DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 147 308

Ausschließungspatent
Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

				Int. Cl.[3]
(11)	147 308	(44)	01.04.81	3(51) A 01 N 47/30
(21)	AP A 01 N / 215 963	(22)	02.10.79	
(31)	P 28 43 851.9	(32)	07.10.78	(33) DE

(71) siehe (73)

(72) Sirrenberg, Wilhelm, Dr.; Hammann, Ingeborg, Dr.; Stendel, Wilhelm, Dr.vet.med.; Klauke, Erich, Dr., DE

(73) BAYER AG, Leverkusen, DE

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Insektizide Mittel

(57) Die Erfindung betrifft insektizide Mittel für die Anwendung in der Land- und Forstwirtschaft, im Material- und Vorratsschutz sowie auf dem Hygiene- und veterinärmedizinischen Sektor. Erfindungsgemäß enthalten die neuen Mittel als Wirkstoff mindestens einen N-Benzoyl-N'-tert.-alkoxycarbonylphenyl(thio)harnstoff der Formel I, in welcher R^1 für Halogen oder Alkyl steht; R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Halogen stehen; R^4 für Alkyl steht; R^5 und R^6 entweder einzeln für Alkyl oder zusammen für α,ω-Alkandiyl stehen und X für Sauerstoff oder Schwefel steht, neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln. - Formel I -

25 Seiten

Insektizide Mittel

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft insektizide Mittel mit einem Gehalt an neuen substituierten N-Benzoyl-N'-tert.-alkoxycarbonyl-phenyl-(thio)harnstoffen, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß bestimmte Benzoylharnstoffe und Benzolythioharnstoffe, wie z. B. N-(2,6-Dichlorbenzoyl)-N'-(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff und N-(2,6-Dichlorbenzoyl)-N'-(3,4-dichlorphenyl)-thioharnstoff, insektizide Eigenschaften aufweisen (vergleiche US-PS 3 933 908).

Die insektizide Wirkung dieser Verbindungen ist jedoch, insbesondere bei niedrigen Wirkstoffkonzentrationen und Aufwandmengen, nicht immer zufriedenstellend.

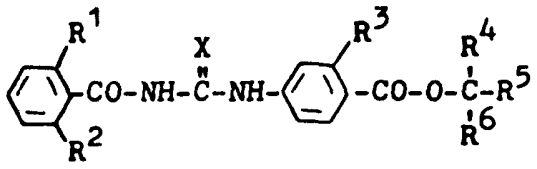
Es wurden nun neue N-Benzoyl-N'-tert-alkoxycarbonyl-phenyl-(thio)harnstoffe der Formel I

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Mitteln mit verbesserter insektizider Wirkung, breitem Wirkungsspektrum und guter Pflanzen- und Warmblutervertäglichkeit.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue N-Benzyl-(thio)harnstoff-Derivate aufzufinden, die verbesserte insektizide Wirkung aufweisen und die zur Bekämpfung einer Vielzahl von Insekten geeignet sind.



(I)

gefunden, in welcher

R^1 für Halogen oder Alkyl steht,

R^2 und
R^3 unabhängig von einander für Wasserstoff oder Halogen stehen,

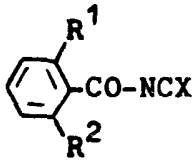
R^4 für Alkyl steht,

R^5 und
R^6 entweder einzeln für Alkyl oder zusammen für α,ω-Alkandiyl stehen und

X für Sauerstoff oder Schwefel steht.

Man erhält die neuen N-Benzoyl-N'-tert.-alkoxycarbonyl-phenyl-(thio)harnstoffe der Formel (I), wenn man

a) substituierte Benzoyl-iso(thio)cyanate der Formel II

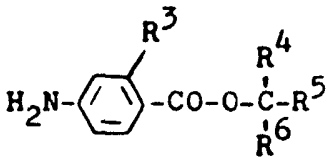


(II)

in welcher

R^1, R^2 und X die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Amino-benzoesäureestern der Formel III

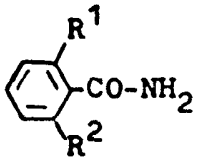


(III)

in welcher
R^3, R^4, R^5 und R^6 die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls unter Verwendung eines Verdünnungsmittels umsetzt oder

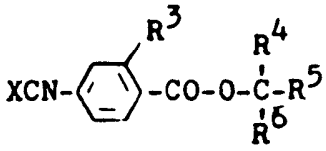
b) substituierte Benzoesäureamide der Formel IV



(IV)

in welcher
R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,

mit tert.-Alkoxycarbonylphenyl-iso(thio)cyanaten der Formel V



(V)

in welcher
R^3, R^4, R^5, R^6 und X die oben angegebene Bedeutung haben, gegebenenfalls unter Verwendung eines Verdünnungsmittels umsetzt.

Die neuen N-Benzoyl-N'-tert.-alkoxycarbonylphenyl(thio)-harnstoffe der Formel (I) zeichnen sich durch hervorragende insektizide Wirksamkeit aus.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eine wesentlich stärkere insektizide Wirkung als die aus dem Stand der Technik bekannten Wirkstoffe analoger Konstitution und gleicher Wirkungsrichtung.

Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise N-Benzoyl-N'-tert.-alkoxycarbonylphenyl-(thio)harnstoffe der Formel (I), in welcher

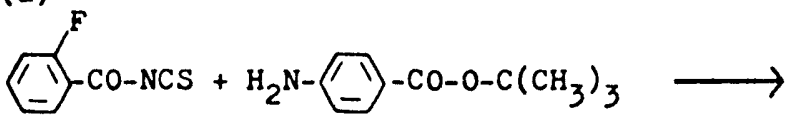
R^1 für Fluor, Chlor, Brom, Jod oder Methyl steht,
R^2 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder Jod steht,
R^3 für Wasserstoff, Chlor oder Brom steht,
R^4 für Methyl oder Äthyl steht,
R^5 und R^6 entweder einzeln für geradkettiges oder ver-

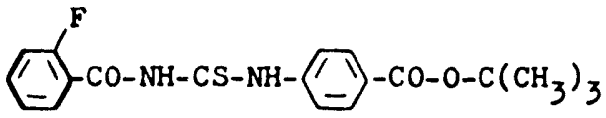
zweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methyl oder Äthyl, oder zusammen für geradkettiges α,ω-Alkandiyl mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen stehen und

X für Sauerstoff oder Schwefel steht.

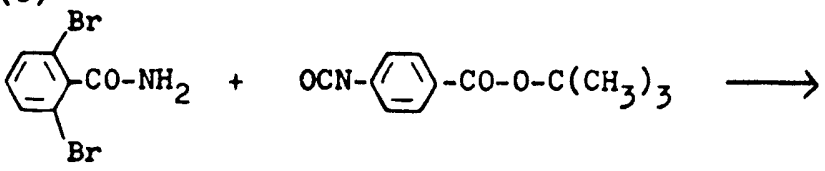
Verwendet man beispielsweise 2-Fluorbenzoyl-isothiocyanat und 4-Amino-benzoesäure-tert.-butylester als Ausgangsstoffe bei Verfahren (a) bzw. 2,6-Dibrombenzamid und 4-tert.-Butoxycarbonylphenyl-isocyanat als Ausgangsstoffe bei Verfahren (b), so können die entsprechenden Reaktionen durch folgende Formelschemata skizziert werden:

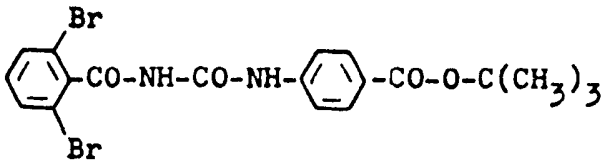
(a)





(b)





Die zu verwendenden Ausgangsverbindungen sind durch die Formeln (II), (III), (IV) und (V) definiert. Vorzugsweise stehen darin R^1 bis R^6 für diejenigen Reste, welche bei der Definition der Reste R^1 bis R^6 in Formel (I) als bevorzugt genannt wurden.

Die als Ausgangsverbindungen zu verwendenden Benzoesäureamide (IV) und die entsprechenden Benzoyl-iso(thio)-cyanate (II) sind bekannt oder können analog bekannten Verfahren hergestellt werden (vergleiche z.B. J.Org. Chem. 3o (1965), 43o6-43o7 und DE-AS 1 215 144).

Als Beispiele seien genannt:
2-Fluor-, 2-Chlor-, 2-Brom-, 2-Jod-, 2-Methyl-, 2,6-Difluor-, 2,6-Dichlor-, 2,6-Dibrom- und 2-Chlor-6-fluor-benzoesäureamid;
2-Fluor-, 2-Chlor-, 2-Brom-, 2-Jod-, 2-Methyl-, 2,6-Difluor-, 2,6-Dichlor-, 2,6-Dibrom- und 2-Chlor-6-fluor-benzoylisocyanat sowie
2-Fluor-, 2-Chlor-, 2-Brom-, 2-Jod-, 2-Methyl-, 2,6-Difluor-, 2,6-Dichlor-, 2,6-Dibrom- und 2-Chlor-6-fluor-benzoylisothiocyanat.

Die als weitere Ausgangsstoffe zu verwendenden Aminobenzoesäureester (III) sind bekannt oder können analog bekannten Verfahren hergestellt werden (vergleiche z.B. J.Am. Chem.Soc. 66 (1944), 1781; Arzneimittel-Forschung 1968, 791-798; Chem. Abstr. 69 (1968), 65 894p).

Als Beispiele seien genannt:
4-Amino-benzoesäure-tert.-butylester und -tert.-pentylester sowie 4-Amino-2-chloro-benzoesäure-tert.-butylester und -tert.-pentylester.

Aus den Aminobenzoesäureestern der Formel (III) können die entsprechenden 4-tert.-Alkoxycarbonylphenylisocyanate und -isothiocyanate der Formel (V) nach üblichen Methoden, z.B. durch Umsetzung mit Phosgen bzw. mit Thiophosgen, hergestellt werden (vergleiche J.Chem.Soc. 1934, 178 und Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 8, S. 12o, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952).

Als Beispiele seien genannt:
4-tert.-Butoxycarbonylphenyl-isocyanat und -isothiocyanat, 4-tert.-Pentoxycarbonylphenyl-isocyanat und -isothiocyanat, 3-Chloro-4-tert.-butoxycarbonylphenyl-isocyanat und -isothiocyanat sowie 3-Chloro-4-tert.-pentoxycarbonylphenyl-isocyanat und -isothiocyanat.

Die Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen N-Benzoyl-N'-tert.-alkoxycarbonylphenyl-(thio)harnstoffe werden bevorzugt unter Verwendung geeigneter Lösungs- oder Verdünnungsmittel durchgeführt. Als solche kommen praktisch alle inerten organischen Solventien infrage Hierzu gehören insbesondere aliphatische und aromatische, gegebenenfalls chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Äther wie Diäthyl- und Dibutyläther,

Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone wie Aceton, Methyläthyl-, Methylisopropyl- und Methylisobutylketon sowie Nitrile wie Acetonitril und Propionitril.

Die Reaktionstemperaturen können innerhalb eines größeren Bereichs variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0 und 150°C, vorzugsweise bei 10 bis 100°C.

Die erfindungsgemäßen Verfahren werden im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt.

Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren werden die Ausgangsstoffe gewöhnlich in äquimolaren Mengen eingesetzt. Ein Überschuß der einen oder anderen Reaktionskomponente bringt keine wesentlichen Vorteile. Die Umsetzung wird im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel durchgeführt und das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der erforderlichen Temperatur gerührt. Danach läßt man das Reaktionsgemisch abkühlen und saugt vom auskristallisierten Produkt ab. Zur Charakterisierung dient der Schmelzpunkt.

Die erfindungsgemäßen N-Benzoyl-N'-tert.-alkoxycarbonyl-phenyl-(thio)harnstoffe zeichnen sich durch eine hervorragende insektizide Wirksamkeit aus. Sie können gegen pflanzenschädigende Insekten im Pflanzenschutz, gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge wie auch gegen Ektoparasiten im veterinär-medizinischen Bereich als Schädlingsbekämpfungsmittel eingesetzt werden.

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen.Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber.
Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus.
Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus carpophagus, Scutigera spec.
Aus der Ordnung der Symphyla z.B. Scutigerella immaculata.
Aus der Ordnung der Thysanura z.B. Lepisma saccharina.
Aus der Ordnung der Collembola z.B. Onychiurus armatus.
Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica, Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus differentialis, Schistocerca gregaria.
Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.
Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Reticulitermes spp..
Aus der Ordnung der Anoplura z.B. Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp.
Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. Trichodectes spp., Damalinea spp.
Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. Hercinothrips femoralis, Thrips tabaci.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp.
Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Doralis fabae, Doralis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Macrosiphum avenae, Myzus spp.,Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp. Psylla spp.
Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp. Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp. Earias insulana, Heliothis spp., Laphygma exigua, Mamestra brassicae, Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana.
Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp.,

Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.
Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.
Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp..

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln,

also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chloräthylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Äther und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyäthylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyäthylen-Fettalkohol-Äther, z.B. Alkylaryl-polyglykol-äther, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Aryl-

sulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe erfolgt in Form ihrer handelsüblichen Formulierungen und/oder den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 100 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnen sich die Wirkstoffe durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von Ekto- und Endoparasiten auf dem veterinärmedizinischen Gebiet.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise, wie durch orale Anwendung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Granulaten, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens (Dippen), Sprühens (Sprayen), Aufgießens (pour-on and spot-on) und des Einpuderns sowie durch parenterale Anwendung in Form beispielsweise der Injektion.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert:

Beispiel A

Plutella-Test

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoläther

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (Plutella maculipennis) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 18, 17, 20, 22, 2, 6, 1, 8, 5, 9.

Beispiel B

Test mit Lucilia cuprina res.-Larven

Lösungsmittel: 35 **Gewichtsteile Äthylenglykolmonomethyl-äther**

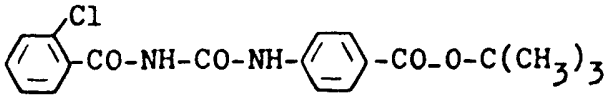
Emulgator: 35 **Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykol-äther**

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man drei Gewichtsteile Wirkstoff mit sieben Gewichtsteilen des oben angegebenen Lösungsmittel-Emulgator-Gemisches und verdünnt das so erhaltene Konzentrat mit Wasser auf die jeweils gewünschte Konzentration.

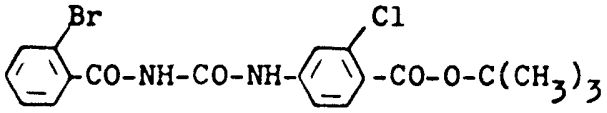
Etwa 20 Lucilia cuprina res.-Larven werden in ein Teströhrchen gebracht, welches ca. 1 cm^3 Pferdefleisch und 0,5 ml der Wirkstoffzubereitung enthält. Nach 24 Stunden wird der Abtötungsgrad bestimmt.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 1, 9, 5, 21.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1: 

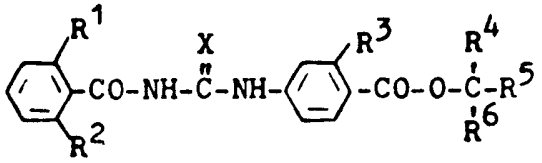
Zu einer Lösung von 5,79 g (o,o3 Mol) 4-Aminobenzoesäure-tert.-butylester in 6o ml Toluol fügt man bei 6o°C 5,5 g 2-Chlorbenzoylisocyanat in 2o ml Toluol. Der Ansatz wird eine Stunde bei 8o°C gerührt und anschließend auf 2o°C abgekühlt. Das kristalline Produkt wird abgesaugt und getrocknet. Es schmilzt bei 171°C. Seine Identifizierung erfolgte durch Elementaranalyse und NMR-spektroskopisch. Die Ausbeute beträgt 7,6 g (68 % der Theorie) N-(2-Chloro-benzoyl)-N'-(4-tert.-butoxycarbonylphenyl)-harnstoff.

Beispiel 2: 

Eine Lösung von 4,55 g (o,o2 Mol) 2-Chlor-4-aminobenzoesäure-tert.-butylester in 5o ml Toluol wird mit einer Lösung von 4,92 g 2-Brombenzoylisocyanat in 2o ml Toluol versetzt und 1 Stunde bei 8o°C gerührt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisiert das Produkt aus. Es wird abgesaugt und getrocknet. Die Substanz schmilzt bei 197°C. Die Identifizierung erfolgte durch Elementaranalyse und NMR-spektroskopisch. Die Ausbeute beträgt

7,8 g (86 % der Theorie) N-(2-Bromo-benzoyl)-N'-(3-chloro-4-tert.-butoxycarbonylphenyl)-harnstoff.

Analog einem der Beispiele 1 und/oder 2 wurden folgende Verbindungen der allgemeinen Formel I



hergestellt:

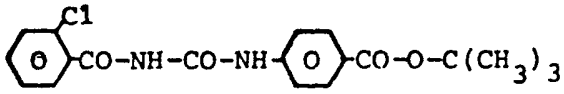
Beispiel Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	X	Schmelzpunkt (°C)	Ausbeute (% der Theorie)
3	CH_3	H	H	CH_3	CH_3	CH_3	O	18o	88
4	F	H	H	CH_3	CH_3	CH_3	O	175	86,5
5	Br	H	H	CH_3	CH_3	CH_3	O	2oo	74,5
6	J	H	H	CH_3	CH_3	CH_3	O	2o3	82
7	Cl	F	H	CH_3	CH_3	CH_3	O	181	97,5
8	Cl	Cl	H	CH_3	CH_3	CH_3	O	2oo-2o1	63,5
9	F	F	H	CH_3	CH_3	CH_3	O	193	81
1o	CH_3	H	H	CH_3	CH_3	CH_3	S	144	71,5

Beispiel Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	X	Schmelzpunkt (°C)	Ausbeute (% der Theorie)
11	Cl	H	H	CH_3	CH_3	CH_3	S	144	6o
12	Br	H	H	CH_3	CH_3	CH_3	S	156	77
13	Cl	F	H	CH_3	CH_3	CH_3	S	193	99
14	Cl	Cl	H	CH_3	CH_3	CH_3	S	219	86
15	F	F	H	CH_3	CH_3	CH_3	S	161	93
16	CH_3	H	Cl	CH_3	CH_3	CH_3	O	153	78,5
17	F	H	Cl	CH_3	CH_3	CH_3	O	165	86,5
18	Cl	H	Cl	CH_3	CH_3	CH_3	O	18o	9o,5
19	J	H	Cl	CH_3	CH_3	CH_3	O	21o	87,5
2o	Cl	F	Cl	CH_3	CH_3	CH_3	O	2o7(Z)	9o,5
21	Cl	Cl	Cl	CH_3	CH_3	CH_3	O	162	72,5
22	F	F	Cl	CH_3	CH_3	CH_3	O	2oo	92,5
23	CH_3	H	Cl	CH_3	CH_3	CH_3	S	13o	88
24	Cl	H	Cl	CH_3	CH_3	CH_3	S	15o	86

Beispiel Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	X	Schmelzpunkt (° C)	Ausbeute (% der Theorie)
25	Br	H	Cl	CH_3	CH_3	CH_3	S	137	66
26	Cl	F	Cl	CH_3	CH_3	CH_3	S	173	92,5
27	Cl	Cl	Cl	CH_3	CH_3	CH_3	S	186	87
28	F	F	Cl	CH_3	CH_3	CH_3	S	145	89
29	Cl	H	H	CH_3	CH_3	C_2H_5	O	14o	87,5
3o	Br	H	H	CH_3	CH_3	C_2H_5	O	163	76
31	Cl	F	H	CH_3	CH_3	C_2H_5	O	178	77,5
32	CH_3	H	H	CH_3	CH_3	C_2H_5	S	17o	84,5
33	Cl	H	H	CH_3	CH_3	C_2H_5	S	92	85,5
34	Br	H	H	CH_3	CH_3	C_2H_5	S	1o3	92,5
35	Cl	F	H	CH_3	CH_3	C_2H_5	S	174	92
36	Cl	Cl	H	CH_3	CH_3	C_2H_5	S	19o	78,5

Beispiel 37:

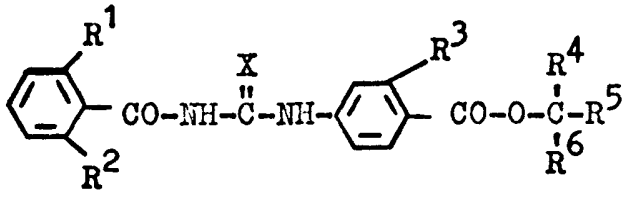
Herstellung nach Verfahren b



Zu 3,1 g 2-Chlorbenzamid (0,02 Mol) in 100 ml Toluol fügt man 4,38 g 4-tert.-Butoxycarbanylphenyl-isocyanat (Kpz. 108°C; n_D^{25}: 1,5242) in 20 ml Toluol und rührt den Ansatz 16 Stunden bei 100°C. Anschließend saugt man ausgefallene Festsubstanz warm ab und isoliert aus dem Filtrat 3,5g (46,5 % der Theorie) des gewünschten Produktes mit einem Schmelzpunkt von 171°C.

Erfindungsanspruch

1. Insektizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem N-Benzoyl-N'-tert.-alkoxycarbonyl-phenyl-(thio)harnstoffe der Formel (I)



(I),

in welcher

R^1 für Halogen oder Alkyl steht,

R^2 und R^3 unabhängig von einander für Wasserstoff oder Halogen stehen,

R^4 für Alkyl steht,

R^5 und R^6 entweder einzeln für Alkyl oder zusammen für α,ω-Alkandiyl stehen und

X für Sauerstoff oder Schwefel steht, neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln.

2. Verwendung von N-Benzoyl-N'tert.-alkoxycarbonyl-phenyl-(thio)harnstoffen der Formel (I), gekennzeichnet dadurch, daß sie zur Bekämpfung von Insekten eingesetzt werden.

3. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten, gekennzeichnet dadurch, daß man N-Benzoyl-N'-alkoxycarbonylphenyl-(thio)harnstoffe der Formel (I) auf Insekten und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

4. Verfahren zur Herstellung insektizider Mittel, gekennzeichnet dadurch, daß man N-Benzoyl-N'-tert.-alkoxycarbonylphenyl-(thio)harnstoffe der Formel (I) mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.