

①9



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤1 Int. Cl.³: C 07 C 145/04
A 01 N 47/24

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

625 209

⑳ Gesuchsnummer: 15662/76

㉗ Inhaber:
The Upjohn Company, Kalamazoo/MI (US)

㉔ Anmeldungsdatum: 13.12.1976

㉓ Priorität(en): 02.01.1976 US 645955

㉖ Erfinder:
Victor Lawrence Rizzo, Paw Paw/MI (US)

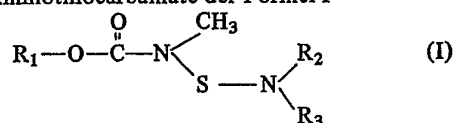
㉒ Patent erteilt: 15.09.1981

㉕ Patentschrift
veröffentlicht: 15.09.1981

㉙ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

㉚ **Verfahren zur Herstellung von neuen Aminothiocarbamaten und deren Verwendung als Wirkstoffkomponente in Pestiziden.**

㉛ Neue Aminothiocarbamate der Formel I



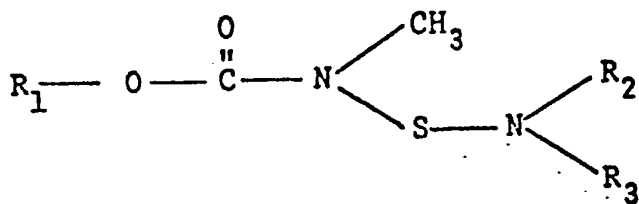
worin die Substituenten in Anspruch 1 definiert sind, werden erhalten, indem man ein Methylcarbamat mit

- a) einem Aminosulfonylchlorid in einem organischen Lösungsmittel, oder mit
- b) einem sekundären Amin in Schwefeldichlorid in einem organischen Lösungsmittel umgesetzt.

Diese Aminothiocarbamate werden als Wirkstoffkomponente in Pestiziden verwendet.

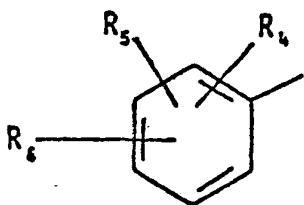
PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von neuen Aminothiocarbamaten der Formel

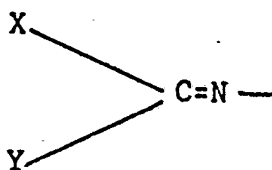


worin bedeuten:

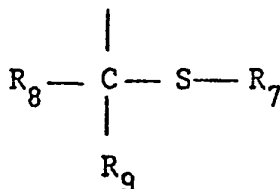
R_1 einen Rest der Formel



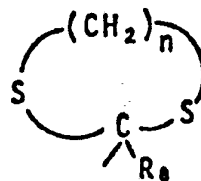
in welcher R_4 , R_5 und R_6 gleich oder verschieden sein und Wasserstoff- oder Halogenatome, Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Alkoxyreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Alkylthioester mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Dialkylaminoreste mit gleich oder verschiedenen Alkylteilen mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder einen Rest $-N=CHN(CH_3)_2$ darstellen können; oder der Formel:



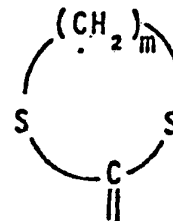
in welcher X und Y gleich oder verschieden sind und Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Alkylthioester mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, monocyano-substituierte Alkylthioester mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder Phenylthioester mit einem unsubstituierten oder ein- bis dreifach substituierten Phenylteil, wobei die Substituenten gleich oder verschieden sind und aus Halogenatomen, Alkylresten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cyano-resten, Alkoxyresten mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Phenylresten oder Dialkylaminocarbonylresten mit gleichen oder verschiedenen Alkylteilen mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bestehen, darstellen können, und wobei gilt, dass im Falle, dass X für ein Wasserstoffatom steht, Y einen Rest der Formel



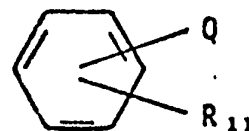
bedeutet, worin R_7 einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder einen Phenylrest darstellt, R_8 für einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen steht und R_9 einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder einen Rest $-SR_{10}$ mit R_{10} gleich einem Alkylrest, der aus demselben Alkylrest besteht wie der Alkylrest R_7 , bedeuten, und R_7 und R_{10} zusammen mit den Atomen, an denen sie hängen, einen zwei Schwefelatome enthaltenden heterocyclischen Ring der Formel:



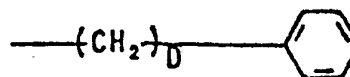
worin n 2 oder 3 darstellt und der Alkylteil des Rings gegebenenfalls mit einem oder zwei Methylrest(en) substituiert ist, oder in welcher X und Y zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an dem sie hängen, einen zwei Schwefelatome enthaltenden heterocyclischen Ring der Formel:



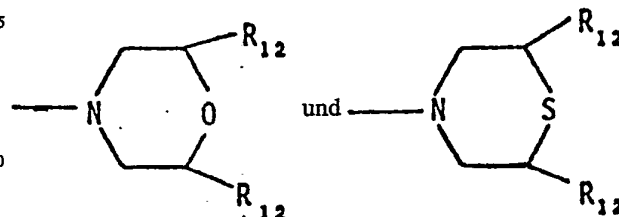
worin m 2 oder 3 bedeutet und der Alkylteil des Rings gegebenenfalls mit einem oder zwei Methylrest(en) substituiert ist, R_2 und R_3 , die gleich oder verschieden sein können, einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkylrest mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen Rest der Formel:



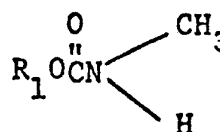
in welcher Q und R_{11} gleich oder verschieden sein und für Wasserstoff- oder Chloratome oder Methylreste stehen können; oder einen Rest der Formel:



bilden, worin D 1 oder 2 ist, oder R_2 und R_3 zusammen mit dem Stickstoffatom, an dem sie hängen, einen Alkylring mit 4 oder 5 Ringkohlenstoffatomen, einen Rest der Formel:



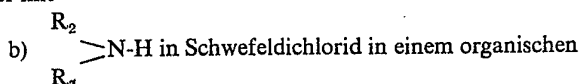
bilden, worin R_{12} für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen steht, oder einen 4-Methylpiperazinorest bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



65 mit

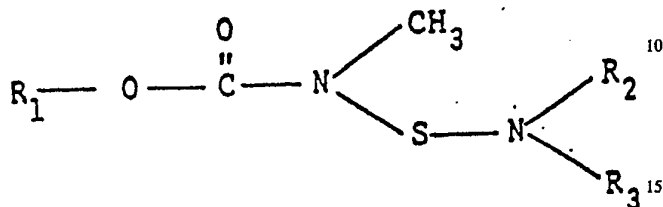
a) R_2 $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} N-S-Cl$ in einem organischen Lösungsmittel, R_3

oder mit



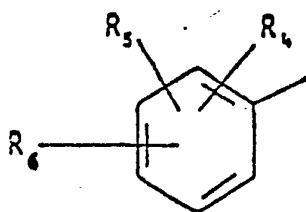
Lösungsmittel umgesetzt.

2. Verwendung der neuen Aminothiocarbamate der Formel

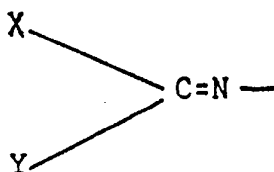


worin bedeuten:

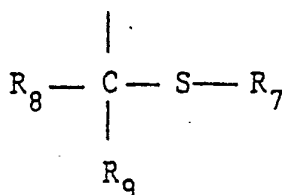
R_1 einen Rest der Formel



in welcher R_4 , R_5 und R_6 gleich oder verschieden sein und Wasserstoff- oder Halogenatome, Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Alkoxyreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Alkylthioester mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Dialkylaminoreste mit gleich oder verschiedenen Alkylteilen mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder einen Rest $-N=CHN(CH_3)_2$ darstellen können; oder der Formel:

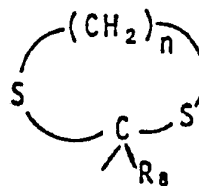


in welcher X und Y gleich oder verschieden sind und Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Alkylthioester mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, monocyanosubstituierte Alkylthioester mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder Phenylthioester mit einem unsubstituierten oder ein- bis dreifach substituierten Phenylteil, wobei die Substituenten gleich oder verschieden sind und aus Halogenatomen, Alkylresten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cyanoresten, Alkoxyresten mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Phenylresten oder Dialkylaminocarbonylresten mit gleichen oder verschiedenen Alkylteilen mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bestehen, darstellen können und wobei gilt, dass im Falle, dass X für ein Wasserstoffatom steht, Y einen Rest der Formel

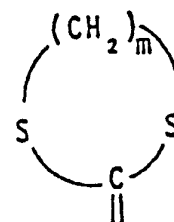


bedeutet, worin R_7 einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder einen Phenylrest darstellt, R_8 für einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen steht und R_9 einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder einen Rest $-SR_{10}$ mit R_{10} gleich einem Alkylrest, der aus demselben Alkylrest besteht wie der Alkylrest R_7 , bedeuten, und R_7 und R_{10} zu-

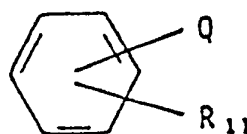
sammen mit den Atomen, an denen sie hängen, einen zwei Schwefelatome enthaltenden heterocyclischen Ring der Formel:



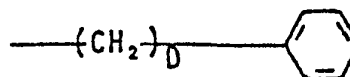
worin n 2 oder 3 darstellt und der Alkylteil des Rings gegebenenfalls mit einem oder zwei Methylrest(en) substituiert ist, oder in welcher X und Y zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an dem sie hängen, einen zwei Schwefelatome enthaltenden heterocyclischen Ring der Formel:



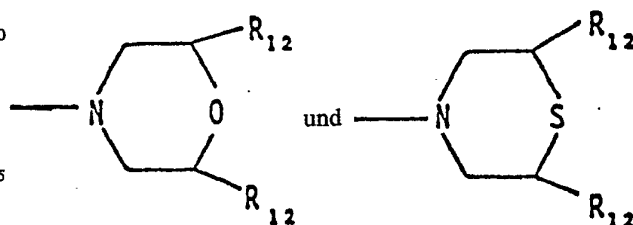
worin m 2 oder 3 bedeutet und der Alkylteil des Rings gegebenenfalls mit einem oder zwei Methylrest(en) substituiert ist, R_2 und R_3 , die gleich oder verschieden sein können, einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkylrest mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen Rest der Formel:



(b) in welcher Q und R_{11} gleich oder verschieden sein und für Wasserstoff- oder Chloratome oder Methylreste stehen können; oder einen Rest der Formel:



bilden, worin D 1 oder 2 ist, oder R_2 und R_3 zusammen mit dem Stickstoffatom, an dem sie hängen, einen Alkylring mit 4 oder 5 Ringkohlenstoffatomen, einen Rest der Formeln:



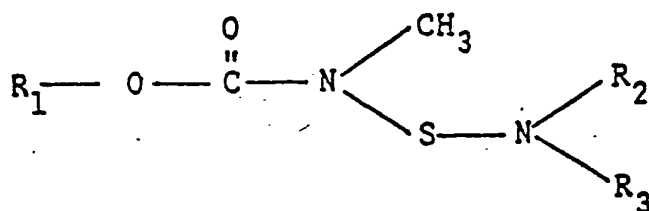
bilden, worin R_{12} für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen steht, oder einen 4-Methylpiperazinorest bedeutet, als Wirkstoffkomponente in Pestiziden.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen Aminothiocarbamaten und deren Verwendung als Wirkstoffkomponente in Pestiziden.

Ganz allgemein wird nach wirksamen, wirtschaftlicher herstellbaren und applizierbaren, gegenüber der erwünschten Fauna weniger toxischen und nachhaltigere Insektizide darstellenden, chemischen Pestiziden geforscht.

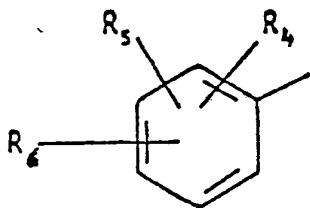
Auch sollten im allgemeinen neue organische Chemikalien geschaffen werden, die sich in höchst wirksamer Weise zur Bekämpfung von Schadinsekten und zur Verhinderung einer Schädigung durch Schadinsekten eignen. Diese neuen organischen Chemikalien sollten vorzugsweise gegenüber Insekten stärker toxisch und gegenüber Nutzwarmblütern weniger toxisch sein als bekannte Pestizide.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von neuen Aminothiocarbamaten der Formel

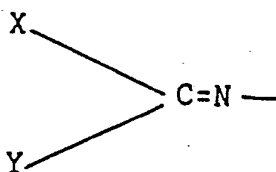


worin bedeuten:

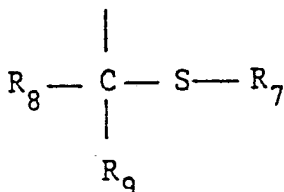
R_1 einen Rest der Formel



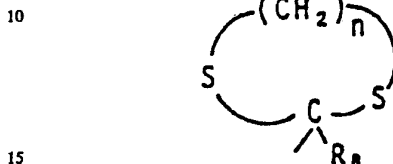
in welcher R_4 , R_5 und R_6 gleich oder verschieden sein und Wasserstoff- oder Halogenatome, Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Alkoxyreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Alkylthioester mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Dialkylaminoreste mit gleich oder verschiedenen Alkylteilen mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder einen Rest $-N=CHN(CH_2)_2$ darstellen können; oder der Formel:



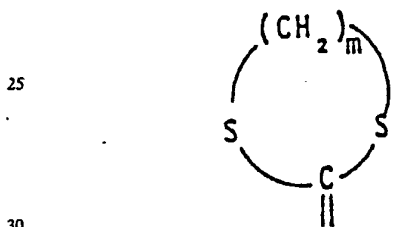
in welcher X und Y gleich oder verschieden sind und Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Alkylthioester mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, monocyanosubstituierte Alkylthioester mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder Phenylthioester mit einem unsubstituierten oder ein- bis dreifach substituierten Phenylteil, wobei die Substituenten gleich oder verschieden sind und aus Halogenatomen, Alkylresten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cyanoresten, Alkoxyresten mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Phenylresten oder Dialkylaminocarbonylresten mit gleichen oder verschiedenen Alkylteilen mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bestehen, darstellen können, und wobei gilt, dass im Falle, dass X für ein Wasserstoffatom steht, Y einen Rest der Formel



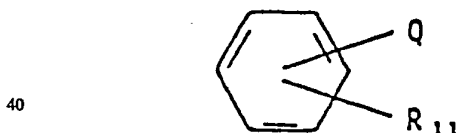
bedeutet, worin R_7 einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder einen Phenylrest darstellt, R_8 für einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen steht und R_9 einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder einen Rest $-SR_{10}$ mit R_{10} gleich einem Alkylrest, der aus demselben Alkylrest besteht wie der Alkylrest R_7 , bedeuten, und R_7 und R_{10} zusammen mit den Atomen, an denen sie hängen, einen zwei Schwefelatome enthaltenden heterocyclischen Ring der Formel:



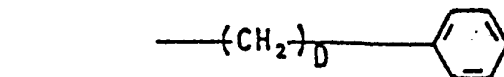
worin n 2 oder 3 darstellt und der Alkylteil des Rings gegebenenfalls mit einem oder zwei Methylrest(en) substituiert ist, oder in welcher X und Y zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an dem sie hängen, einen zwei Schwefelatome enthaltenden heterocyclischen Ring der Formel:



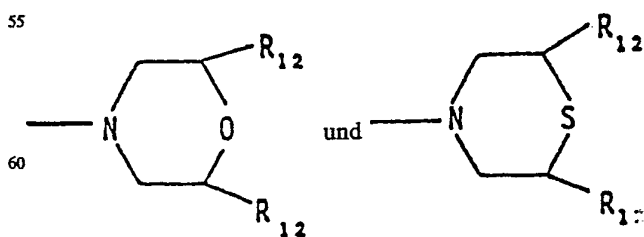
worin m 2 oder 3 bedeutet und der Alkylteil des Rings gegebenenfalls mit einem oder zwei Methylrest(en) substituiert ist, R_2 und R_3 , die gleich oder verschieden sein können, einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkylrest mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen einen Rest der Formel:



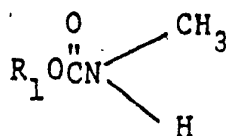
(b) in welcher Q und R_{11} gleich oder verschieden sein und für Wasserstoff- oder Chloratome oder Methylreste stehen können; oder einen Rest der Formel:



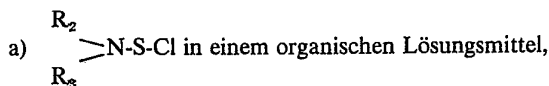
bilden, worin D 1 oder 2 ist, oder R_2 und R_3 zusammen mit dem Stickstoffatom, an dem sie hängen, einen Alkylring mit 4 oder 5 Ringkohlenstoffatomen, einen Rest der Formel:



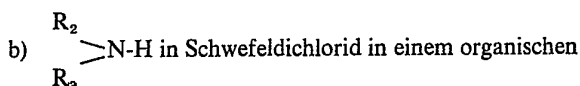
bilden, worin R_{12} für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen steht, oder einen 4-Methylpiperazinorest bedeutet, ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



mit



oder mit



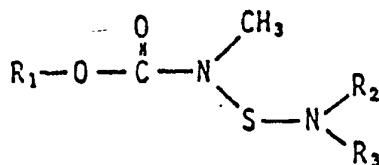
Lösungsmittel umsetzt.

Die erfindungsgemäss herstellbaren neuen Aminothio-
derivate von N-H-Carbamatinspektiziden lassen sich beispiele-
weise als Insektizide, Milbenbekämpfungsmittel und und Ne-
matozide zum Einsatz bringen und wirken unter bestimmten
Umgebungsbedingungen nachhaltiger, lassen sich zu den
verschiedensten, in vorteilhafter Weise applizierbaren Rezep-
turen verarbeiten und weisen ein verbessertes Wirkungsspek-
trum auf. Die neuen organischen erfindungsgemäss herstell-
baren Chemikalien sind im allgemeinen selbst in niedrigen
Konzentrationen gegen die verschiedensten Schadinsekten,
beispielsweise Hausfliegen, Moskitos, Moskitolarven, Blasen-
füsser, mexikanische Marienkäfer, Blattläuse, Herrwürmer,
Alfalfa-Blatt-Getreidekäfer, Larven von den Samenhülsen
der Baumwolle zerstörenden Beulenfaltern, Salzsumpfraupen,
Grillen, Küchenschaben, Läuse, Zecken, Flöhe, Wurzel-
knollennematoden, Spinnmilben, Zitrusrotmilben und Colo-
rado-Kartoffelkäfer, wirksam.

Unter dem Ausdruck «Schadinsekten» sind im folgenden
üblicherweise alle nur irgendwie gearteten schädlichen In-
sekten zu verstehen. Der Begriff «Insekt» entspricht norma-
lerweise der Bedeutung des Federal Insecticide, Fungicide und
Rodenticide Act von 1947. Im allgemeinen steht der Begriff
«Insekten» für der Ordnung Arthropoda angehörende Lebe-
wesen. Beispiele hierfür sind aus der Klasse «Insekten» bei-
spielsweise die Ordnungen Isoptera, Thysanoptera, Mallo-
phaga, Hemiptera, Anoplura, Homoptera, Coleoptera, Lepi-
doptera, Orthoptera, Diptera und Hymenoptera sowie aus
der Klasse Arachnida beispielsweise die Ordnungen Araneae
und Acarina.

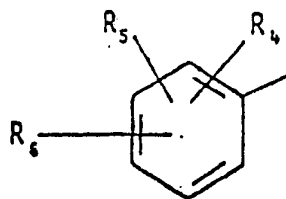
Bei den neuen, gegen Insekten, Milben und Nematoden
wirksamen erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen
handelt es sich, wie bereits erwähnt, in charakteristischer
Weise um Aminothioderivate von N-H-Carbamatinspektiziden.
Die Mutterverbindungen, nämlich die N-Methylcarbamate,
gehören im allgemeinen zu einer breiten Klasse organischer
Chemikalien, die bereits auf verschiedenste Weise hergestellt
wurden.

Neue erfindungsgemäss herstellbare Aminothiocarbamate,
welche im folgenden zweckmässig als Gruppe A bezeichnet
werden, entsprechen der Formel:



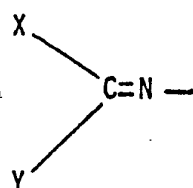
worin bedeuten:

R₁ einen Rest der Formel:



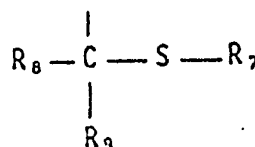
(a)

in welcher R₄, R₅ und R₆ gleich oder verschieden sein und
Wasserstoff- oder Halogenatome, Alkylreste mit 1 bis ein-
schliesslich 5 Kohlenstoffatomen, Alkoxyreste mit 1 bis ein-
schliesslich 5 Kohlenstoffatomen, Alkylthioester mit 1 bis
einschliesslich 5 Kohlenstoffatomen, Dialkylaminoreste mit
gleichen oder verschiedenen Alkylteilen mit jeweils 1 bis ein-
schliesslich 3 Kohlenstoffatomen oder einen Rest -N=CHN-
(CH₃)₂ darstellen können; oder der Formel:

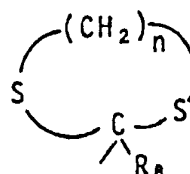


(b)

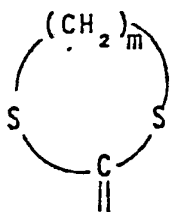
in welcher X und Y gleich oder verschiedenen sein und Al-
kylreste mit 1 bis einschliesslich 5 Kohlenstoffatomen, Al-
kylthioester mit 1 bis einschliesslich 5 Kohlenstoffatomen,
monocyanosubstituierte Alkylthioester mit 1 bis einschliess-
lich 5 Kohlenstoffatomen oder Phenylthioester mit einem
unsubstituierten oder ein- bis dreifach substituierten Phenyl-
teil, wobei die Substituenten gleich oder verschieden sind und
aus Halogenatomen, Alkylresten mit 1 bis einschliesslich 4
Kohlenstoffatomen, Cyanoresten, Alkoxyresten mit 1 bis ein-
schliesslich 5 Kohlenstoffatomen, Phenylresten oder Di-
alkylaminocarbonylresten mit gleichen oder verschiedenen
Alkylteilen mit jeweils 1 bis einschliesslich 3 Kohlenstoff-
atomen bestehen, darstellen können, und wobei gilt, dass im
Falle, dass X für ein Wasserstoffatom steht, Y einen Rest
der Formel:



worin R₇ einen Alkylrest mit 1 bis einschliesslich 3 Kohlen-
stoffatomen oder einen Phenylrest darstellt, R₈ für einen
Alkylrest mit 1 bis einschliesslich 3 Kohlenstoffatomen steht
und R₉ einen Alkylrest mit 1 bis einschliesslich 3 Kohlen-
stoffatomen oder einen Rest -SR₁₀ mit R₁₀ gleich einem Al-
kylrest, der aus demselben Alkylrest besteht wie der Alkylrest
R₇, bedeutet, und R₇ und R₁₀ zusammen mit den Atomen,
an denen sie hängen, einen zwei Schwefelatome enthaltenden
heterocyclischen Ring der Formel:



worin n 2 oder 3 darstellt und der Alkylteil des Rings gege-
benenfalls mit einem oder zwei Methylrest(en) substituiert
ist, bilden können; oder in welcher X und Y zusammen mit
dem Kohlenstoffatom, an dem sie hängen, einen zwei Schwe-
felatome enthaltenden heterocyclischen Ring der Formel:

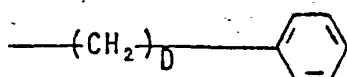


worin m 2 oder 3 bedeutet und der Alkylenteil des Rings gegebenenfalls mit einem oder zwei Methylrest(en) substituiert ist, bilden;

R_2 und R_3 (die gleich oder verschieden sein können) einen Alkylrest mit 1 bis einschliesslich 6 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkylrest mit 3 bis einschliesslich 6 Kohlenstoffatomen, einen Rest der Formel:

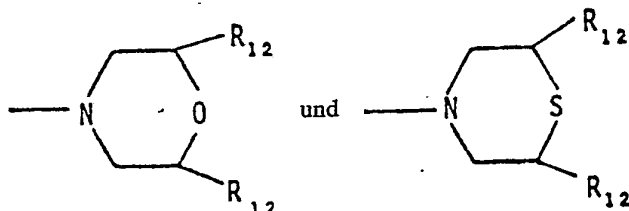


in welcher Q und R_{11} gleich oder verschieden sein und für Wasserstoff- oder Chloratome oder Methylreste stehen können; oder einen Rest der Formel:



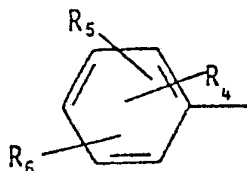
worin D 1 oder 2 darstellt, oder

R_2 und R_3 zusammen mit dem Stickstoffatom, an dem sie hängen, einen Alkylenring mit 4 oder 5 Ringkohlenstoffatomen, einen Rest der Formeln:



worin R_{12} für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis einschliesslich 3 Kohlenstoffatomen steht, oder einen 4-Methylpiperazinorest.

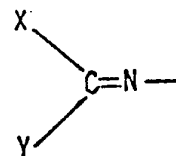
Zu einer weiteren Gruppe von erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen (Gruppe B) gehören zweckmässig diejenigen Verbindungen der Gruppe A, die der angegebenen Formel entsprechen, worin R_1 für einen Rest der Formel:



steht, in welcher R_4 und R_5 Wasserstoffatome darstellen und R_6 die angegebene Bedeutung besitzt und worin ferner die Reste R_2 und R_3 die angegebene Bedeutung besitzen.

Zu einer weiteren Gruppe von erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen (Gruppe C) gehören vorzugsweise diejenigen Verbindungen der Gruppe A, welche der angegebenen Formel entsprechen, worin R_1 einen Rest der Formel:

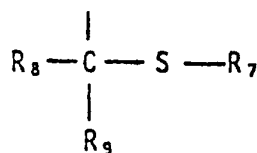
6



5

darstellt, in der X und Y gleich oder verschieden sein und aus Alkylresten mit 1 bis einschliesslich 5 Kohlenstoffatomen, Alkylthioresten mit 1 bis einschliesslich 5 Kohlenstoffatomen, monocyano-substituierten Alkylthioresten mit 1 bis einschliesslich 5 Kohlenstoffatomen, oder Phenylthioresten mit einem gegebenenfalls ein- bis dreifach substituierten Phenylteil darstellen können, wobei die betreffenden Substituenten des Phenylteils gleich oder verschieden sind und aus Halogenatomen, Alkylresten mit 1 bis einschliesslich 4 Kohlenstoffatomen, Cyanoresten, Alkoxyresten mit 1 bis einschliesslich 5 Kohlenstoffatomen, Phenylresten oder Dialkylaminocarboxylresten mit gleichen oder verschiedenen Alkylteilen mit jeweils 1 bis einschliesslich 3 Kohlenstoffatomen bestehen, und in welcher im Falle, dass X für ein Wasserstoffatom steht, Y einen Rest der Formel:

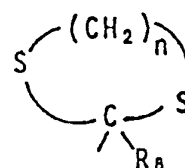
25



30

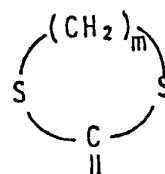
darstellt, in welcher R_7 für einen Alkylrest mit 1 bis einschliesslich 3 Kohlenstoffatomen oder einen Phenylrest steht, R_8 einen Alkylrest mit 1 bis einschliesslich 3 Kohlenstoffatomen bedeutet und R_9 einen Alkylrest mit 1 bis einschliesslich 3 Kohlenstoffatomen oder einen Rest $-SR_{10}$ darstellt, worin R_{10} für einen Alkylrest derselben Bedeutung wie der Alkylrest R_7 steht und worin R_7 und R_{10} zusammen mit den Atomen, an denen sie hängen, einen zwei Schwefelatome enthaltenden heterocyclischen Ring der Formel:

45



mit $n = 2$ oder 3 und einem gegebenenfalls durch einen oder zwei Methylrest(e) substituierten Alkylenteil im Ring, bilden können; und in der X und Y zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an dem sie hängen, einen zwei Schwefelatome aufweisenden heterocyclischen Ring der Formel:

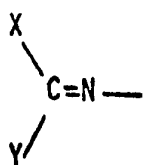
55



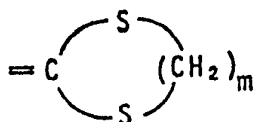
60

mit $m = 2$ und einem gegebenenfalls durch einen oder zwei Methylrest(e) substituierten Alkylenteil im Ring bilden, und worin ferner R_2 und R_3 die angegebene Bedeutung besitzen.

Zu einer weiteren Gruppe von erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen (Gruppe D) gehören vorzugsweise diejenigen Verbindungen der Gruppe C, die der angegebenen Formel entsprechen, worin R_1 für einen Rest der Formel:

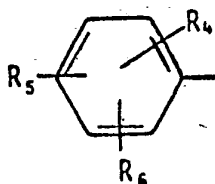


steht, in der X und Y zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an dem sie hängen, einen zwei Schwefelatome aufweisenden heterocyclischen Ring der Formel:



mit $m = 2$ und einem gegebenenfalls durch einen oder zwei Methylrest(e) substituierten Alkylenteil im Ring bilden, und worin ferner R_2 und R_3 die angegebene Bedeutung besitzen.

Zu einer weiteren Gruppe von erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen (Gruppe E) gehören normalerweise diejenigen Verbindungen der Gruppe A, die der angegebenen Formel entsprechen, worin R_1 für einen Rest der Formel:



steht, wobei R_2 , R_3 , R_4 , R_5 und R_6 die angegebene Bedeutung besitzen.

Zu einer weiteren Gruppe von erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen (Gruppe F) gehören vorzugsweise diejenigen Verbindungen der Gruppe E, die der angegebenen Formel entsprechen, worin R_4 für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis einschliesslich 5 Kohlenstoffatomen steht, R_5 einen Alkylrest mit 1 bis einschliesslich 5 Kohlenstoffatomen darstellt und R_6 ein Wasserstoff- oder Halogenatom oder einen Alkylthioest mit 1 bis einschliesslich 5 Kohlenstoffatomen oder einen Dialkylaminorest mit gleichen oder verschiedenen Alkylteilen mit jeweils 1 bis einschliesslich 3 Kohlenstoffatomen bedeutet und worin ferner R_2 und R_3 die bei Gruppe A angegebene Bedeutung besitzen.

Zu einer weiteren Gruppe von erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen (Gruppe G) gehören normalerweise diejenigen Verbindungen der Gruppe F, die der angegebenen Formel entsprechen, worin R_2 , R_3 , R_4 und R_5 die bei Gruppe I angegebene Bedeutung besitzen und R_6 für einen Dialkylaminorest mit gleichen oder unterschiedlichen Alkylteilen mit jeweils 1 bis einschliesslich 3 Kohlenstoffatomen steht.

Zu einer weiteren Gruppe von erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen (Gruppe H) gehören zweckmässig diejenigen Verbindungen der Gruppe F, die der angegebenen Formel entsprechen, worin die Reste R_2 , R_3 , R_4 und R_5 die bei Gruppe A angegebene Bedeutung besitzen und R_6 für einen Alkylthioest mit 1 bis einschliesslich 5 Kohlenstoffatomen steht.

Zu einer weiteren Gruppe von erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen (Gruppe I) gehören üblicherweise diejenigen Verbindungen der Gruppe F, die der angegebenen Formel entsprechen, worin R_2 , R_3 , R_4 und R_5 die bei Gruppe F angegebene Bedeutung besitzen und R_6 für ein Halogenatom steht.

Zu einer weiteren Untergruppe der erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen (Gruppe J) gehören vorzugsweise

diejenigen Verbindungen der Gruppe F, die der angegebenen Formel entsprechen, worin R_2 , R_3 , R_4 und R_5 die bei Gruppe F angegebene Bedeutung besitzen und R_6 für ein Wasserstoffatom steht.

5 Zu einer weiteren Untergruppe von erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen (Gruppe K) gehören im allgemeinen diejenigen Verbindungen der Gruppe J, die der angegebenen Formel entsprechen, worin R_4 für ein Wasserstoffatom steht.

Zu einer weiteren Gruppe von erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen (Gruppe L) gehören zweckmässig diejenigen Verbindungen der Gruppe J, die der angegebenen Formel entsprechen, worin R_4 für einen Alkylrest mit 1 bis einschliesslich 5 Kohlenstoffatomen steht.

Bevorzugte Verbindungen der Gruppen F, G, H, I, J und L sind diejenigen, bei denen sich die Alkylreste in 3- und 5-Stellungen des Phenylrings befinden.

Bevorzugte Verbindungen der Gruppe K sind diejenigen, bei denen sich der Alkylrest in 3-Stellung des Phenylrings befindet.

20 Zu einer weiteren Gruppe von erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen (Gruppe O) gehören in der Regel diejenigen Verbindungen der Gruppe C, die der angegebenen Formel entsprechen, worin X und Y gleich oder verschieden sein und aus Alkylresten mit 1 bis einschliesslich 5 Kohlenstoffatomen, Alkylthioesten mit 1 bis einschliesslich 5 Kohlenstoffatomen, monocyanosubstituierten Alkylthioesten mit 1 bis einschliesslich 5 Kohlenstoffatomen oder Phenylthioesten mit einem gegebenenfalls ein- bis dreifach substituierten Phenylteil bestehen können, wobei die Substituenten
25 gleich oder verschieden sein und aus Halogenatomen, Alkylresten mit 1 bis einschliesslich 4 Kohlenstoffatomen, Cyano-
resten, Alkoxyresten mit 1 bis einschliesslich 5 Kohlenstoffatomen, Phenylresten oder Dialkylaminocarbonylresten mit gleichen oder unterschiedlichen Alkylteilen mit jeweils 1 bis
30 einschliesslich 3 Kohlenstoffatomen bestehen können, und R_2 und R_3 die bei Gruppe C angegebene Bedeutung besitzen.

Zu einer weiteren Gruppe von erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen (Gruppe N) gehören üblicherweise diejenigen Verbindungen der Gruppe M, die der angegebenen Formel entsprechen, worin X für einen Alkylrest mit 1 bis einschliesslich 5 Kohlenstoffatomen steht, Y die bei Gruppe M angegebene Bedeutung besitzt und R_2 und R_3 die bei Gruppe C angegebene Bedeutung besitzen.

45 Zu einer weiteren Gruppe von erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen (Gruppe O) gehören in der Regel diejenigen Verbindungen der Gruppe N, die der angegebenen Formel entsprechen, worin Y für einen Alkylthioest mit 1 bis einschliesslich 5 Kohlenstoffatomen oder einen Phenylthioest
50 mit einem gegebenenfalls ein- bis dreifach substituierten Phenylteil steht, wobei die Substituenten gleich oder verschieden sein und aus Halogenatomen, Alkylresten mit 1 bis einschliesslich 4 Kohlenstoffatomen, Cyano-
resten mit 1 bis einschliesslich 5 Kohlenstoffatomen bestehen, und R_2 und R_3 die bei Gruppe C angegebene Bedeutung besitzen.

Zu einer weiteren Gruppe von erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen (Gruppe P) gehören im allgemeinen diejenigen Verbindungen der Gruppe N, die der angegebenen Formel entsprechen, worin Y für einen monocyanosubstituierten Alkylthioest mit 1 bis einschliesslich 5 Kohlenstoffatomen steht und R_2 und R_3 die bei Gruppe C angegebene Bedeutung besitzen.

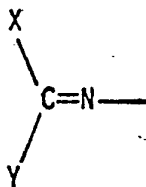
Zu einer weiteren Gruppe von erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen (Gruppe Q) gehören zweckmässig diejenigen Verbindungen der Gruppe N, die der angegebenen Formel entsprechen, worin Y für einen Dialkylaminocarbonylrest mit gleichen oder unterschiedlichen Alkylteilen mit

jeweils 1 bis einschliesslich 3 Kohlenstoffatomen steht und R_2 und R_3 die bei Gruppe C angegebene Bedeutung besitzen.

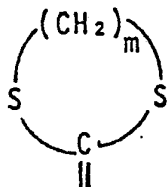
Zu einer weiteren Gruppe von erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen (Gruppe R) gehören normalerweise diejenigen Verbindungen der Gruppe O, die der angegebenen Formel entsprechen, worin Y für einen Phenylthioest mit einem gegebenenfalls ein- bis dreifach substituierten Phenylteil steht, wobei die Substituenten gleich oder verschieden sein und aus Halogenatomen, Alkylresten mit 1 bis einschliesslich 4 Kohlenstoffatomen, Cyanoesten oder Alkoxyresten mit 1 bis einschliesslich 5 Kohlenstoffatomen bestehen können, und R_2 und R_3 die bei Gruppe C angegebene Bedeutung besitzen.

Zu einer weiteren Gruppe von erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen (Gruppe S) gehören in der Regel diejenigen Verbindungen der Gruppe O, die der angegebenen Formel entsprechen, worin Y für einen Alkylthioest mit 1 bis einschliesslich 5 Kohlenstoffatomen steht und R_2 und R_3 die bei Gruppe C angegebene Bedeutung besitzen.

Zu einer weiteren Gruppe von erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen (Gruppe T) gehören im allgemeinen diejenigen Verbindungen der Gruppe C, die der angegebenen Formel entsprechen, worin der Rest R_1 der Formel:

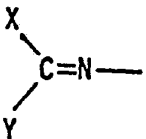


entspricht, in welcher X und Y zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an dem sie hängen, einen zwei Schwefelatome enthaltenden heterocyclischen Ring der Formel:

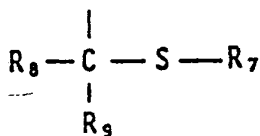


mit $m = 2$ oder 3 und einem gegebenenfalls mit einem oder zwei Methylrest(en) substituierten Alkylenteil im Ring, bilden und R_2 und R_3 die bei Gruppe C angegebene Bedeutung besitzen.

Zu einer weiteren Gruppe von erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen (Gruppe U) gehören üblicherweise diejenigen Verbindungen der Gruppe C, die der angegebenen Formel entsprechen, worin R_1 der Formel:

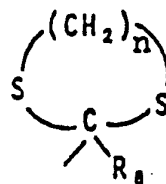


entspricht, in welcher X für ein Wasserstoffatom steht und Y einen Rest der Formel:



darstellt, in welcher R_7 für einen Alkylrest mit 1 bis einschliesslich 3 Kohlenstoffatomen oder einen Phenylrest steht, R_8 einen Alkylrest mit 1 bis einschliesslich 3 Kohlenstoffatomen darstellt und R_9 einen Alkylrest mit 1 bis einschliesslich 3 Kohlenstoffatomen oder einen Rest der Formel $-\text{SR}_{10}$,

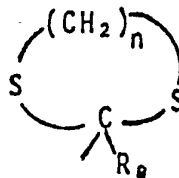
in welcher R_{10} für einen Alkylrest derselben Bedeutung wie der Alkylrest R_7 steht, darstellt, und R_7 und R_{10} zusammen mit den Atomen, an denen sie hängen, einen zwei Schwefelatome enthaltenden heterocyclischen Ring der Formel:



mit $n = 2$ oder 3 und einem gegebenenfalls durch einen oder zwei Methylrest(e) substituierten Alkylenteil im Ring, bilden und ferner R_2 und R_3 die bei Gruppe C angegebene Bedeutung besitzen.

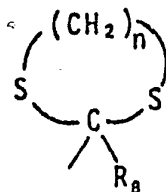
Zu einer weiteren Gruppe von erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen (Gruppe V) gehören normalerweise diejenigen Verbindungen der Gruppe U, die der angegebenen Formel entsprechen, worin R_7 für einen Alkylrest mit 1 bis einschliesslich 3 Kohlenstoffatomen oder einen Phenylrest steht, R_8 einen Alkylrest mit 1 bis einschliesslich 3 Kohlenstoffatomen darstellt und R_9 einen Alkylrest mit 1 bis einschliesslich 3 Kohlenstoffatomen bedeutet, und ferner R_2 und R_3 die bei Gruppe C angegebene Bedeutung besitzen.

Zu einer weiteren Gruppe von erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen (Gruppe W) gehören üblicherweise diejenigen Verbindungen der Gruppe U, die der angegebenen Formel entsprechen, worin R_7 für einen Alkylrest mit 1 bis einschliesslich 3 Kohlenstoffatomen oder einen Phenylrest steht, R_8 einen Alkylrest mit 1 bis einschliesslich 3 Kohlenstoffatomen darstellt und R_9 einen Rest $-\text{SR}_{10}$, in welchem R_{10} für einen Alkylrest derselben Bedeutung wie der Alkylrest R_7 steht und R_7 und R_{10} zusammen mit den Atomen, an denen sie hängen, einen zwei Schwefelatome enthaltenden heterocyclischen Ring der Formel:



mit $n = 2$ oder 3 und einem gegebenenfalls durch einen oder zwei Methylrest(e) substituierten Alkylenteil im Ring, bilden können und ferner R_2 und R_3 die bei Gruppe C angegebene Bedeutung besitzen.

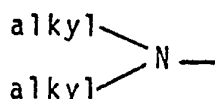
Zu einer weiteren Gruppe von erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen (Gruppe X) gehören zweckmässig diejenigen Verbindungen der Gruppe U, die der angegebenen Formel entsprechen, worin R_7 für einen Alkylrest mit 1 bis einschliesslich 3 Kohlenstoffatomen oder einen Phenylrest steht, R_8 einen Alkylrest mit 1 bis einschliesslich 3 Kohlenstoffatomen darstellt und R_9 einen Rest der Formel $-\text{SR}_{10}$ bedeutet, worin R_7 und R_{10} zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an denen sie hängen, einen zwei Schwefelatome enthaltenden heterocyclischen Ring der Formel:



mit $n = 2$ oder 3 und einem gegebenenfalls durch einen oder zwei Methylrest(e) substituierten Alkylenteil im Ring bilden,

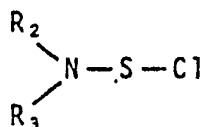
und ferner R_2 und R_3 die bei Gruppe C angegebene Bedeutung besitzen.

Unter dem Ausdruck «Alkylreste mit 1 bis einschliesslich 6 Kohlenstoffatomen» fallen beispielsweise Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl- oder Hexylreste oder deren Isomere. Alkylreste mit niedrigerem Kohlenstoffatomgehalt stehen normalerweise für entsprechende Reste entsprechenden Kohlenstoffgehalts. Unter dem Ausdruck «Alkylthioester» ist üblicherweise eine Einheit der Formel: Alkyl-S- zu verstehen, in welcher der Rest des Moleküls an das Schwefelatom gebunden ist. Der Ausdruck «Phenylthioester» lässt sich im allgemeinen ähnlich definieren. Unter «Dialkylaminoresten» sind normalerweise Einheiten der Formel:



zu verstehen, worin der Rest des Moleküls an das Stickstoffatom gebunden ist. Unter «Halogenatomen» sind in der Regel Fluor-, Chlor-, Brom- und Jodatome zu verstehen.

Die neuen erfindungsgemäss herstellbaren organischen Verbindungen erhält man aus N-Methylcarbamats-Vorläufern nach zwei verschiedenen im allgemeinen bekannten Verfahren. Bei dem einen Verfahren wird vorzugsweise die gewünschte Menge des jeweiligen N-Methylcarbamats zusammen mit einem Äquivalent oder gegebenenfalls einem Überschuss an einem Säureakzeptor, wie Triäthylamin, beispielsweise Triäthylamin, in Tetrahydrofuran gelöst. Die erhaltene Mischung wird dann zweckmässig in einem Eisbad auf eine Temperatur von etwa 10°C gekühlt und unter Rühren mit einem Äquivalent eines Aminosulfonylchlorids der Formel:

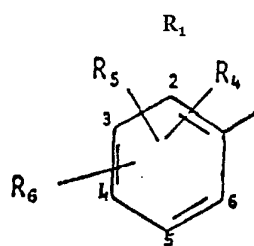


versetzt. Hierauf wird normalerweise das Reaktionsgemisch bis zur Beendigung der Umsetzung gerührt. Das Rühren kann sich über 5 bis 8 Tage erstrecken. Nach beendeter Umsetzung wird das Reaktionsgemisch filtriert, worauf üblicherweise das Lösungsmittel aus dem Filtrat unter vermindertem Druck abgedampft wird. Der Verdampfungsrückstand wird durch Chromatographieren, zweckmässigerweise mittels Adsorptionschromatographie auf Silikagel, gereinigt.

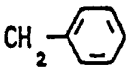
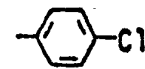
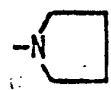
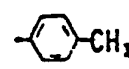
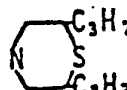
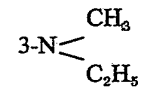
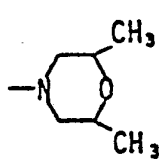
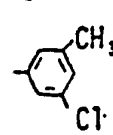
Bei dem anderen Verfahren wird normalerweise eine Lösung eines sekundären Amins, z.B. eines Dialkylamins, wie Dimethylamin, in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, beispielsweise n-Hexan, gelöst, worauf die erhaltene Lösung langsam tropfenweise in eine beispielsweise auf -5°C gekühlte Lösung von Schwefeldichlorid in einem ähnlichen Lösungsmittel eingetragen wird.

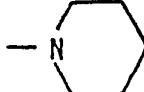
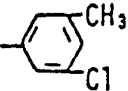
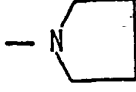
Das gekühlte Reaktionsgemisch wird dann eine Zeit lang, beispielsweise 30 min, gerührt, um die Umsetzung vollständig ablaufen zu lassen. Hierauf wird üblicherweise das Reaktionsgemisch filtriert, um ausgefallene Salze abzutrennen. Die abgetrennten Salze werden mit beispielsweise Diäthyläther gewaschen. Das gewünschte sekundäre Aminosulfonylchlorid erhält man normalerweise im Konzentrat nach Entfernen des überschüssigen Lösungsmittels durch Verdampfen. Der hierbei erhaltene Verdampfungsrückstand kann dann langsam, beispielsweise tropfenweise, in eine Lösung des gewünschten N-Methylcarbamats in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, beispielsweise Dimethylformamid, das einen Säureakzeptor; zweckmässigerweise ein tertiäres Amin, z.B. ein Triäthylamin, wie Triäthylamin, enthält, eingetragen werden. Die hierbei erhaltene Reaktionsmischung wird vorzugsweise mit Wasser abgeschreckt, worauf das gewünschte disubstituierte Aminothioalkylcarbamats abgetrennt und in üblicher bekannter Weise, beispielsweise durch Lösungsmittelextraktion, Waschen zur Entfernung von Salzspuren, Trocknen und Entfernen des Extraktionslösungsmittels gereinigt wird.

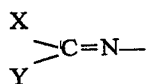
Die folgende Tabelle enthält Beispiele für erfindungsgemäss herstellbare Aminothiocarbamate:

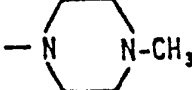
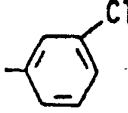


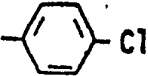
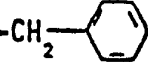
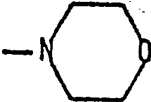
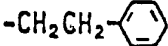
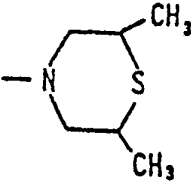
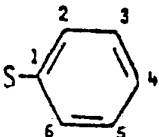
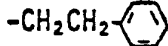
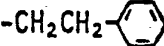
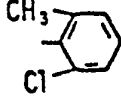
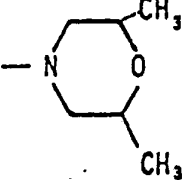
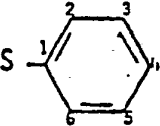
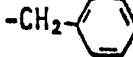
R_4	R_5	R_6	R_2	R_3
H	H	H	CH_3	CH_3
H	2- CH_3	4- C_3H_7		CH_3
3- C_4H_9	4-iso- C_9H_7	5- C_2H_5	C_2H_5	iso- C_6H_{13}
2- C_5H_{11}	H	6-iso- C_5H_{11}		
2- C_3H_7	4-iso- C_3H_7	6- C_3H_7		

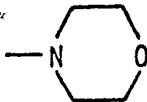
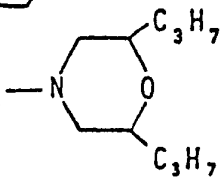
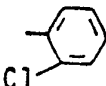
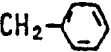
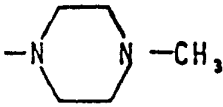
R ₄	R ₅	R ₆	R ₂	R ₃
3-C ₂ H ₅	4-tert.-C ₄ H ₉	6-CH ₃	CH ₃	iso-C ₃ H ₇
2-Cl	H	4-Br		
3-Cl	5-Cl	6-Cl	tert.-C ₄ H ₉	CH ₃
H	4-F	H		C ₆ H ₁₃
2-I	4-Br	6-F		
2-OCH ₃	3-OCH ₃	4-OCH ₃	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ - 
3-OC ₂ H ₅	5-O-tert.-C ₄ H ₉	H		
4-OC ₅ H ₁₁	H	6-O-iso-C ₃ H ₇	iso-C ₄ H ₉	
2-C ₄ H ₉	5-C ₄ H ₉	6-C ₄ H ₉	C ₅ H ₁₁	
3-SCH ₃	H	6-SC ₂ H ₅		C ₂ H ₅
3-SCH ₃	4-S-tert.-C ₄ H ₉	5-SC ₂ H ₅		-CH ₂ - 
H	H	4-SC ₅ H ₁₁		
3-SC ₂ H ₅	5-SC ₂ H ₅	6-SC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
H	H	3-N(CH ₃) ₂	-CH ₂ - 	CH ₃
2-N(C ₃ H ₇) ₂	H	5-N(C ₃ H ₇) ₂		
H		4-N(CH ₃) ₂	iso-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH ₂ - 
2-N(C ₂ H ₅) ₂	H	6-N(C ₂ H ₅) ₂		
H	H	3-N=CHN(CH ₃) ₂		
H	H	3-N=CHN(CH ₃) ₂	CH ₃	C ₂ H ₅

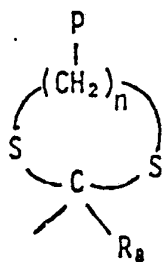
R_4	R_5	R_6	R_2	R_3
3-N=CHN(CH ₃) ₂	H	H		C ₄ H ₉
H	2-C ₂ H ₅	4-Cl		
3-C ₄ H ₉	5-Br	6-OC ₂ H ₅		C ₂ H ₅
2-iso-C ₃ H ₇	4-SCH ₃	5-N $\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	iso-C ₃ H ₇	iso-C ₃ H ₇
3-OC ₄ H ₉	5-SC ₂ H ₅	6-N=CHN(CH ₃) ₂		
2-Br	4-iso-C ₃ H ₇	6-N(CH ₃) ₂		CH ₃
3-CH ₃	5-C ₂ H ₅	6-I	iso-C ₅ H ₁₁	
2-SC ₂ H ₅	4-SC ₃ H ₇	5-N(C ₂ H ₅) ₂		



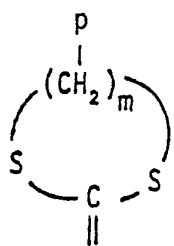
X	Y	R_2	R_3
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	tert.-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅
C ₄ H ₉	C ₅ H ₁₁		
C ₂ H ₅	tert.-C ₄ H ₉		
iso-C ₃ H ₇	CH ₃		
SCH ₃	SC ₃ H ₇		C ₂ H ₅
SC ₂ H ₅	SC ₂ H ₅		

X	Y	R ₂	R ₃
SC ₃ H ₇	SC ₄ H ₉	iso-C ₃ H ₇	
S-tert.-C ₄ H ₉	SCH ₃	CH ₃	
SCH ₂ CN	SC ₂ H ₃ (CN)C ₂ H ₅		
SC ₂ H ₄ CN	SCH ₃		iso-C ₄ H ₉
SC ₆ H ₅	SC ₆ H ₅		C ₂ H ₅
SCH ₃	SC ₆ H ₅	iso-C ₅ H ₁₁	iso-CH ₃ H ₁₁
SC ₆ H ₅	SC ₂ H ₅		CH ₃
SC ₆ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
SC ₆ H ₅	SCH ₂ CN		
beide Substituenten			
2-CN	2-CN		
4-C ₂ H ₅	3-Cl		
4-C ₆ H ₅	3-OC ₄ H ₉		
5-C ₆ H ₅	2-F	C ₆ H ₁₁	CH ₃
3-CON(CH ₃) ₂	5-C ₃ H ₇		
	Y		
2-CH ₃	iso-C ₃ H ₇		CH ₃
4-Cl	S-C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇
5-CN			

X	Y	R ₂	R ₃	
4-OC ₃ H ₇	iso-C ₃ H ₇	iso-C ₄ H ₉		
X = H				
$Y = \begin{array}{c} \\ R_8 - C - SR_7 \\ \\ R_9 \end{array}$				
R ₇	R ₈	R ₉	R ₂	R ₃
CH ₃	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅		
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃
C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃		C ₂ H ₅
iso-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		
C ₆ H ₅	iso-C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	iso-C ₃ H ₇
CH ₃	iso-C ₃ H ₇	S-CH ₃		C ₅ H ₁₁
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S-C ₂ H ₅	tert.-C ₄ H ₉	tert.-C ₄ H ₉
C ₃ H ₇	CH ₃	S-C ₃ H ₇	-CH ₂ - 	-CH ₂ - 
iso-C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	S-iso-C ₃ H ₇		



R_8	n	p	R_2	R_3
CH_3	2	H		
C_2H_5	3	H	$-CH_2CH_2-$	CH_3
C_3H_7	2	H	C_2H_5	C_2H_5
iso- C_3H_7	3	H		
CH_3	2	1- CH_3		C_4H_9
C_2H_5	2	2- CH_3	C_3H_7	
C_3H_7	3	1- CH_3	iso- C_5H_{11}	$-CH_2-$
iso- C_3H_7	3	2,2- $(CH_3)_2$	CH_3	tert.- C_4H_9



m	p	R_2	R_3
2	H	CH_3	CH_3
3	H		
2	1- CH_3		
3	2- CH_3	$-CH_2CH_2-$	C_2H_5

m	p	R_2	R_3
45			
2	1,1- $(CH_3)_2$		
50			
3	1,3- $(CH_3)_2$		iso- C_4H_9
55	3	2,2- $(CH_3)_2$	C_3H_7

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

Beispiel 1

Herstellung von 3-Isopropylphenyl-N-[(dimethylamino)-thio]-N-methylcarbamat:

Eine Lösung von 1,93 g (0,01 Mol) meta-Isopropylphenyl-N-methylcarbamate in 25 ml Tetrahydrofuran wird mit 1,01 g (0,01 Mol) Triäthylamin versetzt. Dann wird die erhaltene Lösung auf 10°C gekühlt und tropfenweise mit 1,115 g

(0,01 Mol) Dimethylaminosulfonylchlorid versetzt. Die ausgefallene Menge an Triäthylaminhydrochlorid scheint nicht quantitativ zu sein, so dass das Reaktionsgemisch 8 Tage lang bei einer Temperatur von 25°C stehen gelassen wird. Dann wird der gebildete Niederschlag abfiltriert und das Filtrat weiterverarbeitet. Zu diesem Zweck wird zunächst aus dem Filtrat das Tetrahydrofuran durch Verdampfen unter vermindertem Druck entfernt. Der hierbei angefallene Verdampfungsrückstand wird auf eine Säule aus 100 g Silikagel zur chromatographischen Reinigung aufgegeben. Das Chromatogramm wird mit einem Lösungsmittelsystem aus 5% Äthylacetat in Benzol entwickelt. Nachdem aus dem gesamten Eluat die Lösungsmittel durch Verdampfen unter vermindertem Druck entfernt worden waren, erhält man 0,53 g 3-Isopropylphenyl-N-[(dimethylamino)thio]-N-methylcarbammat in Form eines Öls.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{13}H_{20}N_2O_2S$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 58,18 H 7,51 N 10,44
 gefunden: C 58,00 H 7,91 N 10,09

Beispiel 2

Herstellung von Methyl-N- $\{[methyl(4-morpholinylthio)amino]carbonyl\}oxy, \alpha$ -thanimidothioat:

Eine Lösung von 7,8 g (0,090 Mol) Morpholin in 100 ml Hexan wird innerhalb von 30 min tropfenweise in eine auf -5°C gekühlte Lösung von 4,93 g (0,047 Mol) Schwefeldichlorid in 100 ml Hexan eingetragen. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird bei einer Temperatur von -5°C 30 min lang gerührt und dann filtriert. Das erhaltene Filtrat wird durch Abdampfen des Hexans unter vermindertem Druck eingeeengt. Das hierbei in Form einer orangen Flüssigkeit angefallene Konzentrat wird tropfenweise innerhalb von 15 min in eine auf eine Temperatur von -5°C gekühlte Lösung von 4,87 g (0,03 Mol) Methyl-N- $\{[(methylamino)carbonyl]oxy\}-\alpha$ -thanimidothioat in 15 ml Dimethylformamid, die 5,6 ml (0,04 Mol) Triäthylamin enthält, eingetragen. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 2 h lang bei einer Temperatur von 0°C gerührt und dann mit kaltem Wasser verdünnt, wobei sich ein Niederschlag bildet. Der Niederschlag wird abfiltriert, worauf der Filterkuchen mit Wasser gewaschen und getrocknet wird. Hierbei erhält man 8,35 g (99%ige Ausbeute) der gewünschten Verbindung. Beim Umkristallisieren aus Äthylacetat erhält man reines Methyl-N- $\{[methyl(4-morpholinylthio)amino]carbonyl\}oxy, \alpha$ -thanimidothioat in Form eines weissen Feststoffs eines Fp. von 128° bis 129°C.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_9H_{17}N_3O_3S_2$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 38,69 H 6,14 N 15,04 S 22,95
 gefunden: C 38,91 H 6,18 N 15,25 S 22,86

Entsprechend den Beispielen 1 und 2 werden verschiedene Aminothiocarbamate gemäss der Erfindung hergestellt und im Vergleich zu den N-monosubstituierten Muttercarbamaten im Hinblick auf ihre Wirksamkeit gegen die verschiedensten Schadinsekten getestet. Als Schädlinge werden bei den Tests südliche Heerwurmlarven (*Spodoptera eridania*) (SAW), Hausgrillen im Nymphenstadium (*Acheta domestica*) (HC), ausgewachsene Hausfliegen (*Musca domestica*) (HF), ausgewachsene Samenkäfer (*Anthonomus grandis*) (BW), Gelbfiebermoskitolarven (*Aedes aegypti*) (YFM) und Kohldreherlarven (*Trichoplusia ni*) (CL) verwendet.

Beispiel 3

Die Einzelheiten des Tests sind folgende:

Zubereitung der Testchemikalien: Analysenreine Proben der einzelnen Chemikalien werden in Aceton gelöst. Die Ace-

tonlösungen werden als solche oder in Verdünnung mit einem 0,132 Vol.-% eines handelsüblichen Polyoxyäthylensorbitanmonolaurats enthaltenden «Netzwasser» oder einem 10% Saccharose enthaltenden «Netzwasser» appliziert.

Die Tests mit dem südlichen Heerwurm und dem Kohlwickler werden mit Henderson-Buschlimabohnenblättern mit zwei Primärblättern pro Replicat durchgeführt. Die Blätter werden in eine «Netzwasser»-Emulsion der zu testenden Chemikalie getaucht, dann trocknen gelassen und schliesslich auf eine angefeuchtete Filterscheibe eines Durchmessers von 9 cm in einer Petri-Schale aus Kunststoff gelegt. Hierauf werden auf die Blätter fünf Larven der jeweiligen Testinsekten gesetzt, worauf die Petri-Schale abgedeckt und zur weiteren Bewertung beiseite gestellt wird. Für jede Chemikalienmenge wird der Test dreimal durchgeführt.

Der Test mit den Hausgrillen wird derart durchgeführt, dass 5-ml-Anteile der Acetonlösung in Petri-Schalen eines Durchmessers von 9 cm pipettiert werden, worauf das Aceton verdampfen gelassen wird. Schliesslich werden in die derart behandelten Petri-Schalen neun Hausgrillen im Nymphenstadium gesetzt, worauf die Petri-Schalen abgedeckt werden. Für jede Chemikalienmenge wird der Test dreimal durchgeführt.

Der Test mit den Hausfliegen und Samenkäfern wird derart durchgeführt, dass zunächst ein Golfball-grosser Baumwollbauschen mit 10 ml einer 10% Rohrzucker enthaltenden «Netzwasser»-Zubereitung der zu testenden Chemikalie gesättigt wird, worauf der gesättigte Bauschen in einen Portionsbecher gelegt wird. Der Portionsbecher hängt an der Innenwand eines 142-g-Wachspapierbechers. Dann werden zehn ausgewachsene Hausfliegen oder Samenkäfer in den 142-g-Becher gesetzt, worauf dieser zur weiteren Beobachtung mit einem Kunststoffverschluss bedeckt wird. Für jede Chemikalienmenge wird der Versuch zweimal wiederholt.

Der Test mit den Gelbfiebermoskitolarven wird derart durchgeführt, dass zunächst eine geeignete Menge Netzwasser und Acetonlösung der zu testenden Chemikalie in 100 ml destilliertes Wasser in einem 142-g-Wachspapierbecher eingetragen werden. Dann werden zehn Moskitolarven eingesetzt. Nach 24 h wird getrocknete Hefe zugesetzt. Für jede Chemikalienmenge wird der Test zweimal wiederholt.

Die Tests mit dem südlichen Heerwurm, den Hausgrillen, den Samenkäfern, den Hausfliegen und den Kohlwicklern werden bei 22°C durchgeführt, der Test mit den Gelbfiebermoskitolarven wird bei einer Temperatur von 27°C durchgeführt.

Die Testergebnisse ergeben sich daraus, wieviele Insekten nach 24 h, 48 h und in einigen Fällen 72 h getötet oder sterbend sind oder darniederliegen.

Beispiele für neue Aminothiocarbamate gemäss der Erfindung sind:

O- $\{[(Dimethylaminothio)methylamino]carbonyl\}oxim$ des 2-Methyl-2-(methylthio)propanals, Fp. 50° bis 51°C.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_9H_{19}N_3O_2S_2$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 40,73 H 7,22 N 15,83 S 24,16
 gefunden: C 40,53 H 7,73 N 15,35 S 24,51

O- $\{[Methyl(1-pyrrolidinylthio)amino]carbonyl\}oxim$ des 2-Methyl-2-(methylthio)propanals, Fp. 73° bis 74°C.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{11}H_{21}N_3O_2S_2$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 45,33 H 7,26 N 14,42 S 22,00
 gefunden: C 45,23 H 7,77 N 14,22 S 22,01

O- $\{[Methyl(1-piperidinylthio)amino]carbonyl\}oxim$ des 2-Methyl-2-(methylthio)propanals, Fp. 51° bis 53°C.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{12}H_{23}N_3O_2S_2$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 47,18 H 7,59 N 13,76 S 21,00

gefunden: C 47,38 H 8,14 N 13,81 S 21,35

O- $\{[Methyl(4-morpholinylthio)amino]carbonyl\}$ oxim des 2-Methyl-2-(methylthio)propanals, Fp. 75° bis 76°C.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{11}H_{21}N_3O_3S_2$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 42,97 H 6,89 N 13,69 S 20,86

gefunden: C 43,38 H 6,92 N 13,55 S 21,13

O- $\{[(2,6-Dimethyl-4-morpholinylthio)methylamino]carbonyl\}$ oxim des 2-Methyl-2-(methylthio)propanals. Fp. 61° bis 62°C.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{13}H_{25}N_3O_3S_2$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 46,54 H 7,51 N 12,53 S 19,12

gefunden: C 46,97 H 8,16 N 12,52 S 19,11

Wird letztere Verbindung in der im Beispiel 3 geschilderten Weise getestet, erreicht man folgende Ergebnisse:

Insekt	Chemikalienmenge	Mortalität in %
HC	10µg/Platte	100
HF	30 ppm	90
BW	10µg/Platte	100

Beispiel 4

Ausgehend von der bekannten Verbindung Methyl-N- $\{[(methylamino)carbonyl]oxy\}$ äthanimidothioat erhält man nach entsprechenden Verfahren, wie sie in den Beispielen 1 und 2 geschildert sind, folgende neue Aminothiocarbamatderivate gemäss der Erfindung:

Methyl-N- $\{[(dimethylamino)thio]methylamino\}carbonyl\}oxy\}$ äthanimidothioat, Fp. 68° bis 70°C.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_7H_{15}N_3O_2S_2$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 35,42 H 6,37 N 17,70

gefunden: C 35,73 H 6,45 N 17,60

Methyl-N- $\{[(diisopropylamino)thio]methylamino\}carbonyl\}oxy\}$ äthanimidothioat, Fp. 81° bis 82°C.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{11}H_{23}N_3O_2S_2$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 45,02 H 7,90 N 14,31 S 21,85

gefunden: C 45,26 H 8,34 N 14,08 S 22,17

Methyl-N- $\{[methyl(1-piperidinythio)amino]carbonyl\}oxy\}$ äthanimidothioat, Fp. 53° bis 54°C.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{10}H_{19}N_3O_2S_2$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 43,39 H 6,90 N 15,15 S 23,12

gefunden: C 43,20 H 6,88 N 15,25 S 23,56

Methyl-N- $\{[methyl(4-morpholinylthio)amino]carbonyl\}oxy\}$ äthanimidothioat, Fp. 128° bis 129°C.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_9H_{17}N_3O_3S_2$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 38,69 H 6,13 N 15,04 S 22,95

gefunden: C 38,91 H 6,18 N 15,25 S 22,86

Wird letztere Verbindung in der im Beispiel 3 geschilderten Weise getestet, werden folgende Ergebnisse erhalten:

Insekt	Chemikalienmenge	Mortalität in %
SAW	60 ppm	100
HC	30 µg/Platte	63
HF	30 ppm	95
BW	30 ppm	95
CL	180 ppm	93

Methyl-N- $\{[(di-n-butylaminothio)methylamino]carbonyl\}oxy\}$ äthanimidothioat als Öl.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{13}H_{27}N_3O_2S_2$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 48,56 H 8,47 N 13,07 S 19,95

gefunden: C 48,26 H 9,06 N 12,95 S 19,93

Methyl-N- $\{[(2,6-dimethyl-4-morpholinylthio)methylamino]carbonyl\}oxy\}$ äthanimidothioat, Fp. 65° bis 67°C.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{11}H_{21}N_3O_3S_2$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 42,97 H 6,89 N 13,67 S 20,85

gefunden: C 42,92 H 6,85 N 13,45 S 20,91

Beispiel 5

Ausgehend von der bekannten Verbindung 3,5-Diisopropylphenyl-N-methylcarbammat erhält man nach entsprechenden Verfahren, wie sie in den Beispielen 1 und 2 geschildert sind, folgende neue Aminothiocarbamatderivate gemäss der Erfindung:

3,5-Diisopropylphenyl-N-methyl-N-(dimethylamino)-carbammat als Öl.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{16}H_{26}N_2O_2S$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 61,90 H 8,44 N 9,03 S 10,33

gefunden: C 61,68 H 8,81 N 8,91 S 10,27

Wird letztere Verbindung in der im Beispiel 3 geschilderten Weise getestet, erhält man folgende Ergebnisse:

Insekt	Chemikalienmenge	Mortalität in %
HC	30 µg/Platte	97
HF	90 ppm	95
YFM	0,6 ppm	100

3,5-Diisopropylphenyl-N-methyl-N-(1-piperidinythio)-carbammat als Öl.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{19}H_{30}N_2O_2S$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 65,10 H 8,63 N 7,99 S 9,15

gefunden: C 64,94 H 8,80 N 7,66 S 10,05

3,5-Diisopropylphenyl-N-methyl-N-(4-morpholinylthio)-carbammat als Öl.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{18}H_{28}N_2O_3S$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 61,33 H 8,01 N 7,95 S 9,10

gefunden: C 61,04 H 8,30 N 7,83 S 9,25

3,5-Diisopropylphenyl-N-(dibutylaminothio)-N-methylcarbammat als Öl.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{22}H_{38}N_2O_2S$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 66,96 H 9,71 N 7,10 S 8,13

gefunden: C 66,86 H 10,06 N 7,07 S 9,85

3,5-Diisopropylphenyl-N-(diisopropylaminothio)-N-methylcarbammat als Öl.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{20}H_{34}N_2O_2S$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 65,53 H 9,35 N 7,64 S 8,75
 gefunden: C 65,29 H 9,07 N 7,36 S 13,40

Beispiel 6

Unter Verwendung der bekannten Verbindung meta-Isopropylphenyl-N-methylcarbammat erhält man nach entsprechenden Verfahren, wie sie in den Beispielen 1 und 2 beschrieben sind, folgende Aminothiocarbamatderivate gemäss der Erfindung:

3-Isopropylphenyl-N-methyl-N-(1-piperidinylthio)carbammat als Öl.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{16}H_{24}N_2O_2S$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 62,30 H 7,84 N 9,08 S 10,40
 gefunden: C 62,33 H 8,05 N 8,94 S 10,31

3-Isopropylphenyl-N-methyl-N-(4-morpholinylthio)carbammat als Öl.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{15}H_{22}N_2O_3S$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 58,03 H 7,15 N 9,03 S 10,33
 gefunden: C 57,96 H 6,95 N 9,15 S 10,18

3-Isopropylphenyl-N-(dibutylaminothio)-N-methylcarbammat als Öl.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{19}H_{32}N_2O_2S$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 64,73 H 9,15 N 7,95 S 9,10
 gefunden: C 64,45 H 8,81 N 7,71 S 9,29

3-Isopropylphenyl-N-(diisopropylaminothio)-N-methylcarbammat als Öl.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{17}H_{28}N_2O_2S$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 62,92 H 8,70 N 8,64 S 9,88
 gefunden: C 62,79 H 8,67 N 8,33 S 11,61

Wird letztere Verbindung in der im Beispiel 3 geschilderten Weise getestet, erhält man folgende Ergebnisse:

Insekt	Chemikalienmenge	Mortalität in %
SAW	300 ppm	100
HC	3,3 µg/Platte	100
BW	30 ppm	95
YFM	0,067 ppm	100

3-Isopropylphenyl-(dimethylaminothio)-N-methylcarbammat als Öl.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{13}H_{20}N_2O_2S$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 58,18 H 7,51 N 10,44
 gefunden: C 58,00 H 7,91 N 10,09

Beispiel 7

Ausgehend von der bekannten Verbindung o-Isopropoxyphenyl-N-methylcarbammat erhält man nach entsprechenden Verfahren, wie sie in den Beispielen 1 und 2 beschrieben sind, folgende Aminothioderivate gemäss der Erfindung:

o-Isopropoxyphenyl-N-(diäthylaminothio)-N-methylcarbammat als Öl.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{15}H_{24}N_2O_3S$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 57,66 H 7,74 N 8,97
 gefunden: C 57,91 H 7,57 N 9,05

o-Isopropoxyphenyl-N-methyl-N-(1-piperidinylthio)carbammat als Öl.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{16}H_{24}N_2O_3S$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 59,22 H 7,46 N 8,64 S 9,88
 gefunden: C 59,81 H 7,51 N 8,52 S 9,58

o-Isopropoxyphenyl-N-(äthyl-n-butylaminothio)-N-methylcarbammat als Öl.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{17}H_{28}N_2O_3S$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 59,97 H 8,79 N 8,23 S 9,42
 gefunden: C 59,88 H 8,09 N 7,92 S 9,19

Wird letztere Verbindung in der im Beispiel 3 geschilderten Weise getestet, erhält man folgende Ergebnisse:

Insekt	Chemikalienmenge	Mortalität in %
HC	30 µg/Platte	100
HF	90 ppm	85
BW	30 ppm	80
YFM	0,067 ppm	100

o-Isopropoxyphenyl-N-(diisobutylaminothio)-N-methylcarbammat als Öl.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{19}H_{32}N_2O_3S$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 61,92 H 8,75 N 7,60 S 8,70
 gefunden: C 61,76 H 9,08 N 7,53 S 8,18

o-Isopropoxyphenyl-N-(dimethylaminothio)-N-methylcarbammat als Öl.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{13}H_{20}N_2O_3S$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 54,90 H 7,09 N 9,85 S 11,28
 gefunden: C 54,71 H 7,08 N 9,61 S 11,11

o-Isopropoxyphenyl-N-methyl-N-(o-morpholinylthio)carbammat als Öl.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{16}H_{22}N_2O_4S$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 55,19 H 6,79 N 8,58 S 9,82
 gefunden: C 55,10 H 6,93 N 8,55 S 9,62

o-Isopropoxyphenyl-N-(di-n-butylaminothio)-N-methylcarbammat als Öl.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{19}H_{32}N_2O_3S$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 61,92 H 8,75 N 7,60 S 8,70
 gefunden: C 62,26 H 8,67 N 7,37 S 8,65

o-Isopropoxyphenyl-N-(diisopropylaminothio)-N-methylcarbammat, Fp. 32° bis 34°C.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{17}H_{28}N_2O_3S$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 59,97 H 8,29 N 8,23 S 9,42
 gefunden: C 60,24 H 8,30 N 8,04 S 9,42

Beispiel 8

Unter Verwendung der bekannten Verbindung O-[(Methylamino)carbonyl]oxim von 1,3-Dithiolan-2-on erhält man nach entsprechenden Verfahren, wie sie in den Beispielen 1 und 2 beschrieben sind, folgende Aminothioderivate gemäss der Erfindung:

O-[(Dimethylaminothio)methylamino]carbonyl]oxim des 1,3-Dithiolan-2-ons, Fp. 85° bis 86,5°C.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_7H_{13}N_3O_2S_2$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 31,44 H 4,90 N 15,71 S 35,98
 gefunden: C 31,74 H 5,00 N 15,54 S 35,91

O-([Methyl(1-piperidinylothio)amino]carbonyl)oxim des 1,3-Dithiolan-2-ons, Fp. 99° bis 99,5°C.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{10}H_{17}N_3O_2S_3$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 39,06 H 5,57 N 13,67 S 31,29

gefunden: C 39,13 H 5,91 N 13,57 S 31,05

Wird letztere Verbindung in der im Beispiel 3 geschilderten Weise getestet, erreicht man folgende Ergebnisse:

Insekt	Chemikalienmenge	Mortalität in %
SAW	100 ppm	100
HF	3,3 ppm	95
BW	10 ppm	100
CL	300 ppm	93
YFM	0,6 ppm	100

O-([Methyl(4-morpholinylothio)amino]carbonyl)oxim des 1,3-Dithiolan-2-ons, Fp. 124° bis 126°C.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_9H_{15}N_3O_3S_3$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 34,93 H 4,89 N 13,58 S 31,09

gefunden: C 35,08 H 5,15 N 13,39 S 30,81

O-([(Di-n-butylaminothio)methylamino]carbonyl)oxim des 1,3-Dithiolan-2-ons, Fp. 39° bis 41°C.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{13}H_{25}N_3O_2S_3$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 44,41 H 7,17 N 11,95 S 27,36

gefunden: C 44,42 H 7,29 N 12,05 S 27,55

O-([(2,6-Dimethyl-4-morpholinylothio)methylamino]carbonyl)oxim des 1,3-Dithiolan-2-ons, Fp. 81° bis 83°C.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{11}H_{19}N_3O_3S_3$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 39,15 H 5,67 N 12,45 S 28,51

gefunden: C 39,42 H 5,86 N 12,17 S 28,62

Beispiel 9

Ausgehend von der bekannten Verbindung 3-tert.-Butylphenyl-N-methylcarbamate erhält man nach entsprechenden Verfahren, wie sie in den Beispielen 1 und 2 beschrieben sind, folgende Aminothioderivate gemäss der Erfindung:

3-tert.-Butylphenyl-N-methyl-N-(dimethylaminothio)-carbamate als Öl.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{14}H_{22}N_2O_2S$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 59,54 H 7,85 N 9,92

gefunden: C 59,77 H 7,57 N 9,73

Wird diese Verbindung in der im Beispiel 3 geschilderten Weise getestet, erreicht man folgende Ergebnisse:

Insekt	Chemikalienmenge	Mortalität in %
HC	30 µg/Platte	100
YFM	0,6 ppm	100

3-tert.-Butylphenyl-N-methyl-N-(1-piperidinylothio)carbamate als Öl.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{17}H_{26}N_2O_2S$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 63,33 H 8,13 N 8,69 S 9,95

gefunden: C 63,33 H 8,09 N 8,57 S 10,33

3-tert.-Butylphenyl-N-methyl-N-(4-morpholinylothio)-carbamate als Öl.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{10}H_{24}N_2O_3S$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 59,23 H 7,46 N 8,64 S 9,88

gefunden: C 59,00 H 7,08 N 8,56 S 9,82

3-tert.-Butylphenyl-N-(di-n-butylaminothio)-N-methylcarbamate als Öl.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{20}H_{34}N_2O_2S$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 65,53 H 9,35 N 7,64 S 8,75

gefunden: C 65,89 H 9,47 N 7,47 S 9,08

3-tert.-Butylphenyl-N1(diisopropylaminothio)-N-methylcarbamate als Öl.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{18}H_{30}N_2O_2S$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 63,86 H 8,93 N 8,28 S 9,47

gefunden: C 63,50 H 9,32 N 8,18 S 9,72

Beispiel 10

Ausgehend von der bekannten Verbindung 3,5-Dimethyl-4-dimethylaminophenyl-N-methylcarbamate erhält man nach entsprechenden Verfahren, wie sie in den Beispielen 1 und 2 beschrieben sind, folgende Aminothioderivate gemäss der

Erfindung:

3,5-Dimethyl-4-dimethylaminophenyl-N-(diisobutylphenylthio)-N-methylcarbamate als Öl.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{20}H_{35}N_3O_2S$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 62,95 H 9,25 N 11,01 S 8,40

gefunden: C 62,61 H 9,60 N 10,75 S 8,58

3,5-Dimethyl-4-dimethylaminophenyl-N-(diäthylaminothio)-N-methylcarbamate als Öl.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{16}H_{27}N_3O_2S$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 59,04 H 8,36 N 12,91 S 9,85

gefunden: C 59,03 H 8,43 N 12,81 S 10,10

3,5-Dimethyl-4-dimethylaminophenyl-N-(2,6-dimethyl-4-morpholinylothio)-N-methylcarbamate als Öl.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{18}H_{29}N_3O_3S$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 58,82 H 7,95 N 11,43 S 8,73

gefunden: C 58,58 H 7,82 N 11,34 S 8,96

Wird letztere Verbindung in der im Beispiel 3 geschilderten Weise getestet, erreicht man folgende Ergebnisse:

Insekt	Chemikalienmenge	Mortalität in %
SAW	100 ppm	100
BW	30 ppm	95
YFM	0,6 ppm	75
CL	100 ppm	80

3,5-Dimethyl-4-dimethylaminophenyl-N-(dimethylaminothio)-N-methylcarbamate als Öl.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{14}H_{23}N_3O_2S$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 56,53 H 7,70 N 14,13 S 10,78

gefunden: C 56,48 H 8,01 N 14,28

3,5-Dimethyl-4-dimethylaminophenyl-N-methyl-N-(1-piperidinylothio)carbamate als Öl.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{17}H_{27}N_3O_2S$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 60,50 H 8,07 N 12,45 S 9,50

gefunden: C 60,51 H 8,25 N 12,56 S 9,89

3,5-Dimethyl-4-dimethylaminophenyl-N-methyl-N-(4-morpholinylthio)carbammat, Fp. 74° bis 75°C.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{16}H_{25}N_3O_3S$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 56,61 H 7,42 N 12,38 S 9,45

gefunden: C 56,30 H 7,54 N 12,12 S 9,20

3,5-Dimethyl-4-dimethylaminophenyl-N-(di-n-butylaminothio)-N-methylcarbammat als Öl.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{20}H_{35}N_3O_2S$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 62,95 H 9,25 N 11,01 S 8,40

gefunden: C 62,84 H 9,51 N 10,75 S 8,73

3,5-Dimethyl-4-dimethylaminophenyl-N-(diisopropylaminothio)-N-methylcarbammat als Öl.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{18}H_{31}N_3O_2S$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 61,15 H 8,84 N 11,89 S 9,07

gefunden: C 60,93 H 9,25 N 11,64 S 9,14

Beispiel 11

Ausgehend von der bekannten Verbindung 2-Cyanoäthyl-N-[(methylamino)carbonyl]oxyäthanimidothioat erhält man nach entsprechenden Verfahren, wie sie in den Beispielen 1 und 2 beschrieben sind, folgende Aminothioderivate gemäss der Erfindung:

2-Cyanoäthyl-N-[(dimethylaminothio)methylamino]carbonyl]oxyäthanimidothioat, Fp. 78,5° bis 80°C.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_9H_{16}N_4O_2S_2$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 39,11 H 5,84 N 20,27 S 23,20

gefunden: C 38,96 H 5,81 N 19,87 S 23,34

2-Cyanoäthyl-N-[(methyl(1-piperidinylthio)amino)carbonyl]oxyäthanimidothioat, Fp. 118° bis 119°C.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{12}H_{20}N_4O_2S_2$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 45,54 H 6,37 N 17,71 S 20,27

gefunden: C 45,36 H 6,39 N 17,71 S 20,36

2-Cyanoäthyl-N-[(methyl(4-morpholinylthio)amino)carbonyl]oxyäthanimidothioat, Fp. 121° bis 123°C.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{11}H_{18}N_4O_3S_2$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 41,49 H 5,70 N 17,60 S 20,14

gefunden: C 41,35 H 5,99 N 17,15 S 19,91

2-Cyanoäthyl-N-[(2,6-dimethyl-4-morpholinylthio)methylamino]carbonyl]oxyäthanimidothioat, Fp. 64,5° bis 65,5°C.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{13}H_{22}N_4O_3S_2$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 45,06 H 6,40 N 16,17 S 18,51

gefunden: C 44,73 H 6,75 N 16,09 S 18,52

2-Cyanoäthyl-N-[(di-n-butylaminothio)methylamino]carbonyl]oxyäthanimidothioat, Fp. 59,5° bis 60,5°C.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{16}H_{28}N_4O_2S_2$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 49,97 H 7,83 N 15,54 S 17,79

gefunden: C 49,68 H 7,83 N 15,16 S 17,73

Wird letztere Verbindung in der im Beispiel 3 geschilderten Weise getestet, erreicht man folgende Ergebnisse:

Insekt	Chemikalienmenge	Mortalität in %
SAW	33 ppm	100
HF	10 ppm	100
BW	10 ppm	85
YFM	0,02 ppm	100
CL	100 ppm	73

Beispiel 12

O-[(Dimethylamino)thio]methylcarbamoyl]oxim des 2-Methyl-1,3-dithiolan-2-carboxaldehyds, Fp. 66° bis 68°C.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_9H_{17}N_3O_2S_3$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 36,59 H 5,80 N 14,22

gefunden: C 36,43 H 5,89 N 14,19

O-[(Diäthylamino)thio]methylcarbamoyl]oxim des 2-Methyl-1,3-dithiolan-2-carboxaldehyds als Öl.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{11}H_{21}N_3O_2S_3$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 40,84 H 6,54 N 12,99

gefunden: C 40,99 H 6,61 N 13,10

Eine Verbindung von besonderem Interesse ist Methyl-N-[(methyl(4-morpholinylthio)amino)carbonyl]oxyäthanimidothioat.

Diese Verbindung wirkt bei einem Vergleichslabortest in unerwartet nachhaltiger Weise gegen den südlichen Heerwurm. So erreicht man beispielsweise bei Applikation von 200 ppm dieser Verbindung nach 14 bzw. 49 Tagen eine Abtötung von 100%. Andere Verbindungen dieser Unterklasse besitzen dieselbe oder eine ähnliche Aktivität gegen Schadinsekten und darüber hinaus eine relativ niedrige Phytotoxizität gegenüber Pflanzen, wie Baumwolle.

Die neuen erfindungsgemäss herstellbaren Aminothiocarbamate lassen sich normalerweise als reine Verbindungen (vgl. die Beispiele), als technisch reine Verbindungen aus der grosstechnischen Herstellung oder als Mischungen einzelner reiner Verbindungen zur Einsatz bringen. Aus praktischen Gesichtspunkten werden jedoch die erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen vorzugsweise mit einem verdünnenden Träger gegebenenfalls zusammen mit weiteren Mitteln gegen Insekten, Milben und Nematoden verschnitten. Es gibt eine Reihe von zur Zubereitung für Pestizide geeigneten verdünnenden Trägern, z.B. dispergierbare Träger, wie sie üblicherweise zum Einsatz gelangen. Derartige Träger können gegebenenfalls noch Hilfsmittel, wie Netzmittel, Emulgatoren, Haftsubstanzen und sonstige Bestandteile, die auf indirektem Wege die Wirksamkeit fördern, enthalten.

Die neuen erfindungsgemäss herstellbaren Aminothiocarbamate sind beispielsweise gegen Insekten, Nematoden und Milben in den verschiedensten Zubereitungen, z.B. als Staub, benetzbare Pulver, emulgierbare Konzentrate, wässrige Dispersionen, Lösungen und fließfähige Cremes zur Applikation auf einen Situs, auf den Boden, auf Pflanzen, Blattwerk, Saatgut und sonstige Teile von Pflanzen wirksam. Körnige Zubereitungen bzw. Granulate lassen sich normalerweise ebenfalls herstellen und auf den Boden oder auf Oberflächen applizieren. Darüber hinaus können die erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen den einzigen aktiven Bestandteil in einer Rezeptur bilden oder mit sonstigen Insektiziden, Milbenvernichtungsmitteln oder Nematoziden kombiniert werden.

Aus den in fester Form vorliegenden erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen lassen sich beispielsweise ohne weiteres staubförmige Zubereitungen durch gemeinsames Vermahlen eines Gemischs derselben und eines pulverförmigen Trägers herstellen. Das Vermahlen erfolgt üblicherweise in einer Kugelmühle, einer Hammermühle oder durch Luftstrommikronisierung. Eine geeignete Endteilchengrösse liegt unter 60 Mikron. Vorzugsweise besitzen 95% der Teilchen eine Teilchengrösse von unter 50 Mikron und etwa 75% der Teilchen eine Teilchengrösse von 5 bis 20 Mikron. Staubbörmige Applikationsformen eines derartigen Mahlgrades sind üblicherweise freifliessend und können zur gründlichen Verteilung und Bedeckung auf Lebewesen, unbelebtes Material, Obstbäume, Erntepflanzen und den Boden appliziert werden. Staubbörmige Applikationsformen eignen sich besonders gut

zur wirksamen Bekämpfung bzw. Abtötung von Insekten und Milben auf grossen Flächen bei Applikation durch ein Flugzeug. Ferner sind solche Applikationsformen beispielsweise zur Anwendung auf die Unterseite von Blattwerk angezeigt.

Geeignete pulverförmige Träger sind beispielsweise natürlich vorkommende Tone, wie China-, Georgia-, Barden-, Attapulgit-, Kaolin- und Bentonittone, Mineralstoffe in ihrer natürlichen Form, wie sie aus dem Boden gewonnen werden können, z.B. Talkum, Pyrophyllit, Quarz, Diatomeenerde, Fuller-Erde, Kreide, Phosphatgestein und Sulfatgestein, Schwefel, Siliziumdioxid und Silikate, chemisch modifizierte Mineralstoffe, wie gewaschener Bentonit, und kolloidales Siliziumdioxid, sowie organische Mehle, wie Holzmehl, Walnusschalenmehl, Sojabohnenmehl, Baumwollsaatmehl und Tabakmehl, sowie freifliessende hydrophobe Stärken.

Staubförmige Zubereitungen erhält man beispielsweise auch durch Auflösen der erfindungsgemäss herstellbaren Aminothiocarbamate in einem flüchtigen Lösungsmittel, wie Methylenchlorid, Vermischen der erhaltenen Lösung mit einem pulverförmigen Träger und Verdampfen des Lösungsmittels.

Die Mengenanteile an pulverförmigem Träger und aktiver Verbindung können je nach dem Gebrauchszweck, der zu bekämpfenden schädlichen Nematoden oder Milben und den Behandlungsbedingungen über einen weiten Bereich variieren. In der Regel können staubförmige Zubereitungen bis zu etwa 90 Gew.-% an aktivem Bestandteil enthalten. Vorzugsweise beträgt der Gehalt an aktivem Bestandteil etwa 0,50 bis etwa 20%.

Dispergierbare Pulver- oder Puderzubereitungen erhält man beispielsweise durch Einarbeiten eines oberflächenaktiven Mittels bzw. Netzmittels in eine in der geschilderten Weise hergestellte staubförmige Zubereitung. Durch Einarbeiten von 0,1 bis etwa 12% oberflächenaktives Mittel bzw. Netzmittel in eine staubförmige Zubereitung erhält man normalerweise ein dispergierbares Pulver bzw. einen dispergierbaren Puder. Dieses bzw. dieser eignet sich besonders gut zum weiteren Vermischen mit Wasser zum Besprühen von leblosen Materialien und Produkten, Obstbäumen, Feldfrüchten, des Bodens und des Viehbestands. Solche dispergierbaren Pulver können mit Wasser auf eine beliebige Konzentration an der erfindungsgemäss herstellbaren aktiven Verbindung gemischt bzw. verdünnt werden, worauf die erhaltene Mischung in einer zur Gewährleistung einer gegebenen Applikationsmenge und einer gleichmässigen Verteilung ausreichenden Menge appliziert wird. Unter diesen Gesichtspunkten können die dispergierbaren Pulver oder Puder gemäss der Erfindung vorzugsweise etwa 5 bis etwa 80% an aktivem Bestandteil enthalten.

Beispiele für üblicherweise bei der Zubereitung dispergierbarer Pulverformen verwendbare oberflächenaktive Mittel bzw. Netzmittel sind Alkylsulfate und -sulfonate, Alkylarylsulfonate, Sulfosuccinatester, Polyoxyäthylensulfate, Polyoxyäthylensorbitanmonolaurat, Alkylarylpolymethacrylsulfate, Alkylarylpolymethacrylsulfonate, Alkylarylpolymethacrylsulfonate, quaternäre Alkylammoniumsalze, sulfatierte Fettsäuren und deren Ester, sulfatierte Fettsäureamide, Glycerinmannitanlaurat, Polyalkylätherkondensate von Fettsäuren, Ligninsulfonate und dergleichen. Bevorzugte oberflächenaktive Mittel bzw. Netzmittel sind Mischungen aus sulfonierten Ölen und Polyalkoholcarbonsäureestern (Emcol H-77), Mischungen aus Polyäthoxyäthanol (Triton X-151, X-161, X-171), z.B. etwa gleiche Teile Natriumkerylbenzolsulfonat und Isooctylphenoxypolyäthoxyäthanol mit etwa 12 Äthoxygruppen, und Mischungen aus Calciumalkylarylsulfonaten und polyäthoxylierten Pflanzenölen (Agrimul N₄S). Selbstverständlich werden die Sulfat- und Sulfonatnetzmittel des beschriebenen Typs vorzugsweise in Form ihrer löslichen Salze, beispiels-

weise ihrer Natriumsalze, zum Einsatz gebracht. Sämtliche genannten oberflächenaktiven Mittel bzw. Netzmittel eignen sich im allgemeinen zur Erniedrigung der Oberflächenspannung von Wasser in Konzentrationen von etwa 1% oder darunter. Die dispergierbaren Pulver- oder Puderzubereitungen lassen sich auch gegebenenfalls unter Verwendung von Mischungen aus den genannten oberflächenaktiven Mitteln herstellen.

Eine geeignete dispergierbare Pulver- bzw. Puderzubereitung erhält man durch Vermischen und Vermahlen von 148,3 kg Georgia-Ton, 2,04 kg Isooctylphenoxypolyäthoxyäthanol (Triton X-100) als Netzmittel, 4,08 kg eines polymerisierten Natriumsalzes einer substituierten benzolischen langkettigen Sulfonsäure (Daxad 27) als Dispergiermittel und 51,25 kg des aktiven Bestandteils, beispielsweise einer Verbindung der Beispiele 2 und 5. Die erhaltene Zubereitung besitzt folgende prozentuale Zusammensetzung:

	Gew.-%
aktiver Bestandteil	25
Isooctylphenoxypolyäthoxyäthanol	
polymerisiertes Natriumsalz einer substituierten benzolischen langkettigen Sulfonsäure	2
Georgia-Ton	72

Wenn diese Zubereitung in einer Menge von 4,54 kg in 378,5 l Wasser dispergiert wird, erhält man eine versprühbare Zubereitung mit etwa 0,3% (3000 ppm) an aktivem Bestandteil. Diese lässt sich beispielsweise auf Insekten, Milben, Pflanzen, Obstbäume oder sonstige Lebensräume (der Schadinsekten) applizieren oder auf den Boden gegen Nematoden sprühen.

Gegebenenfalls können den Pulver- oder Puderzubereitungen gemäss der Erfindung Dispergiermittel, wie Methylcellulose, Polyvinylalkohol, Natriumligninsulfonate und dergleichen, einverleibt werden. Weitere Zusätze sind beispielsweise Klebe- oder Haftmittel, wie Pflanzenöle, natürlich vorkommende Gummis, Kasein und dergleichen. Schliesslich können die Zubereitungen auch noch Korrosionsinhibitoren, wie Epichlorhydrin, und Antischaummittel, z.B. Stearinsäure enthalten.

Die neuen erfindungsgemäss herstellbaren Aminothiocarbamate können auf Insekten, Milben, Gegenstände oder einen Situs auch ohne festen Träger in Form wässriger Sprays appliziert werden. Da jedoch die Verbindungen als solche in Wasser relativ unlöslich sind, werden sie vorzugsweise in einem geeigneten inerten organischen Lösungsmittel gelöst. Zweckmässigerweise sollte der Lösungsmittelträger mit Wasser nicht mischbar sein, so dass man eine Emulsion des Lösungsmittelträgers in Wasser herstellen kann. Wenn beispielsweise ein mit Wasser mischbarer Lösungsmittelträger, wie Äthanol, verwendet wird, geht der Lösungsmittelträger in Wasser in Lösung, wobei dann ein Überschuss an der erfindungsgemäss herstellbaren Verbindung aus der Lösung ausfällt. In einer Öl-in-Wasser-Emulsion ist die Lösungsmittelphase in der wässrigen Phase im allgemeinen dispergiert, wobei die dispergierte Phase den aktiven Bestandteil enthält. Auf diese Weise lässt sich üblicherweise eine gleichmässige Verteilung des in Wasser unlöslichen aktiven Bestandteils in einem wässrigen Spray sicherstellen. Zweckmässigerweise verwendet man Lösungsmittelträger, in denen sich grosse Mengen der erfindungsgemäss herstellbaren Aminothiocarbamate lösen, so dass man an dem aktiven Bestandteil relativ

hochkonzentrierte Lösungen zubereiten kann. In einigen Fällen kann man auch einen oder mehrere Lösungsmittelträger mit oder ohne Colösungsmittel zum Einsatz bringen, um konzentrierte Lösungen des aktiven Bestandteils zuzubereiten. Die Haupterwägung hierbei ist, zweckmässig ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel für den aktiven Bestandteil zu verwenden, dass dieser über den zur Applikation auf Insekten und Milben geeigneten Konzentrationsbereich in Lösung gehalten wird.

Die emulgierbaren Konzentrate erhält man folglich im allgemeinen durch Auflösen des aktiven Bestandteils und eines oberflächenaktiven Mittels bzw. Netzmittels in einem praktisch mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittelträger, z.B. einem Lösungsmittelträger, der bei Temperaturen im Bereich von 20° bis 30°C in Wasser in einer Menge von weniger als 2,5 Vol.-% löslich ist, z.B. Cyclohexanon, Methylpropylketon, Sommerölen, Äthylendichlorid, aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Toluol und Xylol, sowie hochsiedenden Erdölkohlenwasserstoffen, wie Kerosin, Dieselöl und dergleichen. Gegebenenfalls kann man dem Lösungsmittelträger ein Colösungsmittel, wie Methyläthylketon, Aceton, Isopropanol und dergleichen, einverleiben, um die Löslichkeit des aktiven Bestandteils zu erhöhen. Wässrige Emulsionen erhält man dann vorzugsweise durch Vermischen der erhaltenen Lösung mit Wasser und Beachtung der gewünschten Konzentration an aktivem Bestandteil. Als oberflächenaktive Mittel bzw. Netzmittel können dieselben oberflächenaktiven Mittel bzw. Netzmittel oder Mischungen derselben verwendet werden, wie sie bereits genannt wurden.

Zweckmässigerweise sollte die Konzentration an aktivem Bestandteil in den emulgierbaren Konzentraten im Bereich von etwa 5 bis 50, vorzugsweise im Bereich von etwa 10 bis etwa 40 Gew.-% liegen. Ein Konzentrat mit 20 Gew.-% der in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel des beschriebenen Typs gelösten Verbindung kann in einer Menge von 13 ml mit 3,79 l eines wässrigen Mediums gemischt werden, wobei man dann ein Gemisch mit 700 Teilen an aktivem Bestandteil pro eine Million Teile flüssiger Träger erhält. In entsprechender Weise liefern beispielsweise 0,946 l eines 20%igen Konzentrats mit 151,4 l Wasser eine Mischung mit etwa 1200 ppm an aktivem Bestandteil. In entsprechender Weise lassen sich üblicherweise auch noch stärker konzentrierte Lösungen des aktiven Bestandteils zubereiten.

Die Konzentrate zur Verwendung in Form wässriger Dispersionen oder Emulsionen können ein Feuchthaltemittel, d.h. ein Mittel, das das Trockenwerden der Zubereitung in Berührung mit dem Material, auf das es appliziert ist, verzögert, enthalten. Geeignete Feuchthaltemittel sind Glyzerin, Diäthylenglykol, löslich gemachte Lignine, wie Calciumligninsulfonat, und dergleichen.

Wenn eine Dauerwirkung gewünscht wird, eignen sich zur Applikation auf den Boden besonders gut körnige Zubereitungen bzw. Granulate. Solche Zubereitungen lassen sich ohne Schwierigkeiten beispielsweise durch Breitsähmaschinen oder lokal, z.B. in einer Furche, applizieren. Die einzelnen Körnchen können eine beliebige Grösse zwischen 0,246 und 1,651 mm, zweckmässigerweise 0,417 bis 0,833 mm, aufweisen. Die Körnchen bzw. das Granulat erhält man vorzugsweise durch Auflösen der aktiven Verbindung in einem Lösungsmittel, wie Methylenchlorid, Xylol oder Aceton, und Applikation der Lösung auf eine bestimmte Menge eines körnigen absorptionsfähigen Trägers. Beispiele für körnige absorptionsfähige Träger sind gemahlene Maiskolben, gemahlene Walnusschalen, gemahlene Erdnussschalen und dergleichen. Gewünschtenfalls kann der imprägnierte körnige absorptionsfähige Träger mit einem Beschichtungsmittel, das die Unversehrtheit des Korns bzw. Granulats bis zur Applikation auf einen Gegenstand oder Situs, der sich zur Freigabe

des aktiven Bestandteils eignet, sicherstellt, beschichtet werden.

Die Applikationsmenge auf Insekten, Milben, den Boden oder einen sonstigen Situs hängt beispielsweise von der Art des zu bekämpfenden Schädlings, der Anwesenheit oder Abwesenheit einer erhaltenswerten Fauna, den Temperaturbedingungen bei der Behandlung und der Art und Wirksamkeit der Applikation ab. In der Regel erreicht man eine Aktivität gegen Insekten oder Milben bei Applikation der erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen in Konzentrationen von etwa 5 bis etwa 2000 ppm, vorzugsweise von etwa 30 bis etwa 1000 ppm. Für Nematoden sind normalerweise 45,4 bis 226,8 kg/0,4046 ha an aktiver Verbindung erforderlich.

Die die erfindungsgemäss herstellbaren Aminothiocarbamate enthaltenden Zubereitungen können in üblicher bekannter Weise auf Insekten, Milben, Nematoden, den Boden oder einen sonstigen Situs appliziert werden. So können beispielsweise eine Bodenfläche, ein Gebäude oder Pflanzen aus Pulversprüngeräten oder von Hand betätigten Tornistersprüngeräten mit benetzbaren Pulvern besprüht werden. Für den Viehbestand eignen sich üblicherweise Bäder. Staubbörmige Zubereitungen lassen sich gewöhnlich mittels Pulversprüngeräten oder von Hand betätigten Zerstäubern applizieren. Creme- und salbenförmige Zubereitungen können zum längeren Schutz gegen Insekten oder Milben auf die Haut oder Gegenstände appliziert werden.

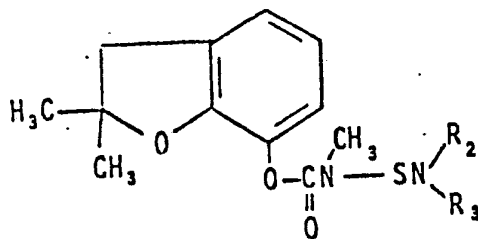
Die aktiven Verbindungen können auch in relativ stark verdünnter Form in einem dispergierbaren Insektizidenträger zur Applikation im Haushalt zubereitet werden. So können die aktiven Bestandteile beispielsweise als staubbörmige Zubereitungen mit etwa 0,1 bis 5,0% an aktivem Bestandteil mit desodoriertem Kerosin zur Aerosolapplikation hergestellt werden.

Die für die Praxis jeweils geeigneten Applikationsbedingungen auszuwählen, dürfte dem Fachmann im allgemeinen keine Schwierigkeiten bereiten. Zu den Variablen, die in Betracht gezogen werden müssen, gehören beispielsweise der Grad des Schädlingsbefalls, die jeweils zu bekämpfende Schädlingsart, der speziell zu behandelnde Situs, die Pflanzenarten, die Wettervorhersage bezüglich Temperatur, relativer Feuchtigkeit, Regen, Tau und ähnlicher Umweltbedingungen und dergleichen.

Die erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen stellen im allgemeinen wirksame Pestizide zur Bekämpfung wirbelloser Schädlinge in der Landwirtschaft, Industrie und im Haushalt dar. Die Verbindungen haben sich als wirksam gegen wirbellose Tiere, beispielsweise aus der Klasse Insekten, z.B. gegen die Ordnung Coleoptera, insbesondere den Baumwollsaamenkäfer (*Anthonomus grandis* Boheman), eine Art Mehlkäfer (*Tribolium confusum* Jacquelin deVal) und den mexikanischen Bohnenkäfer (*Epilachna varivestis* Mulsant), der Ordnung Diptera, insbesondere die Hausfliege (*Musca domestica* Linnaeus), die Ordnung Orthoptera, insbesondere die Hausgrille (*Acheta domestica* Linnaeus) und die Küchenschabe (*Blattella germanica* Linnaeus), sowie die Ordnung Lepidoptera, insbesondere den südlichen Heerwurm (*Prodenia eridania* Cramer), besonders die Doppelpunkt-Spinnenmilbe (*Tetranychus urticae* Koch), erwiesen.

Die Wirksamkeit gegen wirbellose Schädlinge wurde gewöhnlich für Konzentrationen von 100, 500, 75, 40 und sogar 10 ppm entsprechend dem jeweiligen Insekt bzw. der jeweiligen Milbe bestätigt. Einige wirbellose Schädlinge sind beispielsweise gegenüber den erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen stärker empfindlich als andere, wieder andere können sogar vollständig resistent sein.

Weitere erfindungsgemäss herstellbare Verbindungen sind beispielsweise solche der Formel:



worin R_2 und R_3 die angegebene Bedeutung besitzen. Diese Verbindungen erhält man gewöhnlich in analoger Weise wie die vorher beschriebenen Verbindungen, d.h. man erhält, ausgehend von der Grund-Furadan®-Verbindung, das jeweilige Aminothioderivat. Diese Verbindungen lassen sich üblicherweise in entsprechender Weise wie die vorher beschriebenen Verbindungen zum Einsatz bringen. Beispiele für letztere Verbindungen sind:

Beispiel 13

Ausgehend von der bekannten Verbindung 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranylmethylcarbamate lassen sich die folgenden neuen Aminothiocarbamatderivate herstellen:

2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranylmethyl(1-piperidinylthio)carbamate, Fp. 62° bis 63°C.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{17}H_{24}N_2O_3S$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 63,71 H 7,55 N 8,74 S 10,01

gefunden: C 63,75 H 7,32 N 8,61 S 9,87

2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-N-methyl(4-morpholinylthio)carbamate, Fp. 80° bis 81°C.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{16}H_{22}N_2O_4S$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 56,78 H 6,55 N 8,28 S 9,48

gefunden: C 56,60 H 6,84 N 8,13 S 9,58

2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl(dibutylaminothio)-methylcarbamate als Öl.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{20}H_{32}N_2O_3S$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 63,12 H 8,48 N 7,36 S 8,43

gefunden: C 62,87 H 8,71 N 7,30 S 8,69

2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl[(diäthylamino)-thio]methylcarbamate als Öl.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{16}H_{24}N_2O_3S$ ergibt folgende Werte:

5 berechnet: C 59,23 H 7,46 N 8,63

gefunden: C 59,14 H 7,21 N 8,65

Wird letztere Verbindung in der im Beispiel 3 geschilderten Weise getestet, erhält man folgende Ergebnisse:

10 Insekt	Chemikalienmenge	Mortalität in %
SAW	100 ppm	87
15 HC	1,3 µg/Platte	97
HF	30 ppm	100
BW	10 ppm	100
20 YFM	0,67 ppm	100
CL	100 ppm	93

25 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl(diisopropylamino-thio)methylcarbamate, Fp. 67° bis 69°C.

Eine Elementaranalyse der Verbindung $C_{18}H_{28}N_2O_3S$ ergibt folgende Werte:

30 berechnet: C 61,33 H 8,01 N 7,95 S 9,10

gefunden: C 61,27 H 8,15 N 7,98 S 9,38

Selbstverständlich können sämtliche Verbindungen gemäss allgemeiner Definition oder gemäss den angegebenen Unterklassen zu geeigneten Zubereitungen mit pestizider Aktivität rezeptiert werden:

35 Im Beispiel 12 werden die Aminothioderivate aus der bekannten Verbindung O-[Methylcarbamoyl]oxim des 2-Methyl-1,3-dithiolan-2-carboxaldehyds nach entsprechenden Verfahrensmassnahmen, wie sie in den Beispielen 1 und 2 beschrieben sind, hergestellt.