formlen



15 foreligger som farveløst krystalpulver, smp. 105-107°C,  
 udbytte: 12 g (49%).

På tilsvarende måde fremstilles følgende forbindelser:

Tabel 3



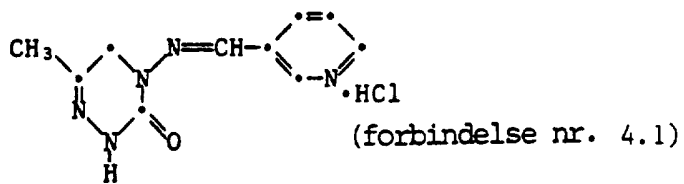
Forbindelse nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Fysiske data
3.1	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Smp. 105-107°C
3.2	CH <sub>3</sub>	H	H	Smp. 161-163°C
3.3	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	Smp. 162-164°C
3.4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	Smp. 94-96°C
3.5		H	H	Smp. 133-135°C
3.6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Smp. 35°C
3.7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Smp. 150°C

Eksempel H.4: 2,3,4,5-Tetrahydro-3-oxo-4-[(pyridin-3-yl)-metylenamino]-6-methyl-1,2,4-triazin hydrochlorid

5

21,7 g 2,3,4,5-tetrahydro-3-oxo-4-[(pyridin-3-yl)-metylenamino]-6-methyl-1,2,4-triazin opløses i 60 ml 2 N salt-syre under opvarmning. Den varme opløsning filtreres og afkøles. Det udkrystalliserede bundfald frafiltreres, vaskes med alkohol og ether og tørres under vakuum. Den ønskede forbindelse med formlen

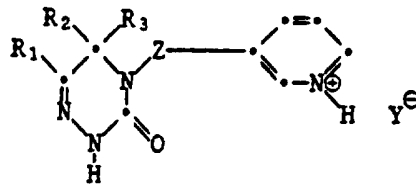
10



foreligger som farveløst krystalpulver, smp. 240-241°C  
(sønderdeling), udbytte: 19 g (75%).

5 På tilsvarende måde fremstilles følgende forbindelser:

Tabel 4



Forbin- delse nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Z	Y <sup>⊖</sup>	Smp. °C
4.1	CH <sub>3</sub>	H	H	-N=CH-	Cl	240-241
4.2	CH <sub>3</sub>	H	H	-N=CH-	<sup>1</sup> / <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	237
4.3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	-N=CH-	Cl	253
4.4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	-N=CH-	<sup>1</sup> / <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	205
4.5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	-N=CH-	NO <sub>3</sub>	181
4.6	CH <sub>3</sub>	H	H	-N=CH-	NO <sub>3</sub>	177
4.7	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	-N=CH-	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	224-225
4.8	CH <sub>3</sub>	H	H	-N=CH-	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	196
4.9	CH <sub>3</sub>	H	H	-N=CH-	<sup>1</sup> / <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	206-210
4.10	CH <sub>3</sub>	H	H	-N=CH-	Oxals.	218-219
4.11	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	H	H	-N=CH-	Cl	229-230
4.12		H	H	-N=CH-	NO <sub>3</sub>	229-230
4.13		H	H	-N=CH-	Cl	250
4.14		H	H	-N=CH-	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	196-198
4.15		H	H	-N=CH-	Oxals.	220
4.16		H	H	-N=CH-	<sup>1</sup> / <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	210
4.17		H	H	-N=CH-	<sup>1</sup> / <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	219

2. Formuleringseksempler

Formuleringer af aktive stoffer med formlen I eller kombinationer deraf med andre insekticider eller akaricider (% = vægt-%)

	a)	b)	c)
<u>F1. Sprøjtepulver</u>			
Aktivt stof eller kombination af aktive stoffer	25%	50%	75%
Na-Ligninsulfonat	5%	5%	-
10 Na-Laurylsulfat	3%	-	5%
Na-Diisobutyl-naphthalensulfonat	-	6%	10%
Octylphenolpolyethylenglycolether (7-8 mol EO)	-	2%	-
Højdispers kiselsyre	5%	10%	10%
15 Kaolin	62%	27%	-

Det eller de aktive stoffer blandes med andre tilsætningsstoffer og formales på en anvendelig mølle.

Der fås sprøjtepulvere, som kan fortyndes med vand til suspensioner med en hvilken som helst ønskelig koncentration.

<u>F2. Emulsionskoncentrat</u>	
Aktivt stof eller kombination af aktive stoffer	10%
Octylphenolpolyethylenglycolether (4-5 mol EO)	3%
25 Ca-Dodecylbenzensulfonat	3%
Ricinusoliepolyglycolether (36 mol EO)	4%
Cyclohexanon	30%
30 Xylenblanding	50%

Af dette koncentrat kan der ved fortynding med vand fremstilles emulsioner med en hvilken som helst ønskelig koncentration.

5	F3. <u>Spraymiddel</u>	a)	b)
	Aktivt stof eller		
	kombination af aktive stoffer	5%	8%
	Talkum	95%	-
	Kaolin	-	92%

- 10 Der fås brugsfærdige spraymidler ved, at det eller de aktive stoffer blandes med et bæremateriale og formales på en anvendelig mølle.

#### F4. Ekstrudergranulat

	Aktivt stof eller	
15	kombination af aktive stoffer	10%
	Na-Ligninsulfonat	2%
	Carboxymethylcellulose	1%
	Kaolin	87%

- 20 Det eller de aktive stoffer blandes med tilsætningsstoffer, formales og befugtes med vand. Denne blanding ekstruderes, granuleres og tørres dernæst i en luftstrøm.

#### F5. Overtræksgranulat

	Aktivt stof eller	
	kombination af aktive stoffer	3%
25	Polyethylenglycol (molvægt 200)	3%
	Kaolin	94%

- 30 Det eller de fint formalede aktive stoffer påføres ensartet i en blander det med kaolin befugtede polyethylenglycol. På denne måde fås støvfrie overtræksgranulater.

F6. Suspensionskoncentrat

Aktivt stof eller

	kombination af aktive stoffer	40%
5	Ethylenglycol	10%
	Nonylphenolpolyethylenglycolether (15 mol EO)	6%
	Na-Ligninsulfonat	10%
	Carboxymethylcellulose	1%
10	37%'s vandig formaldehyd-opløsning	0,2%
	Siliconeolie i form af en 75%'s vandig emulsion	0,8%
	Vand	32%

15 Det eller de fint formalede aktive stoffer blandes grundigt med tilsætningsstofferne. Der fås således et suspensionskoncentrat, hvoraf der ved fortynding med vand kan fremstilles suspensioner med en hvilken som helst ønskelig koncentration.

3. Biologiske eksempler20 Eksempel B.1: Virkning mod Aedes aegypti (larver)

På overfladen af 150 ml vand i en beholder afsættes så meget af en 0,1%'s acetoneopløsning af det aktive stof med pipette, at der fås en koncentration på 400 ppm. Efter at acetonen er fordampet, anbringes 30-40 to dage gamle  
25 Aedes-larver i beholderen. Efter 2 og 7 dage kontrolleres mortaliteten.

Forbindelserne ifølge eksemplerne H.2 til H.4 har god virkning i ovennævnte test.

Eksempel B.2: Kontaktvirkning mod Aphis craccivora

30 På 4-5 dage gamle ærtekimplanter (Vicia faba) dyrket i potter anbringes før forsøgets begyndelse ca. 200 indivi-

der af arten *Aphis craccivora*. De således behandlede planter sprøjtes direkte, indtil de er drypvåde, 24 timer senere med et vandigt præparat indeholdende 12,5 ppm af testforbindelsen. Der anvendes to planter pr. testforbindelse. En opgørelse af den opnåede mortalitetsgrad foretages efter yderligere 24 og 72 timer. Forsøget gennemføres ved 21-22°C og en relativ luftfugtighed på ca. 55%.

Forbindelserne ifølge eksemplerne H.2 til H.4 har god virkning i denne test.

Eksempel B.3: Systemisk virkning mod *Aphis craccivora*

Bønneplanter med rødder udplantes i potter, som indeholder 600 cm<sup>3</sup> jord. Dernæst hældes 50 ml af et præparat med testforbindelserne (dannet af et 25%'s sprøjtepulver) i en koncentration på 400 ppm direkte på jorden i potterne.

Efter 24 timer sættes der på de overjordiske plantedele bladlus af arten *Aphis craccivora*. Planterne dækkes med en plastcylinder for at beskytte lusene mod en eventuelt direkte kontakt- eller gaspåvirkning fra teststofferne.

Opgørelsen af den opnåede mortalitetsgrad foretages 48 og 72 timer efter forsøgets begyndelse. Pr. teststof anvendes to planter i hver sin separate potte. Forsøget gennemføres ved 25°C og ca. 70% relativ luftfugtighed.

Forbindelserne ifølge eksemplerne H.2 til H.4 har god virkning i denne test.

Eksempel B.4: Kontaktvirkning mod *Myzus persicae*, direkte spraytest

Peperoniplanter (på 6-bladstadiet, plantet i potter) inficeres 4 dage før behandling med en population af *Myzus persicae* (R-stamme), idet man anbringer 2-3 cm lange ærte-

kimplanter, som er godt besat med bladlus, på peperoniplanterne. Så snart ærtekimplanterne begynder at blive tørre, vandrer bladlusene over på forsøgsplanterne  
5 (peperoni). De således behandlede planter sprøjtes direkte, indtil planterne er drypvåde, 24 timer senere med en vandig suspension dannet af et 25%'s sprøjtepulver indeholdende 100 ppm af forsøgsforbindelsen. Der anvendes fire planter pr. teststof. En opgørelse af den opnåede  
10 mortalitetsgrad foretages 7 dage efter applikation. Forsøget gennemføres ved 21-22°C og ca. 60% relativ luftfugtighed.

Forbindelserne 2.1, 2.2, 2.4-2.7, 3.1-3.7, 4.1-4.15 og 4.17 udviser i denne test en mortalitetsgrad på 100%.

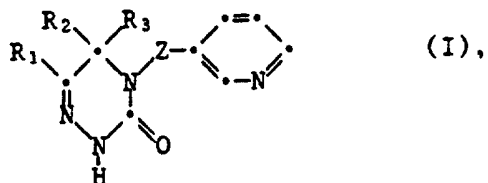
15 Eksempel B.5: Test vedrørende virkningsvarighed mod  
Myzus persicae

Peperoniplanter (på 6-bladstadiet, plantet i potter) behandles med forsøgsopløsningerne ved hjælp af sprayapplikation. 2 dage efter behandlingen anbringes på  
20 forsøgsplanterne en population af *Myzus persicae* (R-stamme), således som det beskrives i eksempel B.4. Opgørelsen af mortalitetsgraden udtrykt i % foretages 5 dage efter inficeringen.

Ved denne test udviser forbindelserne 2.1, 2.4-2.7,  
25 3.1-3.7, 4.1-4.15 og 4.17 en mortalitetsgrad ved 100 ppm på 80-100%.

## P A T E N T K R A V

1. N-(substitueret amino)-triazinon-forbindelser, kendetegnet ved, at de har formelen



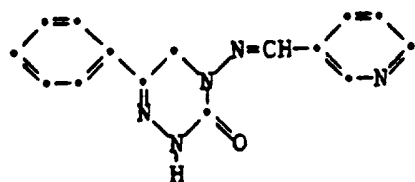
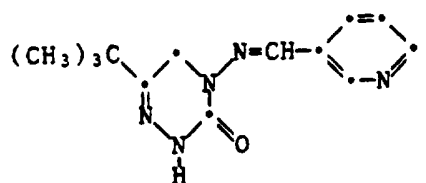
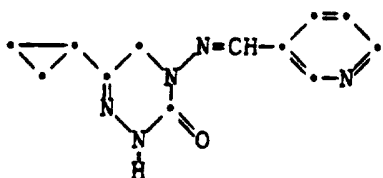
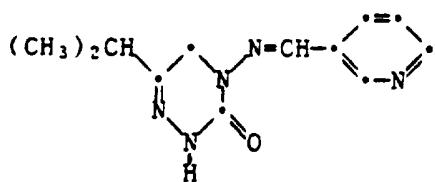
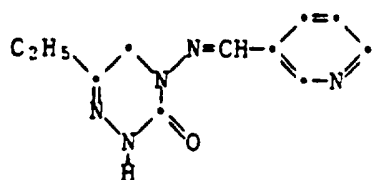
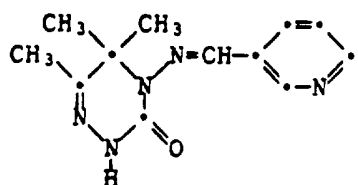
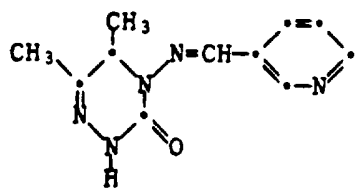
hvor

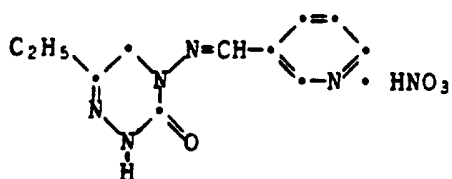
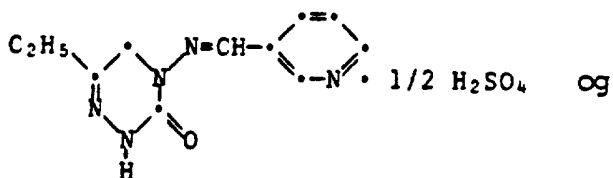
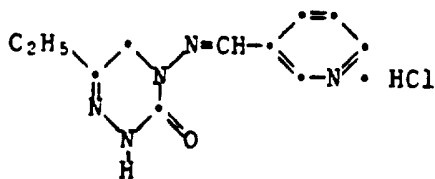
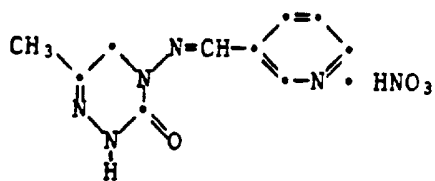
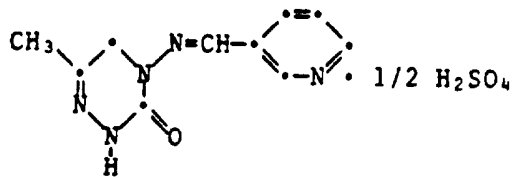
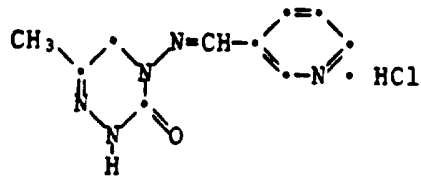
R<sub>1</sub> er hydrogen, C(1-4)-alkyl, C(3-6)-cycloalkyl, phenyl eller mono- eller dihalogenphenyl,  
 R<sub>2</sub> er hydrogen eller C(1-4)-alkyl,  
 10 R<sub>3</sub> er hydrogen eller C(1-4)-alkyl, og  
 Z er -N=CH- eller -NH-CH<sub>2</sub>-,  
 eller er salte deraf med organiske eller uorganiske syrer.

2. Forbindelser ifølge krav 1, kendetegnet ved, at  
 15 R<sub>1</sub> er hydrogen, C(1-4)-alkyl, C(3-5)-cycloalkyl, phenyl eller mono- eller dihalogenphenyl.

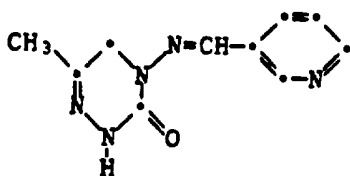
3. Forbindelser ifølge krav 2, kendetegnet ved, at  
 R<sub>1</sub> er hydrogen, C(1-4)-alkyl, cyclopropyl eller phenyl, R<sub>2</sub> er hydrogen, methyl eller ethyl, R<sub>3</sub> er hydrogen eller  
 20 methyl, og Z er -N=CH-.

4. Forbindelse ifølge krav 3, kendetegnet ved, at den er valgt blandt forbindelserne med formlerne



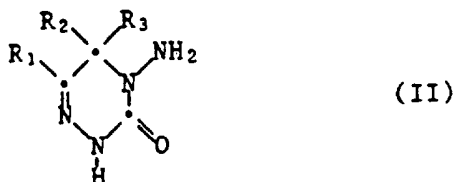


5. Forbindelse ifølge krav 3, kendetegnet ved, at den har formelen



6. Fremgangsmåde til fremstilling af N-(substitueret amino)-triazinon-forbindelser ifølge krav 1, kendetegnet ved, at man

5 A) omsætter en aminotriazinon med formlen

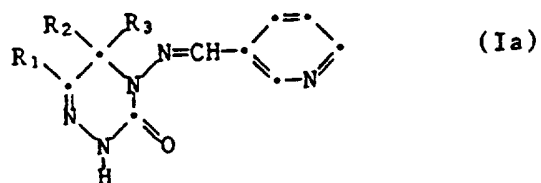


hvor  $R_1$ ,  $R_2$  og  $R_3$  har de i krav 1 angivne betydninger, med aldehydet med formlen

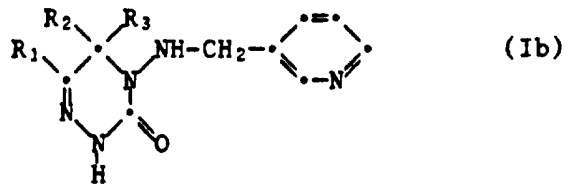


10 og eventuelt

B) omdanner den dannede pyridyl-methylenamino-triazinon med formlen

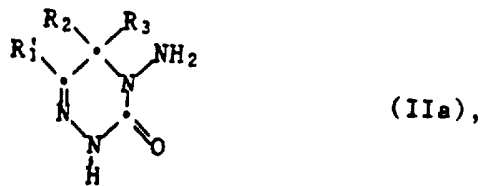


15 hvori  $R_1$ ,  $R_2$  og  $R_3$  har de i krav 1 angivne betydninger, ved selektiv reduktion til en pyridyl-methylamino-triazinon med formlen



hvor  $R_1$ ,  $R_2$  og  $R_3$  har de i krav 1 anførte betydninger.

7. Aminotriazinoner, kendetegnet ved, at de har  
5 formelen



hvor

- $R_1$  er hydrogen, C(1-4)-alkyl, C(3-6)-cycloalkyl eller  
mono- eller dihalogenphenyl,  
10  $R_2$  er hydrogen eller C(1-4)-alkyl, og  
 $R_3$  er hydrogen eller C(1-4)-alkyl.

8. Forbindelse ifølge krav 7, kendetegnet ved, at  
den har formelen

