



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 247 599 A5

4(51) A 01 N 43/54  
A 01 N 33/18

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

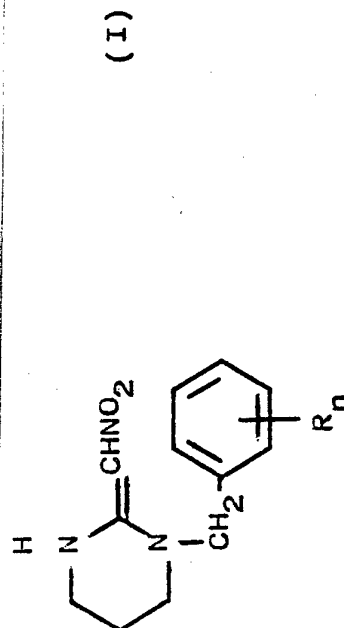
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP A 01 N / 288 541 1	(22)	31.03.86	(44)	15.07.87
(31)	Sho6/0-68551	(32)	02.04.85	(33)	JP

(71) siehe (73)  
 (72) Kozo, Shiokawa; Shinichi, Tsuboi; Shinzo, Kagabu; Koichi, Moriya, JP  
 (73) NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO K. K., Tokyo, JP

(54) Insektizide Mittel

(57) Die Erfindung betrifft insektizide Mittel für die Anwendung in der Landwirtschaft, in der Veterinärmedizin und auf dem Hygienesektor. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von neuen Mitteln mit starker insektizider und pestizider Wirkung. Erfindungsgemäß werden als Wirkstoff in den neuen insektiziden Mitteln Nitromethylen-tetrahydropyrimidine der Formel (I) angewandt, in der R eine Alkyl-Gruppe, eine Alkoxy-Gruppe, eine Alkylthio-Gruppe, eine Nitro-Gruppe, eine Cyano-Gruppe, eine halogen-substituierte Alkyl-Gruppe, eine halogen-substituierte Alkoxy-Gruppe, eine halogen-substituierte Alkylthio-Gruppe, eine Amino-Gruppe, eine Dialkylamino-Gruppe, eine Acylamino-Gruppe, eine Carboxyl-Gruppe, eine Alkoxy-carbonyl-Gruppe, eine Alkylsulfinyl-Gruppe, eine Alkylsulfonyl-Gruppe oder ein Halogen-Atom und n 1, 2 oder 3 bedeutet. Formel (I)



Berlin, den 24.9.1986

C 07 D/288 541/1

66 667/12

## Insektizide Mittel

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft insektizide Mittel mit einem Gehalt an neuen Nitromethylen-tetrahydropyrimidin-Derivaten, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie die Verwendung dieser Verbindungen als Pestizide, insbesondere als Insektizide.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bereits bekannt, daß Nitromethylen-imidazolidin-Derivate insektizide Aktivitäten besitzen (siehe die DE-OS 27 32 660).

### Ziel der Erfindung

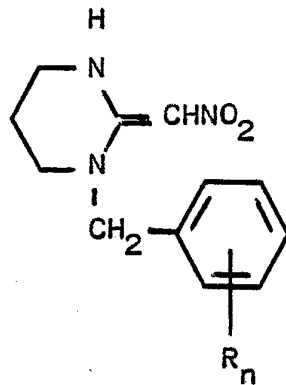
Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer Mittel mit starker insektizider und pestizider Wirkung.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen mit starker insektizider und pestizider Wirkung aufzufinden, die als Wirkstoff in insektiziden Mitteln geeignet sind.

Erfindungsgemäß werden als Wirkstoff in den neuen insektiziden Mitteln neue Nitromethylen-tetrahydropyrimidine

der Formel (I)



(I)

angewandt.

In der Formel bezeichnet

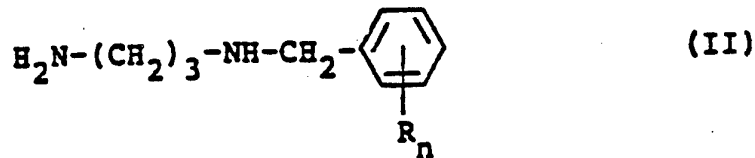
R eine Alkyl-Gruppe, eine Alkoxy-Gruppe, eine Alkylthio-Gruppe, eine Nitro-Gruppe, eine Cyano-Gruppe, eine halogen-substituierte Alkyl-Gruppe, eine halogen-substituierte Alkoxy-Gruppe, eine halogen-substituierte Alkylthio-Gruppe, eine Amino-Gruppe,

eine Dialkylamino-Gruppe, eine Acylamino-Gruppe,  
eine Carboxyl-Gruppe, eine Alkoxy-carbonyl-Gruppe,  
eine Alkylsulfinyl-Gruppe, eine Alkylsulfonyl-  
Gruppe oder ein Halogen-Atom, und

5 n bezeichnet 1, 2 oder 3, jedoch mit der Maßgabe,  
daß, wenn n für 1 steht, R nicht ein Halogen-Atom  
bezeichnen darf.

Die Verbindungen der Formel (I) werden erhalten, wenn

10 (a) die Verbindungen der Formel (II)



15

in der R und n die oben angegebenen Bedeutungen  
haben, mit Verbindungen der Formel

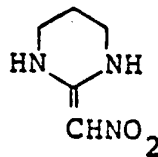
20



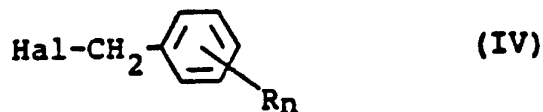
in der R' eine Niederalkyl-Gruppe oder eine Ben-  
zyl-Gruppe bezeichnet, oder die beiden Gruppen R'  
zusammen genommen eine niedere Alkylen-Gruppe mit  
25 wenigstens 2 Kohlenstoff-Atomen bezeichnen oder  
zusammen mit den benachbarten Schwefel-Atomen  
einen Ring bilden können, gegebenenfalls in Gegen-  
wart inerter Lösungsmittel umgesetzt werden, oder

30

(b) die Verbindung der nachstehenden Formel



mit einer der Verbindungen der Formel (IV)



10 in der R und n die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben und Hal ein Halogen-Atom ist, umgesetzt wird, gegebenenfalls in Gegenwart inerter Lösungsmittel und/oder säurebindender Mittel.

Die neuen Nitromethylen-tetrahydropyrimidine der Formel (I) zeigen starke insektizide Eigenschaften.

15

Überraschenderweise zeigen die Nitromethylen-tetrahydropyrimidine gemäß der vorliegenden Erfindung eine wesentlich größere insektizide Wirksamkeit als analoge Verbindungen, die aus dem bisherigen Stand der Technik bekannt sind.

20

Außerdem wurde gefunden, daß die Verbindungen der vorliegenden Erfindung eine bemerkenswerte Bekämpfungswirkung gegenüber stechenden und saugenden Insekten zeigen, wie sie typisch durch Insekten der Gattung Hemiptera repräsentiert werden, etwa Blattläuse, Wanzen, Heuschrecken und dergleichen.

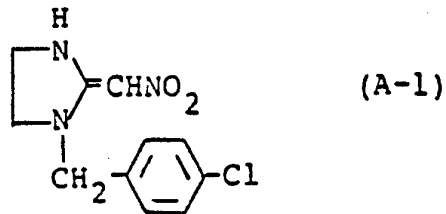
25

Darüber hinaus zeigen die Verbindungen der vorliegenden Erfindung besonders gute Bekämpfungseffekte, wenn sie mittels Wasseroberflächenbehandlung zur Anwendung gebracht werden, und sind in bezug auf Rückstandswirkungen in Wasser der Verbindung der nachstehenden Formel

30

(A-1) ausgesprochen überlegen, die den Verbindungen der vorliegenden Erfindung am ähnlichsten ist (vgl. die DE-OS 27 32 660).

5



- 10 Von den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) sind bevorzugte Verbindungen diejenigen, in denen
- R eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, eine Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, eine Alkylthio-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, eine Nitro-Gruppe, eine Cyano-Gruppe, eine
- 15 halogen-substituierte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, eine halogen-substituierte Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, eine halogen-substituierte Alkylthio-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, eine Amino-Gruppe, eine Di-
- 20 alkylamino-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen in jeder Alkyl-Struktureinheit, eine Acetylamino-Gruppe, eine Carboxyl-Gruppe, eine Alkoxy-carbonyl-Gruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoff-Atomen, eine Alkyl-
- 25 sulfanyl-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen oder ein Halogen-Atom ist, und
- n 1 oder 2 ist, jedoch mit der Maßgabe, daß, wenn n 1 ist, R nicht ein Halogen-Atom bezeichnet.
- 30 Verschiedene besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind diejenigen, in denen R Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio,

2,2,2-Trifluoroethylthio, Amino, Dimethylamino, Acetyl-  
amino, Carboxy, Methoxycarbonyl, Methylsulfinyl,  
Methylsulfonyl, Fluor, Chlor oder Brom bezeichnet  
und n 1 oder 2 ist, jedoch mit der Maßgabe, daß, wenn  
5 n 1 ist, R nicht Fluor, Chlor oder Brom bezeichnet.

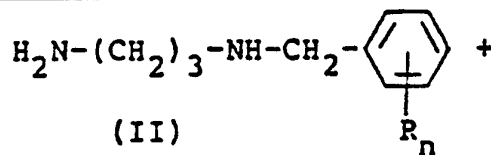
Spezielle Beispiele der Verbindungen der Formel (I)  
gemäß der vorliegenden Erfindung seien besonders  
erwähnt:

- 10 1-(4-Trifluormethylbenzyl) -2-(nitromethylen) tetra-  
hydropyrimidin,  
1-(4-Tolylmethyl) -2-(nitromethylen) tetrahydropyrimidin,  
1-(4-Nitrobenzyl) -2-(nitromethylen) tetrahydropyrimidin  
und  
15 1-(4-Methoxybenzyl) -2-(nitromethylen) tetrahydropyrimi-  
din.

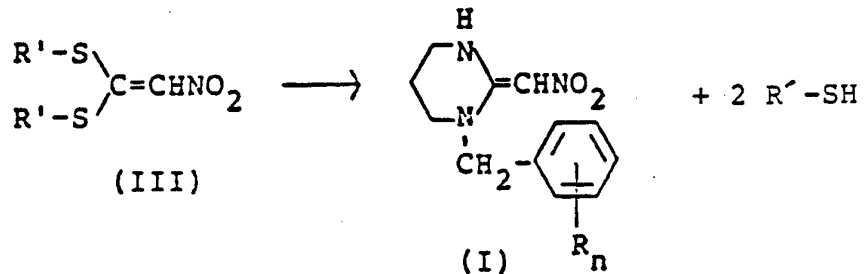
Die Verbindungen der Formel (I) können mittels des fol-  
genden Verfahrens hergestellt werden.

20

Verfahren a)



25

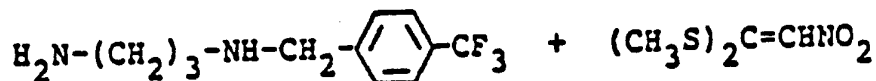


30

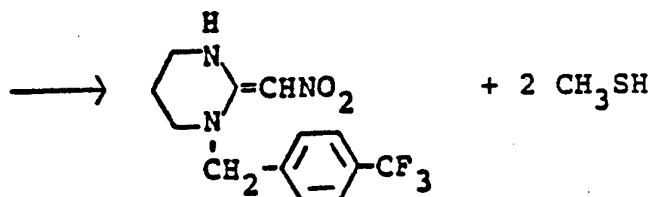
(In den Formeln haben R, n und R' die oben angegebenen  
Bedeutungen).

Das vorstehende Verfahren wird durch das folgende Reaktionsschema dargestellt, sofern N-(4-Trifluormethylbenzyl)trimethylendiamin und 1-Nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen als Ausgangsstoffe eingesetzt werden:

5



10



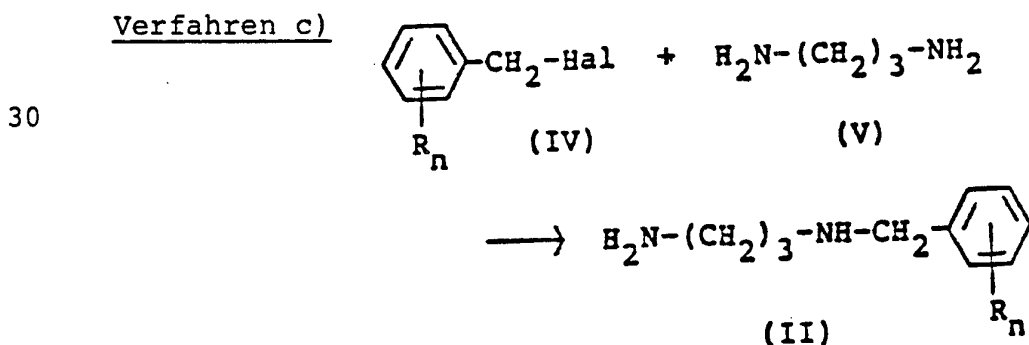
In dem vorstehenden Verfahren a) bezeichnet die Verbindung (II) als Ausgangsmaterial Verbindungen auf der Grundlage der vorstehenden Definitionen für R und n, und R und n haben vorzugsweise die oben angegebenen Bedeutungen.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Verbindungen der Formel (II) sind nicht bekannt, und als Beispiele seien erwähnt:

- N-(4-Methylbenzyl)trimethylendiamin,
- N-(4-Ethylbenzyl)trimethylendiamin,
- N-(2-Methoxybenzyl)trimethylendiamin,
- 25 N-(4-Methoxybenzyl)trimethylendiamin,
- N-(4-Methylthiobenzyl)trimethylendiamin,
- N-(3-Nitrobenzyl)trimethylendiamin,
- N-(4-Nitrobenzyl)trimethylendiamin,
- N-(3-Aminobenzyl)trimethylendiamin,
- 30 N-(3-Dimethylaminobenzyl)trimethylendiamin,
- N-(4-Dimethylaminobenzyl)trimethylendiamin,
- N-(3-Trifluormethylbenzyl)trimethylendiamin,
- N-(4-Trifluormethylthiobenzyl)trimethylendiamin,

- N-(4-Cyanobenzyl) trimethylendiamin,  
N-(3-Cyanobenzyl) trimethylendiamin,  
N-(4-Trifluormethylbenzyl) trimethylendiamin,  
N-(4-Trifluormethoxybenzyl) trimethylendiamin,  
5 N-(4-Acetamidobenzyl) trimethylendiamin,  
N-(3-Acetamidobenzyl) trimethylendiamin,  
N-(4-Carboxybenzyl) trimethylendiamin,  
N-(4-Methoxycarbonylbenzyl) trimethylendiamin,  
N-(4-Methylsulfinylbenzyl) trimethylendiamin,  
10 N-(4-Methylsulfonylbenzyl) trimethylendiamin,  
N-(3,4-Dichlorbenzyl) trimethylendiamin,  
N-(4-Aminobenzyl) trimethylendiamin,  
N-4-(1,1,2,2-Tetrafluorethoxy)benzyl7trimethylen-  
diamin,  
15 N-(4-Difluormethoxybenzyl) trimethylendiamin,  
N-(4-Ethoxybenzyl) trimethylendiamin,  
N-4-(2,2,2-Trifluorethylthio)benzyl7trimethylen-  
diamin,  
N-(3-Methylbenzyl) trimethylendiamin,  
20 N-(4-Fluormethylbenzyl) trimethylendiamin und  
N-4-(2,2,2-Trifluorethoxy)benzyl7trimethylen-  
diamin.

Die Verbindungen der Formel (II) können beispielsweise  
25 mittels des folgenden bekannten Verfahrens hergestellt  
werden.



(In den Formeln haben R und n die oben angegebenen Bedeutungen, und Hal bezeichnet ein Halogen-Atom).

Die meisten der Ausgangs-Verbindungen der Formel (IV)  
5 in dem Verfahren c) sind bekannte Verbindungen und  
können leicht mit Hilfe bekannter Verfahrensweisen her-  
gestellt werden. Die Verbindungen der Formel (V) waren  
ebenfalls vor dem Prioritätszeitpunkt der vorliegenden  
10 Anmeldung bekannt und sind in der DE-OS 25 14 402 be-  
schrieben. Das Verfahren c) kann in einfacher Weise  
entsprechend dem in der DE-OS 27 32 660 beschriebenen  
Verfahren durchgeführt werden.

Die als Ausgangsstoffe in dem Verfahren a) eingesetzten  
15 Verbindungen der Formel (III) sind bekannte Verbindun-  
gen und beispielsweise in Chem. Ber. 100, Seiten  
591-604, beschrieben. Zu speziellen Beispielen zählen  
1-Nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen, 1-Nitro-2,2-bis-  
(ethylthio)ethylen, 1-Nitro-2,2-bis(benzylthio)ethylen  
20 und 2-Nitromethylen-1,3-dithiolan.

In dem Verfahren a) können sämtliche inerten organi-  
schen Lösungsmittel als geeignete Verdünnungsmittel  
verwendet werden.

25 Beispiele für solche Verdünnungsmittel umfassen Wasser,  
aliphatische, alicyclische und aromatische Kohlenwas-  
serstoffe (die gegebenenfalls chloriert sein können)  
wie Hexan, Cyclohexan, Petrolether, Ligroin, Benzol,  
30 Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Kohlen-  
stofftetrachlorid, Ethylenchlorid, Trichloroethylen und  
Chlorbenzol; Ether wie Diethylether, Methylethylether,  
Diisopropylether, Dibutylether, Propylenoxid, Dioxan

und Tetrahydrofuran; Ketone wie Aceton, Methyl-  
ethylethylketon, Methylisopropylketon und Methylisobutylketon;  
Nitrile wie Acetonitril, Propionitril und Acrylnitril;  
Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol  
5 und Ethylenglycol; Ester wie Ethylacetat und Amylace-  
tat; Säureamide wie Dimethylformamid und Dimethylacet-  
amid; Sulfone und Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid und  
Sulfolan; und Basen wie Pyridin.

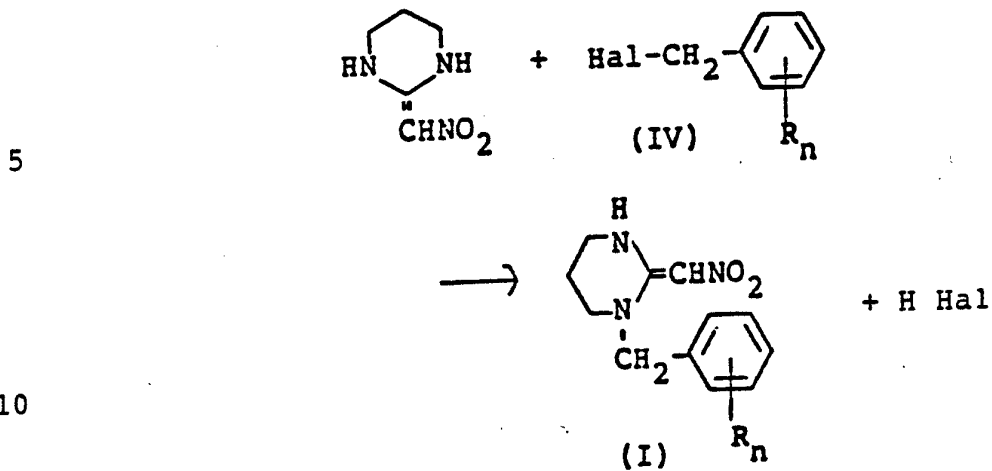
10 Das vorstehende Verfahren kann in einem weiten Tempera-  
turbereich durchgeführt werden. Beispielsweise kann es  
bei einer Temperatur zwischen etwa  $-20^{\circ}\text{C}$  und dem Siede-  
punkt der Mischung, vorzugsweise zwischen etwa  $0^{\circ}\text{C}$  und  
etwa  $100^{\circ}\text{C}$ , durchgeführt werden. Die Reaktion wird  
15 vorzugsweise unter normalem Atmosphärendruck durchge-  
führt, jedoch ist es auch möglich, unter erhöhtem oder  
vermindertem Druck zu arbeiten.

In dem vorstehenden Verfahren können die gewünschten  
20 neuen Verbindungen der Formel (I) beispielsweise da-  
durch erhalten werden, daß 1 mol der Verbindung der  
Formel (II) und 1 bis etwa 1,2 mol, vorzugsweise 1 bis  
etwa 1,1 mol, der Verbindung der Formel (III) in einem  
inerten Lösungsmittel wie einem Alkohol (z.B. Methanol  
25 oder Ethanol) unter Rückfluß erhitzt werden.

Die Verbindungen der Formel (I) können auch mittels des  
folgenden Verfahrens b) hergestellt werden.

30

Verfahren b)



(In den Formeln haben R, n und Hal die oben angegebenen Bedeutungen).

15

In dem vorstehenden Verfahren b) ist 2-Nitromethylen-tetrahydropyrimidin eine bekannte Verbindung (vgl. Chem. Ber. 100, Seiten 591-604).

20

Die Verbindungen der Formel (IV) sind ebenfalls auf dem Gebiet der organischen Chemie wohlbekanntere Verbindungen.

25

Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens b) können geeignete Verdünnungsmittel die vorstehenden inerten organischen Lösungsmittel sein, die beispielhaft für das Verfahren a) angegeben sind, wobei Wasser und Alkohole ausgenommen sind.

30

Als Basen sind Hydride wie Natriumhydrid und Kaliumhydrid zu nennen.

Das Verfahren b) kann in einem weiten Temperaturbereich, im allgemeinen zwischen etwa  $0^\circ\text{C}$  und etwa  $100^\circ\text{C}$ ,

vorzugsweise zwischen etwa 10°C und etwa 50°C, durchgeführt werden.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können auch  
5 in Form eines Salzes vorliegen. Beispiele für das Salz  
sind Salze mit anorganischen Säuren, Salze mit Sulfon-  
säuren, Salze mit organischen Säuren und Metall-Salze.  
Demgemäß sind unter den Nitromethylen-tetrahydropyrimidin-Derivaten der Formel (I) in der vorliegenden Erfindung  
10 auch deren Salze zu verstehen.

Die aktiven Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung (I) zeigen starke insektizide Aktivität und können aus diesem Grunde als Insektizide eingesetzt werden.  
15 Sie zeigen einen genauen Bekämpfungseffekt gegen Schadinsekten, ohne Schäden bei Kulturpflanzen zu verursachen. Weiterhin können die Verbindungen der vorliegenden Erfindung zur Bekämpfung und Ausrottung eines weiten Bereichs von Schädlingen verwendet werden, darunter saugende Insekten, beißende Insekten und andere  
20 Pflanzenparasiten, Schädlinge in Getreidevorräten und gelagerten Körnerfrüchten und gesundheitsgefährdende Schädlinge.

25 Beispiele für die zu bekämpfenden Schädlinge sind im Folgenden angegeben.

Insekten der Ordnung Coleoptera

30 Callosobruchus chinensis,  
Sitophilus zeamais,  
Tribolium castaneum,  
Epilachna vigintioctomaculata,  
Agriotes fuscicollis,

- Anomala rufocuprea,  
Leptinotarsa decemlineata,  
Diabrotica spp.,  
Monochamus alternatus,  
5 Lissorhoptus oryzophilus und  
Lyctus brunneus;

Insekten der Ordnung Lepidoptera

- 10 Lymantria dispar,  
Malacosoma neustria,  
Pieris rapae,  
Spodoptera litura,  
Mamestra brassicae,  
Chilo suppressalis,  
15 Pyrausta nubilalis,  
Ephestia cautella,  
Adoxophyes orana,  
Carpocapsa pomonella,  
Agrotis fucosa,  
20 Galleria mellonella,  
Plutella maculipennis und  
Phyllocnistis citrella;

Insekten der Ordnung Hemiptera

- 25 Nephrotettix cincticeps,  
Nilaparvata lugens,  
Pseudococcus comstocki,  
Unaspis yanonensis,  
Myzus persicae,  
30 Aphis pomi,  
Aphis gossypii  
Rhopalosiphum pseudobrassicae,  
Stephanitis nashi,  
Nazara spp.,

*Cimex lectularius*,  
*Trialeurodes vaporariorum* und  
*Psylla* spp.;

5 Insekten der Ordnung Orthoptera

*Blatella germanica*,  
*Periplaneta americana*,  
*Gryllotalpa africana* und  
*Locusta migratoria migratorioides*;

10

Insekten der Ordnung Isoptera

*Deucotermes speratus* und  
*Coptotermes formosanus*;

15 Insekten der Ordnung Diptera

*Musca domestica*,  
*Aedes aegypti*,  
*Hylemia platura*  
*Culex pipiens*,  
20 *Anopheles sinensis* und  
*Culex tritaeniorhynchus*.

Auf dem Gebiet der Veterinärmedizin sind die neuen Ver-  
bindungen gemäß der vorliegenden Erfindung gegenüber  
25 verschiedenen schädlichen Tierparasiten (inneren und  
äußeren Parasiten) wie Insekten und Würmern wirksam.

Spezielle Beispiele für solche Tierparasiten sind  
nachstehend angegeben.

30

Insekten

*Gastrophilus* spp.,  
*Stomoxys* spp.,

Trichodectes spp.,  
Rhodnius spp. und  
Ctenocephalides canis.

- 5 Substanzen mit pestizider Wirkung gegen Schädlinge, darunter sämtliche der oben beispielhaft angegebenen Species, werden in der vorliegenden Anmeldung gelegentlich einfach als "Insektizide" bezeichnet.
- 10 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen oder den aus diesen Formulierungen hergestellten Anwendungsformen im Gemisch mit anderen aktiven Verbindungen vorliegen, etwa mit Insektiziden, Ködern, Sterilisationsmitteln, 15 Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, Wachstumsregulatoren oder Herbiziden. Zu den Insektiziden gehören beispielsweise Phosphate, Carbamate, Carboxylate, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe und von Mikroorganismen erzeugte Substanzen.
- 20 Die Wirkstoffe gemäß der vorliegenden Erfindung können weiterhin in ihren handelsüblichen Formulierungen oder den aus diesen Formulierungen hergestellten Anwendungsformen im Gemisch mit synergistischen Mitteln vorliegen. Synergistische Mittel sind 25 Verbindungen, die die Wirkung der aktiven Verbindungen steigern, ohne daß es für das zugesetzte synergistische Mittel erforderlich ist, selbst aktiv zu sein.
- 30 Der Gehalt der aktiven Verbindung in den aus den im Handel erhältlichen Formulierungen hergestellten Anwendungsformen kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Die Konzentration der aktiven Verbindung in den Anwendungsformen kann 0,000001 bis 100 Gew.-% betragen und liegt vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-%.

Die Verbindungen werden in üblicher Weise in einer den Anwendungsformen angemessenen Form zur Anwendung gebracht.

5 Bei der Verwendung gegen Hygiene-Schädlinge und  
Schädlinge in Produkt-Vorräten zeichnen sich die  
aktiven Verbindungen durch eine hervorragende  
Rückstandswirkung auf Holz und Ton sowie eine gute  
Beständigkeit gegen Alkali auf gekalkten Unterlagen  
10 aus.

Die aktiven Verbindungen können in gebräuchliche Formulierungen überführt werden, etwa Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulat,  
15 Aerosol, mit der aktiven Verbindung imprägnierte natürliche oder synthetische Stoffe, sehr feine Kapseln in polymeren Substanzen, Überzugsmassen zur Verwendung auf Saatgut (Beizmittel) sowie Formulierungen für den Einsatz mit Verbrennungseinrichtungen wie Räucherpatronen,  
20 Räucherdosens und Räucherschlangen sowie für die kalte Vernebelung und die warme Vernebelung nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren.

Diese Formulierungen können in bekannter Weise hergestellt werden, beispielsweise durch Vermischen der  
25 aktiven Verbindungen mit Streckmitteln, das heißt mit flüssigen oder verflüssigten gasförmigen oder festen Verdünnungsmitteln oder Trägern, gegebenenfalls unter Verwendung grenzflächenaktiver Mittel, das heißt von  
30 Emulgatoren und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumbildenden Mitteln. Bei Verwendung von Wasser als Streckmittel können organische Lösungsmittel beispielsweise als Hilfslösungsmittel verwendet werden.

Als flüssige Lösungsmittel, Verdünnungsmittel oder Träger vorzugsweise geeignet sind aromatische Kohlenwasserstoffe wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte aromatische oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzole, Chloroethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Paraffine, beispielsweise Mineralöl-Fraktionen, Alkohole wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon oder stark polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid sowie auch Wasser.

Unter verflüssigten gasförmigen Verdünnungsmitteln oder Trägern sind Flüssigkeiten zu verstehen, die bei normaler Temperatur und normalem Druck gasförmig wären, beispielsweise Aerosol-Treibmittel wie halogenierte Kohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlenstoffdioxid.

Als feste Träger verwendbar sind gemahlene natürliche Minerale wie Kaoline, Tone, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und gemahlene synthetische Minerale wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silicate. Als feste Träger für Granulat können zerkleinerte und fraktionierte Natursteinmaterialien verwendet werden, etwa Calcit, Marmor, Bimsstein, Sepiolith und Dolomit sowie synthetisches Granulat aus anorganischen und organischen Mehlen und Granulat aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel.

Als emulgierende und/oder schaumbildende Mittel können nicht-ionische und anionische Emulgatoren wie Polyoxyethylenfettsäureester, Polyoxyethylenfettalkoholether, beispielsweise Alkylarylpolyglycol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Albumin-Hydrolyseprodukte verwendet werden. Zu Dispergiermitteln zählen beispielsweise Ligninsulfit-Ablaugen und Methylcellulose.

Haftmittel wie Carboxymethylcellulose und natürliche und synthetische Polymere in Form von Pulvern, Granulat oder Latices wie Gummi arabicum, Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat können bei der Formulierung verwendet werden.

Es ist auch möglich, farbgebende Mittel, etwa anorganische Pigmente wie beispielsweise Eisenoxid, Titanoxid und Preußisch Blau und organische Farbstoffe wie Alizarin-Farbstoffe, Azo-Farbstoffe oder Metallphthalocyanin-Farbstoffe, sowie Spuren-Nährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Cobalt, Molybdän und Zink zu verwenden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-%, der aktiven Verbindung.

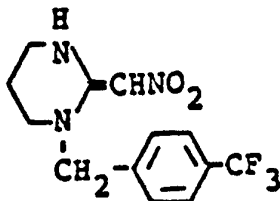
#### Ausführungsbeispiel

Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung im einzelnen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die vorliegende Erfindung nicht allein auf diese speziellen Beispiele beschränkt ist.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

5



10

(Verbindung Nr. 1)

N-(4-Trifluormethylbenzyl)trimethylendiamin (9,28 g) und 1-Nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen (6,60 g) wurden in 100 ml Ethanol 8 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Die abgeschiedenen Kristalle wurden durch Filtration gesammelt und mit einer kleinen Menge Ethanol gewaschen, wonach das gewünschte 1-(4-Trifluormethylbenzyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin (9,6 g) erhalten wurde; Schmp. 147-150°C.

20

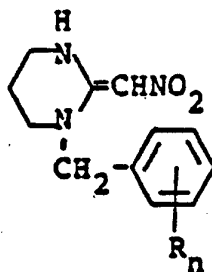
Die nachstehende Tabelle 1 zeigt Verbindungen der vorliegenden Erfindung, die nach einer Arbeitsweise ähnlich der in Beispiel 1 beschriebenen synthetisiert wurden.

25

30

Tabelle 1

5



10

Verbindung Nr.	R <sub>n</sub>	Physikal. Konstante
2	4-CH <sub>3</sub>	Schmp. 180-182°C
3	2-OCH <sub>3</sub>	Schmp. 198-200°C
4	4-OCH <sub>3</sub>	Schmp. 140-141°C
5	4-SCH <sub>3</sub>	Schmp. 173-174.5°C
6	3-NO <sub>2</sub>	Schmp. 207-209°C
7	4-NO <sub>2</sub>	Schmp. 178-180°C
8	3,4-Cl <sub>2</sub>	Schmp. 188-191°C
9	3-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Schmp. 210-213°C
10	4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Schmp. 214-216°C
11	3-CF <sub>3</sub>	Schmp. 188-190°C
12	4-SCF <sub>3</sub>	Schmp. 197-198°C

15

20

25

Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung, die nach einer ähnlichen Arbeitsweise hergestellt wurden, sind nachstehend aufgeführt:

- 5 Nr. 13: N-(4-Cyanobenzyl)-2-(nitromethylen)tetra-  
hydroypyrimidin,  
Nr. 14: N-(4-Trifluoromethylbenzyl)-2-(nitromethylen)-  
tetrahydroypyrimidin,  
Nr. 15: N-(4-Acetamidobenzyl)-2-(nitromethylen)tetra-  
10 hydroypyrimidin,  
Nr. 16: N-(4-Carboxybenzyl)-2-(nitromethylen)tetra-  
hydroypyrimidin,  
Nr. 17: N-(4-Methoxycarbonylbenzyl)-2-(nitromethy-  
len)tetrahydroypyrimidin,  
15 Nr. 18: N-(4-Methylsulfinylbenzyl)-2-(nitromethylen)-  
tetrahydroypyrimidin,  
Nr. 19: N-(4-Methylsulfonylbenzyl)-2-(nitromethylen)-  
tetrahydroypyrimidin,  
Nr. 20: N-(3-Aminobenzyl)-2-(nitromethylen)tetra-  
20 hydroypyrimidin,  
Nr. 21: N-(4-Ethylbenzyl)-2-(nitromethylen)tetra-  
hydroypyrimidin,  
Nr. 22: N-(4-Aminobenzyl)-2-(nitromethylen)tetra-  
hydroypyrimidin,  
25 Nr. 23: N-(3-Cyanobenzyl)-2-(nitromethylen)tetra-  
hydroypyrimidin,  
Nr. 24: N-(3-Acetamidobenzyl)-2-(nitromethylen)tetra-  
hydroypyrimidin,  
Nr. 25: N-4-(1,1,2,2-Tetrafluoroethoxy)benzyl7-2-  
30 (nitromethylen)tetrahydroypyrimidin,  
Nr. 26: N-(4-Difluoromethoxybenzyl)-2-(nitromethy-  
len)tetrahydroypyrimidin,  
Nr. 27: N-(4-Ethoxybenzyl)-2-(nitromethylen)tetra-  
hydroypyrimidin,

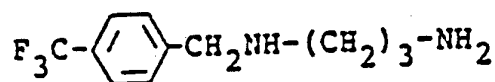
Nr. 28: N-4-(2,2,2-Trifluorethylthio)benzyl-7-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin,

Nr. 29: N-(3-Methylbenzyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin,

5 Nr. 30: N-(4-Fluormethylbenzyl)-2-(nitromethylen)-tetrahydropyrimidin) und

Nr. 31: N-4-(2,2,2-Trifluorethoxy)benzyl-7-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin).

10 Beispiel 2



(Verbindung Nr. II-1)

15

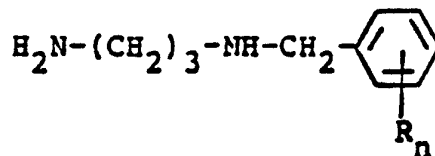
Eine Lösung von 4-Trifluormethylbenzylchlorid (38,9 g) in 50 ml Acetonitril wurde zu einer Lösung von Trimethyldiamin (74 g) in 200 ml Acetonitril unter Rühren bei 5°C bis 15°C hinzugefügt. Nach der Zugabe wurde  
20 die Mischung 1 h bei 25°C gerührt. Das überschüssige Trimethyldiamin und Acetonitril wurde unter vermindertem Druck abgedampft. Wasser wurde dem Rückstand zugegeben, und die wäßrige Schicht wurde mit Dichlormethan extrahiert. Das Dichlormethan wurde abgedampft,  
25 und der Extrakt wurde im Vakuum destilliert, wonach farbloses N-(4-Trifluormethylbenzyl)trimethyldiamin (34,8 g) erhalten wurde; Sdp. 134-136°C/1,6 mbar (1,2 mmHg).

30

Typische Beispiele von Zwischenprodukt-Verbindungen der allgemeinen Formel (II), die nach einer Arbeitsweise ähnlich der in Beispiel 2 beschriebenen erhalten wurden, sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

5



10

15

20

25

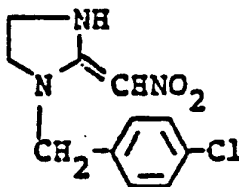
Verbindung Nr.	R <sub>n</sub>	
II-2	4-CH <sub>3</sub>	Sdp. 125-130°C/1,33 mbar
II-3	4-OCH <sub>3</sub>	Sdp. 144-147°C/2,27 mbar
II-4	2-OCH <sub>3</sub>	Sdp. 139-140°C/2,0 mbar
II-5	4-SCH <sub>3</sub>	Sdp. 140-142°C/1,33 mbar
II-6	3-CF <sub>3</sub>	Sdp. 130°C/1,33 mbar
II-7	4-NO <sub>2</sub>	
II-8	3-NH <sub>2</sub>	
II-9	3-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5706
II-10	4-SCF <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5066
II-11	4-CN	n <sub>D</sub> <sup>15</sup> 1.5630
II-12	4-OCF <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>27</sup> 1.4642

30

Biologische Test-Beispiele

Vergleichs-Verbindung A-1:

5



10 (die in der DE-OS 27 32 660 beschriebene Verbindung).

Beispiel 3

Test mit gegen Organophosphor-Mittel resistenten

15 Nephotettix cincticeps:

Herstellung eines Test-Präparats:

Lösungsmittel:	3 Gew.-Teile	Xylol
Emulgator:	1 Gew.-Teil	Polyoxyethylen- alkylphenylether

20

Zur Herstellung eines geeigneten Test-Präparats wurde 1 Gew.-Teil der aktiven Verbindung mit der oben bezeichneten Menge Lösungsmittel, das die oben angegebene Menge Emulgator enthält, vermischt, und die Mischung wurde mit Wasser auf eine vorher festgesetzte Konzentration verdünnt.

25

Test-Verfahren:

30 Auf Reispflanzen von etwa 10 cm Höhe, die jeweils in Töpfe von 12 cm Durchmesser gepflanzt waren, wurden pro Topf 10 ml der mit Wasser verdünnten, eine vorbestimmte Konzentration jeder der aktiven Verbindungen aufweisen-

den Lösungen, die wie oben angegeben hergestellt wurden, gesprüht. Die aufgesprühte Chemikalie wurde trocknen gelassen, und über die Reispflanzen wurde ein Drahtkorb von 7 cm Durchmesser und 14 cm Höhe gestülpt, unter dem 30 ausgewachsene weibliche Exemplare von *Nephotettix cincticeps*, die gegen Organophosphor-Insektizide resistent waren, ausgesetzt wurden. Die Töpfe wurden jeweils in einem Raum mit konstanter Temperatur aufbewahrt, und 2 Tage später wurde die Zahl der toten Insekten bestimmt und das Vernichtungsverhältnis berechnet.

In diesem Test zeigte beispielsweise die nachstehend bezeichnete Verbindung, Verbindung Nr. 1, eine überlegene Wirkung im Vergleich zum Stand der Technik.

#### Beispiel 4

Test mit gegen Organophosphor- und Carbamat-Chemikalien resistenten *Myzodes persicae* (grünen Pfirsichblattläusen):

#### Test-Verfahren:

Gezüchtete grüne Pfirsichblattläuse, die gegen Organophosphor-Chemikalien und Carbamat-Chemikalien resistent waren, wurden auf Setzlingen von Eierfrüchten (schwarzen länglichen Auberginen) von etwa 20 cm Höhe ausgesetzt, die in unglasierten Töpfen mit einem Durchmesser von 15 cm gezogen worden waren (etwa 200 Blattläuse pro Setzling). Einen Tag nach dem Aussetzen wurde eine wie in Beispiel 3 hergestellte wäßrige Verdünnung jeder der aktiven Verbindungen mit einer vorher festgelegten Konzentration in genügender Menge mit Hilfe einer Spritzpistole auf die Pflanzen aufgesprüht. Nach dem

Sprühen wurden die Töpfe in einem Gewächshaus bei 28°C stehen gelassen. 24 Stunden nach dem Sprühen wurde das Vernichtungsverhältnis berechnet. Für jede Verbindung wurde der Test als Doppelbestimmung durchgeführt.

5

In diesem Test zeigten beispielsweise die nachstehend bezeichneten Verbindungen, Verbindung Nr. 1 und Verbindung Nr.7, eine überlegene Wirkung im Vergleich zum Stand der Technik.

10

15

20

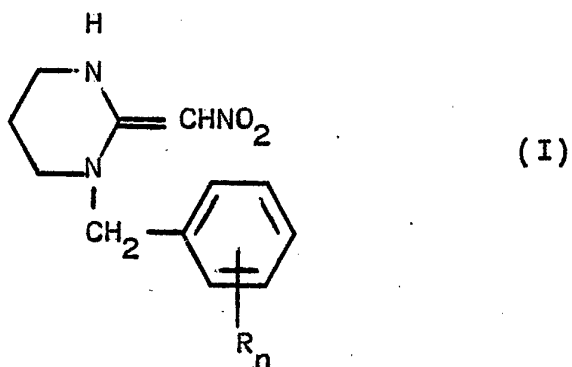
25

•

30

Erfindungsanspruch

1. Insektizide Mittel, gekennzeichnet dadurch, daß sie ein Nitromethylen-tetrahydropyrimidin der Formel (I)



in der

- R eine Alkyl-Gruppe, eine Alkoxy-Gruppe, eine Alkylthio-Gruppe, eine Nitro-Gruppe, eine Cyano-Gruppe, eine halogen-substituierte Alkyl-Gruppe, eine halogen-substituierte Alkoxy-Gruppe, eine halogen-substituierte Alkylthio-Gruppe, eine Amino-Gruppe, eine Dialkylamino-Gruppe, eine Acylamino-Gruppe, eine Carboxyl-Gruppe, eine Alkoxy-carbonyl-Gruppe, eine Alkylsulfinyl-Gruppe, eine Alkylsulfonyl-Gruppe oder ein Halogen-Atom bezeichnet und  
n 1, 2 oder 3 bezeichnet, jedoch mit der Maßgabe, daß, wenn n für 1 steht, R nicht ein Halogen-Atom bezeichnen darf,

neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln enthalten.

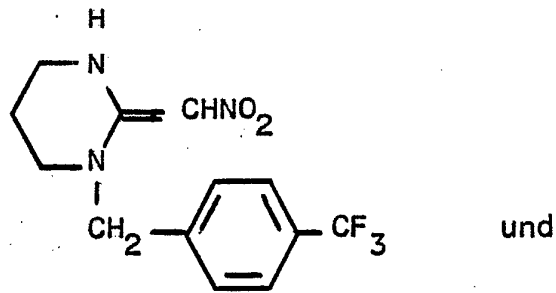
2. Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß in den Verbindungen der Formel (I)

- R eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, eine Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, eine Alkylthio-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, eine Nitro-Gruppe, eine Cyano-Gruppe, eine halogen-substituierte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, eine halogen-substituierte Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, eine halogen-substituierte Alkylthio-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, eine Amino-Gruppe, eine Dialkylamino-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen in jeder Alkyl-Struktureinheit, eine Acetylamino-Gruppe, eine Carboxyl-Gruppe, eine Alkoxycarbonyl-Gruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoff-Atomen, eine Alkylsulfinyl-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen oder ein Halogen-Atom ist, und
- n 1 oder 2 ist, jedoch mit der Maßgabe, daß, wenn n 1 ist, R nicht ein Halogen-Atom bezeichnen darf.

3. Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß in den Verbindungen der Formel (I)

- R Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, Amino, Dimethylamino, Acetylamino, Carboxy, Methoxycarbonyl, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl, Fluor, Chlor oder Brom bezeichnet und
- n 1 oder 2 ist, jedoch mit der Maßgabe, daß, wenn n 1 ist, R nicht Fluor, Chlor oder Brom bezeichnen darf.

4. Mittel nach den Punkten 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß die Verbindungen der Formel (I) ausgewählt sind aus 1-(4-Trifluoromethylbenzyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin der Formel



1-(4-Nitrobenzyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin  
der Formel

