

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 78100412.2

Int. Cl.²: C 07 F 9/165, A 01 N 9/36

Anmeldetag: 17.07.78

Priorität: 25.07.77 JP 88352/77

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 07.02.79 Bulletin 79/3

Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB NL SE

Anmelder: NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO K.K. No.8, 2-chome, Nihonbashi Muromachi, Chuo-Ku Tokyo. (JP)

Erfinder: Saito, Junichi 3-7-12, Osawa Mitaka-shi Tokyo. (JP)

Erfinder: Kudamatsu, Akio 177, Kariyado Nakahara-ku Kawasaki-shi Kanagawa-ken. (JP)

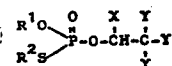
Erfinder: Kume, Toyohiko 3-18-1, Higashi-Toyoda Hino-shi Tokyo. (JP)

Erfinder: Tsuboi, Shinichi 999, Mogusa Hino-shi Tokyo. (JP)

Vertreter: Utermann, Jasper, Dr. et al BAYER AG c/o Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen D-5090 Leverkusen Bayerwerk. (DE)

Neue organische Phosphorsäureester, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide, Akarizide und Nematizide.

Die Erfindung betrifft neue Organophosphorsäureester der allgemeinen Formel



worin

R¹ ein Alkyl mit 1 – 8 C-Atomen

R² ein Alkyl mit 1 – 8 C-Atomen oder ein Alkoxyalkyl mit 2 – 8 C-Atomen,

X Wasserstoff, ein Halogenalkyl mit 1 – 8 C-Atomen oder Alkoxy mit 1 – 8 C-Atomen und

Y Halogen bedeuten.

Es wurde gefunden, daß die Verbindungen der Formel ausgezeichnete insektizide, akarizide und nematozide Wirkung besitzen.

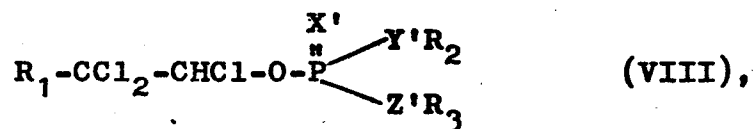
EP 0 000 528 A1

- 1 -

Neue organische Phosphorsäureester, Verfahren zu ihrer
Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide,
Akarizide und Nematozide

Die Erfindung betrifft neue organische Phosphorsäureester, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide, Akarizide und Nematozide.

Aus der DD-PS 107 581 ist bekannt, daß organische
5 Phosphorsäureester der allgemeinen Formel



worin

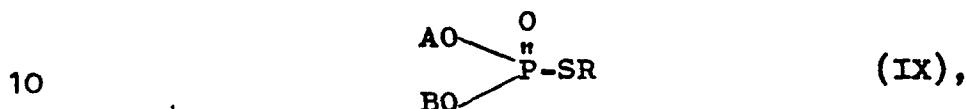
R_1 Chlor oder Monochlormethyl,
 R_2 Alkyl,

Nit 127

R_3 Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl oder gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Alkyl, Aryl, Halogen, Nitro, Cyan, Alkoxy oder Alkylmercapto substituiertes Aryl und

5 X' , Y' und Z' jeweils Sauerstoff oder Schwefel bedeuten, insektizide und akarizide Wirkung besitzen.

Aus der japanischen Patentveröffentlichung Nr. 101131/76 geht hervor, daß organische Phosphorsäureester der allgemeinen Formel



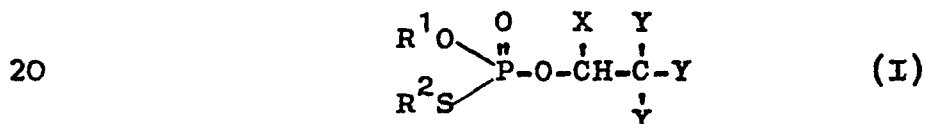
worin

R niederes Alkyl,

A niederes Alkyl, Cycloalkyl oder Halogenalkyl und

15 B niederes Alkyl oder Halogenalkyl bedeuten, mit der Maßgabe, daß A und B nicht für gleiche Alkylgruppen stehen, fungizide Wirkung bei Anwendung auf die Wasseroberfläche besitzen.

Die Erfindung stellt als neue Verbindungen die organischen Phosphorsäureester der allgemeinen Formel



bereit, worin

R^1 ein Alkyl mit 1 - 8 C-Atomen,

R^2 ein Alkyl mit 1 - 8 C-Atomen oder ein Alkoxyalkyl mit 2 - 8 C-Atomen,

25 X Wasserstoff, ein Halogenalkyl mit 1 - 8 C-Atomen oder Alkoxy mit 1 - 8 C-Atomen und

Y Halogen bedeuten.

Es wurde gefunden, daß die Verbindungen der Formel (I) ausgezeichnete insektizide, akarizide und nematozide Wirkung besitzen.

Vorzugsweise bedeutet R^1 Alkyl mit 1 - 3 C-Atomen (insbesondere Methyl, Äthyl, oder n-Propyl), R^2 Alkyl mit 3 oder 4 C-Atomen (insbesondere n-Propyl, n-Butyl, sec. Butyl oder Isobutyl) oder Alkoxyalkyl mit 3 - 6 C-Atomen (insbesondere 2-(C_1 - C_4 -Alkoxy)äthyl wie Methoxyäthyl, Äthoxyäthyl, Propoxyäthyl, Isopropoxyäthyl oder n-Butoxy-
 10 äthyl), X bedeutet Wasserstoff, Trihalogenmethyl (insbesondere Trichlormethyl oder Trifluormethyl) oder Alkoxy mit 1 - 4 C-Atomen (insbesondere Äthoxy) und Y Fluor oder Chlor.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der allgemeinen Formel (I), wonach

(a) ein Thiophosphorylhalogenid der allgemeinen Formel



worin

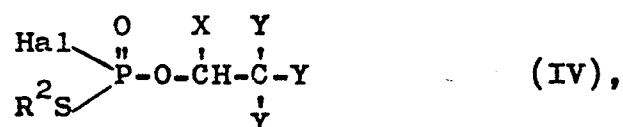
20 R^1 und R^2 die oben angeführte Bedeutung besitzen und Hal Halogen bedeutet, mit einem Alkohol oder Alkoholat der allgemeinen Formel



worin

25 X und Y die oben angeführte Bedeutung besitzen und M Wasserstoff oder ein Alkalimetall bedeutet, oder

(b) ein Thiophosphorylhalogenid der allgemeinen Formel



worin

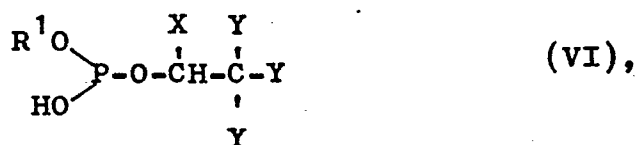
R^2 , X und Y die oben angeführte Bedeutung besitzen und Hal Halogen bedeutet, mit einem Alkohol oder Alkoholat der allgemeinen Formel



worin

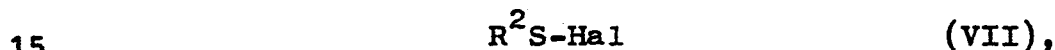
R¹ die oben angeführte Bedeutung besitzt und
M für Wasserstoff oder ein Alkalimetall steht, oder

10 (c) ein Phosphit der allgemeinen Formel



worin

R^1 , X und Y die oben angeführte Bedeutung besitzen, mit einem Sulfenylhalogenid der allgemeinen Formel



worin

R² die oben angeführte Bedeutung besitzt und
Hal Halogen bedeutet, umgesetzt wird.

Beispiele für die als Ausgangsverbindungen in
20 der Verfahrensvariante(a) geeigneten Thiophosphorylhalo-
genide der allgemeinen Formel (II) sind O-Methyl-S-n-propyl-
phosphorchloridthioat, O-Äthyl-S-n-propylphosphorchlorid-
thioat, O,S-Di-n-propylphosphorchloridthioat, O-Äthyl-
S-n-butylphosphorchloridthioat, O-Äthyl-S-isobutylphosphor-
25 chloridthioat, O-Äthyl-S-sec.butylphosphorchloridthioat,
O-Äthyl-S-methoxyäthylphosphorchloridthioat, O-Äthyl-S-
äthoxyäthylphosphorchloridthioat, O-Äthyl-S-n-propoxy-

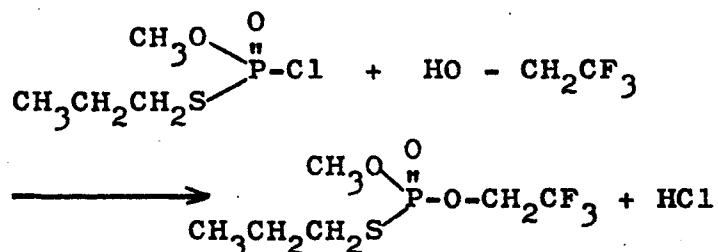
äthylphosphorchloridthioat, O-Äthyl-S-isopropoxyäthylphosphorchloridthioat und O-Äthyl-S-n-butoxyäthylphosphorchloridthioat und die entsprechenden Bromide.

Beispiele für in Verfahrensvariante (a) als

- 5 Ausgangsmaterialien geeignete Alkohole und Alkoholate der allgemeinen Formel (III) sind 2,2,2-Trifluoräthanol, 2,2,2-Trichloräthanol, 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol, 1,1,1,3,3,3-Hexachlor-2-propanol und 1-Äthoxy-2,2,2-trifluoräthanol sowie die Natrium- oder Kaliumsalze dieser
- 10 Alkohole genannt.

Wenn als Ausgangsstoffe in der Verfahrensvariante (a) O-Methyl-S-n-propylphosphorchloridthioat und 2,2,2-Trifluoräthanol eingesetzt werden, so kann der Verlauf der Reaktion durch folgendes Schema dargestellt

15 werden:

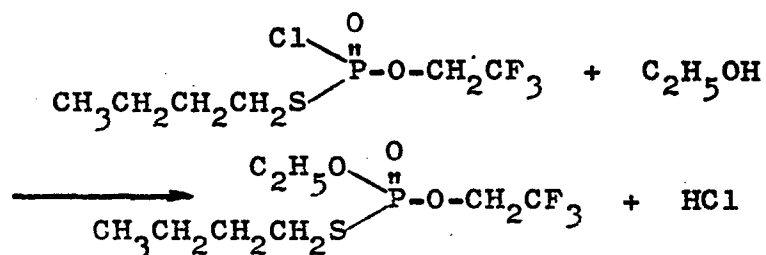


- Beispiele für geeignete Thiophosphorylhalogenide der allgemeinen Formel (IV) als Ausgangsverbindungen in der Verfahrensvariante (b) sind O-2,2,2-Trifluoräthyl-S-n-propylphosphorchloridthioat, O-2,2,2-Trichloräthyl-S-n-propylphosphorchloridthioat, O-1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propyl-S-n-propylphosphorchloridthioat, O-1,1,1,3,3,3-Hexachlor-2-propyl-S-n-propylphosphorchloridthioat, O-2,2,2-Trifluoräthyl-S-n-butylphosphorchloridthioat,
- 20
- 25 O-2,2,2-Trichloräthyl-S-n-butylphosphorchloridthioat,

O-1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propyl-S-n-butylphosphorchlorid-
thioat, O-2,2,2-Trifluoräthyl-S-isobutylphosphorchlorid-
thioat, O-2,2,2-Trichloräthyl-S-isobutylphosphorchlorid-
thioat, O-1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propyl-S-sec.butylphosphor-
5 chloridthioat, O-2,2,2-Trifluoräthyl-S-sec.butylphosphor-
chloridthioat, O-2,2,2-Trichloräthyl-S-sec.butylphosphor-
chloridthioat, O-2,2,2-Trifluoräthyl-S-2-methoxyäthyl-
phosphorchloridthioat, O-2,2,2-Trifluoräthyl-S-2-äthoxy-
äthylphosphorchloridthioat, O-2,2,2-Trichloräthyl-S-2-
10 äthoxyäthylphosphorchloridthioat, O-1,1,1,3,3,3-Hexafluor-
2-propyl-S-2-äthoxyäthylphosphorchloridthioat, O-2,2,2-Tri-
fluoräthyl-S-(2-n-propoxyäthyl)-phosphorchloridthioat,
O-2,2,2-Trifluoräthyl-S-2-isopropoxyäthylphosphorchlorid-
thioat, O-2,2,2-Trichloräthyl-S-2-isopropoxyäthylphosphor-
15 chloridthioat und O-2,2,2-Trifluoräthyl-S-(2-n-butoxy-
äthyl)-phosphorchloridthioat und die entsprechenden
Bromsalze.

Als Beispiele für in der Verfahrensvariante (b)
als Ausgangsverbindungen einsetzbare Alkohole und
20 Alkoholate der allgemeinen Formel (V) seien Methanol,
Äthanol und n-Propanol und die Natrium- oder Kaliumsalze
dieser Alkohole genannt.

Bei Verwendung von O-2,2,2-Trifluoräthyl-S-n-
butylphosphorchloridthioat und Äthanol als Ausgangsmateri-
25 alien in der Verfahrensvariante (b) kann die Umsetzung
durch folgendes Schema dargestellt werden:

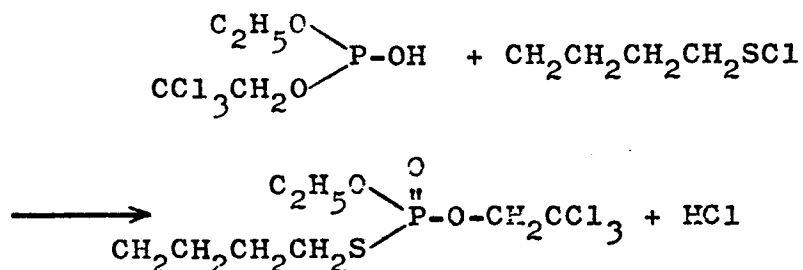


Beispiele für in der Verfahrensvariante (c) geeignete Phosphite der allgemeinen Formel (VI) sind O-Methyl-O-2,2,2-trifluoräthylphosphit, O-Methyl-O-2,2,2-Trichloräthylphosphit, O-Äthyl-O-1,1,1,3,3,3-hexafluor-
5 2-propylphosphit, O-Äthyl-O-1,1,1,3,3,3-hexachlor-2-propylphosphit, O-Äthyl-O-1-äthoxy-2,2,2-trifluoräthylphosphit, O-n-Propyl-O-2,2,2-trifluoräthylphosphit, O-Äthyl-O-2,2,2-trifluoräthylphosphit und O-Äthyl-O-2,2,2-trichloräthylphosphit.

10 Als Beispiele für in der Verfahrensvariante (c) als Ausgangsverbindungen geeignete Sulfenylhalogenide der allgemeinen Formel (VII) seien 1-Propansulfenylchlorid, 1-Butansulfenylchlorid, Isobutansulfenylchlorid, 2-Butansulfenylchlorid, Methoxyäthansulfenylchlorid, Äthoxy-
15 äthansulfenylchlorid, n-Propoxyäthansulfenylchlorid, Isopropoxyäthansulfenylchlorid und n-Butoxyäthansulfenylchlorid und die entsprechenden Bromsalze genannt.

Jedes der Sulfenylchloride oder Bromide kann leicht nach einem herkömmlichen Verfahren hergestellt
20 werden, welches darin besteht, daß das entsprechende Disulfid mit Chlor, Brom, Sulfurylchlorid oder Sulfurylbromid umgesetzt wird.

Wenn als Ausgangsstoffe in der Verfahrensvariante (c) O-Äthyl-O-2,2,2-trichloräthylphosphit und
25 1-Butansulfenylchlorid eingesetzt werden, kann die Umsetzung durch folgendes Schema dargestellt werden:



Die Umsetzung nach den Varianten (a), (b) und (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann in Gegenwart eines Säurebindemittels vorgenommen werden. Beispiele für geeignete Säurebindemittel sind die Hydroxide, Carbonate, Bicarbonate und Alkoholate der Alkalimetalle sowie tertiäre Amine wie z.B. Triäthylamin, Diäthylanilin oder Pyridin.

Das Endprodukt kann nach der Verfahrensvariante (a) oder (b) mit guter Ausbeute und hohem Reinheitsgrad auch dadurch erhalten werden, wenn man ohne Säurebindemittel arbeitet und dafür Thiophosphorylhalogenid der Formel (II) oder (IV) mit einem Alkalimetallalkoholat der Formel (III) oder (V) umsetzt.

Die erfindungsgemäßen Verfahrensvarianten (a), (b) und (c) werden vorzugsweise unter Verwendung eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels durchgeführt. Beispiele für derartige Lösungs- oder Verdünnungsmittel sind Wasser und inerte organische Lösungsmittel wie aliphatische, alicyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe (die gegebenenfalls chloriert sein können) wie z.B. Hexan, Cyclohexan, Petroläther, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylenchlorid, Trichloräthylen und Chlorbenzol; Äther wie z.B. Diäthyläther, Methyläthyläther, Diisopropyläther, Dibutyl-

äther, Propylenoxid, Dioxan und Tetrahydrofuran; Ketone wie z.B. Aceton, Methyläthylketon, Methylisopropylketon und Methylisobutylketon; Nitrile wie z.B. Acetonitril, Propionitril und Acrylnitril; Alkohole wie z.B. Methanol, Äthanol, Isopropanol, Butanole und Äthylenglycol; Ester wie z.B. Äthylacetat und Amylacetat; Säureamide wie z.B. Dimethylformamid und Dimethylacetamid; Sulfone und Sulfoxide, wie z.B. Dimethylsulfoxid und Dimethylsulfon; und organische Basen wie z.B. Pyridin.

Die Varianten (a), (b) und (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens können innerhalb eines weiten Temperaturbereichs durchgeführt werden. Im allgemeinen wird das Verfahren bei Temperaturen von -20°C bis zum Siedepunkt des Gemisches, vorzugsweise bei $0 - 100^{\circ}\text{C}$, durchgeführt. Die Umsetzung wird zweckmäßig bei Atmosphärendruck vorgenommen, sie kann jedoch auch bei erhöhtem oder vermindertem Druck durchgeführt werden.

Wie schon erwähnt, besitzen die erfindungsgemäßen Verbindungen ausgezeichnete insektizide, akarizide und nematozide Wirkung. Sie können daher zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen und solchen Schädlingen, die auf dem Hygienesektor und im Vorrats- bzw. Materialschutzesektor vorkommen, eingesetzt werden und verbinden geringe Phytotoxizität mit guter Wirkung gegenüber stechenden und beißenden Insekten und Milben.

Aus diesen Gründen können die erfindungsgemäßen Verbindungen mit gutem Erfolg als Schädlingsbekämpfungsmittel auf den Gebieten des Pflanzenschutzes, dem Hygienesektor und des Schutzes von gelagerten Produkten eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch auf dem Gebiet der Tiermedizin eingesetzt werden, da sie gegen Tierparasiten, insbesondere Ektoparasiten wie z.B. parasitische Fliegenlarven wirksam sind.

- 5 Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind gut verträglich für Pflanzen, nur geringfügig toxisch gegenüber Warmblütern und können zur Bekämpfung von arthropoden Schädlingen, insbesondere Insekten und Akariden, und nematoden Schädlingen, wie sie in Land- und Forstwirtschaft auftreten, zum Schutz von gelagerten Produkten und Materialien und auf dem Gebiet der Hygiene eingesetzt werden. Sie sind wirksam gegenüber normal empfindlichen und resistenten Gattungen und gegenüber allen oder einigen Entwicklungsphasen. Zu den vorstehend angeführten Schädlingen gehören:
- 10
- 15

- Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*; aus der Ordnung der Collembola, z.B. *Onychiuros armatus*; aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*,
20 *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis* und *Schistocerca gregaria*; aus der Ordnung der Dermaptera, z.B. *Forficula auricularia*; aus der Ordnung der Isoptera, z.B. *Reticulitermes* spp; aus der Ordnung der
25 Anoplura, z.B. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp. und *Linognathus* spp.; aus der Ordnung der Mallophaga, z.B. *Trichodectes* spp. und *Damalinae* spp.; aus der Ordnung der Thysanoptera, z.B. *Hercinothrips femoralis* und *Trips*
30 *tabaci*; aus der Ordnung der Heteroptera, z.B. *Eurygaster* spp. *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*,

- Rhodnius prolixus und Trietona spp.; aus der Ordnung der Homoptera, z.B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Doralis fabae, Doralis pomi,
- 5 Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humili, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephrotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae,
- 10 Pseudococcus spp. und Psylla spp.; aus der Ordnung der Lepidoptera, z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatomia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix
- 15 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
- 20 nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima und Tortrix viridana; aus der Ordnung der Coleoptera, z.B. Anobium punctatum, Rhizophorthera dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides
- 25 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
- 30 sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psyllioides, Tribolium spp.,



- Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp.,
 Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis und
 Costelytra zealandica; aus der Ordnung der Hymenoptera,
 z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium
 5 pharaonis und 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.,
 10 Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp.,
 Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia
 hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae und Tipula
 paludosa; aus der Ordnung der Siphonaptera, z.B.
 Xenopsylla cheopis und Ceratophyllus spp.; aus der
 15 Ordnung der Acarina, z.B. Acarus siro, Argas spp.,
 Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis,
 Phyllocoptura oleivora, Boophilus spp.; Rhipicephalus spp.,
 Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp.,
 Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia
 20 praetiosa, Panonychus spp. und Tetranychus spp..

- Zu den Pflanzenparasiten unter den Nematoden
 gehören Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus
 dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp.,
 Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp.,
 25 Xiphinema spp. und Trichodorus spp..

- Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulie-
 rungen wie z.B. Lösungen, Emulsionen, benetzbare Pulver,
 Suspensionen, Pulver, Stäube, Schäume, Pasten, lösliche
 Pulver, Granulate, Aerosole, Suspensions-Emulsions-Kon-
 30 zentrate, Samenbehandlungspulver, natürliche und syntheti-
 sche, mit Wirkstoff imprägnierte Materialien, sehr feine

Kapseln in polymeren Substanzen, Samenbeschichtungskompositionen und für die Verwendung in Verräucherungsausrüstungen bestimmte Formulierungen wie z.B. Verräucherungspatronen, -kanister und -schlangen sowie in ULV-Kaltnebel und Warmnebelformulierungen übergeführt werden.

Die Formulierungen können nach bekannten Verfahren, d.h. z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, d.h. flüssigen oder verflüssigten, gasförmigen oder festen Verdünnungs- oder Trägermitteln, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, d.h. Emulgatoren und/oder Dispergiermitteln und/oder Schaumbildnern hergestellt werden. Wenn als Streckmittel Wasser eingesetzt wird, können organische Lösungsmittel z.B. auch als Hilfslösungsmittel eingesetzt werden.

Als flüssige Verdünnungs- oder Trägermittel, insbesondere als Lösungsmittel, sind vor allem aromatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte aromatische oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzole, Chloräthylene oder Methylenchlorid, aliphatische oder alicyclische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Cyclohexan oder Paraffine wie z.B. Erdölfraktionen, Alkohole wie z.B. Butanol oder Glycol und ihre Äther und Ester, Ketone wie z.B. Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon oder stark polare Lösungsmittel wie z.B. Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid sowie Wasser geeignet.

Unter verflüssigten, gasförmigen Verdünnungs- oder Trägermitteln sind Flüssigkeiten zu verstehen, die bei normalen Temperaturen und bei normalem Druck gasförmig sind, wie z.B. Treibmittel für Aerosole, wie halogenierte Kohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid.

Als feste Trägermittel sind vermahlene natürliche Mineralien wie z.B. Kaoline, Tone, Talk, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Kieselgur und vermahlene synthetische Mineralien wie z.B. hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate geeignet. Als feste Trägermittel für Granulate können zerkleinerte und gebrochene natürliche Gesteine wie z.B. Kalzit, Marmor, Bimsstein, Sepiolit und Dolomit, synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen und die Granulate organischer Materialien wie z.B. Sägemehl bzw. Sägespäne, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel verwendet werden.

Als Emulgatoren und/oder Schaumbildner können nichtionische oder anionische Emulgatoren wie z.B. Polyoxyäthylenfettsäureester, Polyoxyäthylenfettalkoholäther, wie z.B. Alkylarylpolyglycoläther, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Albuminhydrolyseprodukte eingesetzt werden. Geeignete Dispergiermittel sind z.B. Ligninsulfitablaugen und Methylzellulose.

In den Formulierungen können Kleber wie z.B. Carboxymethylzellulose und natürliche und synthetische Polymere in Form von Pulvern, Granulaten oder Latices wie z.B. Gummi arabicum, Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat verwendet werden.

Es können Färbemittel wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid und Preußischblau und organische Farbstoffe wie z.B. Alizarinfarbstoffe, Azofarbstoffe oder Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie z.B. die Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in den

Formulierungen vermischt mit anderen Wirkstoffen wie z.B. Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Herbiziden, Abschreckungsmittel für Vögel, Wachstumsregulatoren, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln
5 verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 - 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 - 90 Gew.-%, Wirkstoff.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in Form von handelsüblichen Formulierungen oder aus diesen Formulierungen hergestellten Präparaten eingesetzt werden.
10

Der Wirkstoffgehalt der handelsüblichen Formulierungen kann innerhalb eines weiten Bereiches variieren. Die Wirkstoffkonzentration in den eingesetzten Formulierungen kann 0,0001 - 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 -
15 10 Gew.-% Wirkstoff betragen.

Die Wirkstoffe können nachherkömmlichen, für die betreffende Verwendungsform geeigneten Verfahren verwendet werden.

Im allgemeinen werden 0,03 - 10 kg, vorzugsweise
20 0,3 - 6 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche eingesetzt.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine insektizide, akarizide oder nematozide Komposition, die als Wirkstoff eine erfindungsgemäße Verbindung vermischt und einem festen oder verflüssigten, gasförmigen Verdünnungs- oder Trägermittel oder vermischt mit einem
25 ein oberflächenaktives Mittel enthaltenden flüssigen Verdünnungs- oder Trägermittel enthält.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur

Bekämpfung von Insekten, Akariden oder Nematoden, welches darin besteht, daß auf die Insekten, Akariden oder Nematoden oder auf deren Lebensraum eine erfindungsgemäße Verbindung allein oder in Form einer Komposition, die
5 als Wirkstoff eine erfindungsgemäße Verbindung vermischt mit einem Verdünnungs- oder Trägermittel enthält, aufgebracht wird.

Durch Anwendung der erfindungsgemäßen Mittel werden Ernten an Ackerbauprodukten erhalten, die vor
10 Schäden durch Insekten, Akariden oder Nematoden dadurch geschützt sind, daß sie in Gebieten gezogen werden, auf welche unmittelbar vor und/oder während des Wachstums der Pflanzen eine erfindungsgemäße Verbindung allein oder
15 vermischt mit einem Verdünnungs- oder Trägermittel aufgebracht wird.

Die üblichen Verfahren zur Erzielung einer Ernte an Ackerbauprodukten können durch die vorliegende Erfindung verbessert werden.

In den nachstehenden Beispielen werden verschiedene
20 erfindungsgemäße Schädlingsbekämpfungskompositionen beschrieben. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind jeweils mit der Zahl des entsprechenden Herstellungsbeispiels bezeichnet.
Teile bedeuten Gewichtsteile.

25 Beispiel (i) (Benetzbares Pulver)

15 Teile der Verbindung Nr. 1, 80 Teile eines Gemisches (1 : 5) aus Kieselgur und Kaolin und 5 Teile eines Emulgators (eines Polyoxyäthylenalkylphenyläthers) werden pulverisiert und zu einem benetzbaren Pulver ver-



mischt, das vor dem Aufsprühen mit Wasser auf eine Konzentration von 0,05 % verdünnt werden kann.

Beispiel (ii) (Emulgierbares Konzentrat)

5 30 Teile der Verbindung Nr. 4, 30 Teile Xylol, 30 Teile Methylnaphthalin und 10 Teile eines Polyoxyäthylen-alkylphenyläthers werden unter Rühren in ein emulgierbares Konzentrat übergeführt, das vor dem Aufsprühen mit Wasser auf eine Konzentration von 0,05 % verdünnt werden kann.

Beispiel (iii) (Staub)

10 2 Teile der Verbindung Nr. 7 und 98 Teile eines Gemisches (1 : 3) aus Talk und Ton werden pulverisiert und zu einem Staub vermischt, der verstreut werden kann.

Beispiel (iv) (Staub)

15 1,5 Teile der Verbindung Nr. 10, 0,5 Teile Isopropylhydrogenphosphat und 98 Teile eines Gemisches (1 : 3) aus Talk und Ton werden pulverisiert und zu einem Staub vermischt.

Beispiel (v) (Granulat)

20 10 Teile der Verbindung Nr. 15, 10 Teile Bentonit, 78 Teile eines Gemisches (1 : 3) aus Talk und Ton und 2 Teile Ligninsulfonat werden vermischt und mit 25 Teilen Wasser versetzt. Das Gemisch wird innig vermengt und darauf mittels Extrusionsgranulator zu einem Granulat von 350 - 700 μ verarbeitet, das bei 40 - 50°C getrocknet wird.

25

Beispiel (vi) (Granulat)

95 Teile Tonpulver mit einer Korngrößenverteilung von 0,2 - 2 mm werden in einen Drehmischer eingebracht und während des Drehens gleichmäßig mit einer Lösung aus

5 Teilen der Verbindung Nr. 16 in einem organischen Lösungsmittel besprüht und durch Trocknen bei 40 - 50°C in ein Granulat übergeführt.

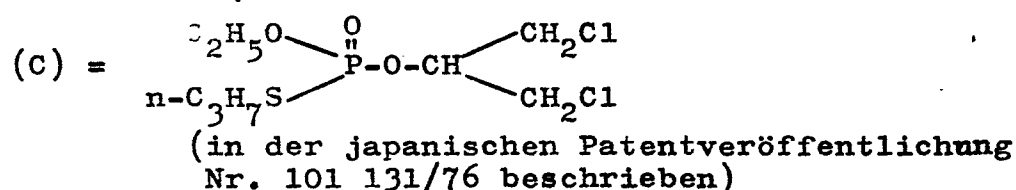
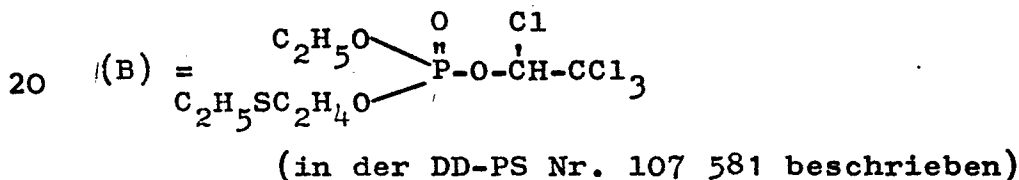
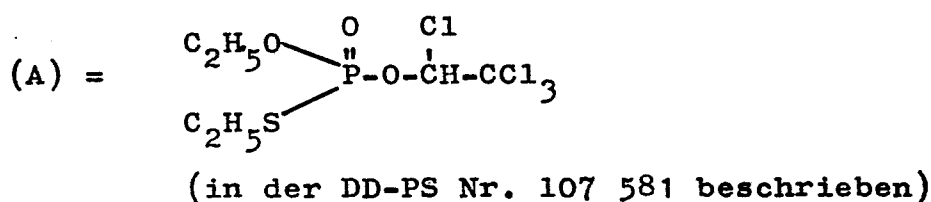
Beispiel (vii) (öliges Präparat)

- 5 0,5 Teile der Verbindung Nr. 20, 20 Teile einer hochsiedenden, aromatischen Verbindung und 79,5 Teile Kerosin werden unter Rühren in ein öliges Präparat übergeführt.

- 10 Die insektizide, akarizide und nematozide Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen ist aus den nachstehenden Biotestbeispielen ersichtlich.

- 15 In diesen Beispielen sind die erfindungsgemäßen Verbindungen jeweils mit der (in Klammer angeführten) Zahl des entsprechenden Herstellungsbeispiels bezeichnet, das später in der Beschreibung angeführt wird.

Die bekannten Vergleichsverbindungen sind wie folgt identifiziert:



Beispiel A

Test auf Wirkung gegenüber Larven der *Spodoptera litura*:

Lösungsmittel: Xylol 3 Gew.-Teile

Emulgator: Polyoxyäthylenalkylphenyläther 1 Gew.-Teil

- 5 Um den Wirkstoff in ein geeignetes Präparat überzuführen, wurde 1 Gew.-Teil Wirkstoff mit der oben angeführten Menge des die oben angeführte Menge an Emulgator enthaltenden Lösungsmittels vermischt und das Gemisch wurde mit Wasser auf eine vorgegebene Konzentration verdünnt.
- 10 Süßkartoffelblätter wurden in eine wässrige, eine vorgegebene Menge an Wirkstoff enthaltende Formulierung eingetaucht.
- Die Blätter werden an der Luft getrocknet und dann in eine Petrischale von 9 cm Durchmesser eingelegt.
- 15 Darauf werden 10 Larven der *Spodoptera litura* im dritten Entwicklungsstadium in die Petrischale eingesetzt. Die Schale wird in einer Klimakammer bei 28°C gehalten, nach Ablauf von 24 Stunden wird die Anzahl der toten Larven festgestellt und die Abtötungsrate berechnet. Die Ergebnisse sind aus Tabelle A ersichtlich.
- 20

Tabelle A

Verbindung	Abtötungsrate in % bei einer Wirkstoffkonzentration in Tpm von		
	1000	300	100
(1)	100	100	
(2)	100	100	
(4)	100	100	100
(21)	100	100	
(A)	0		
(B)	0		
(C)	0		

Beispiel B

Test auf Wirkung gegenüber *Callosobruchus chinensis*.

Ein Filterpapier wird in eine Petrischale von 9 cm Durchmesser eingebreitet. Dann wird in die Schale 1 ml einer wässerigen Formulierung, die nach Beispiel A hergestellt wurde und eine vorgegebene Wirkstoffkonzentration aufweist, eingebracht. 20 Exemplare des *Callosobruchus chinensis* werden in die Petrischale gelegt und die Schale wird 24 Stunden in einer Klimakammer bei 28°C gehalten. Nach Ablauf dieses Zeitraums wird die Abtötungsrate festgestellt.

Die Ergebnisse sind aus Tabelle B ersichtlich.

Tabelle B

Verbindung	Abtötungsrate in % bei einer Wirkstoffkonzentration in Tpm von		
	1000	100	10
(1)	100	100	100
(2)	100	100	100
(3)	100	100	100
(4)	100	100	
(5)	100	100	100
(6)	100	100	100
(7)	100	100	100
(8)	100	100	
(9)	100	100	
(10)	100	100	
(11)	100	100	100
(12)	100	100	100
(13)	100	100	100
(14)	100	100	100
(15)	100	100	

Tabelle B (Fortsetzung)

Verbindung	Abtötungsrate in % bei einer Wirkstoffkonzentration in TpM von		
	1000	100	10
(16)	100	100	100
(17)	100	100	
(18)	100	100	100
(19)	100	100	100
(20)	100	100	100
(21)	100	100	
(22)	100	100	100
(A)	100	0	0
(B)	100	0	0
(C)	100	0	0

Beispiel C

Test auf Wirkung auf den gegenüber Organophosphorpräparaten resistenten *Nephotettix cincticeps*.

- Reispflanzen von etwa 10 cm Höhe werden in Töpfe mit einem Durchmesser von 12 cm eingepflanzt. Auf die Reispflanzen wird ein wässriges Präparat, welches eine vorgegebene Wirkstoffkonzentration in der nach Beispiel A hergestellten Formulierung enthält, in Mengen von 10 ml pro Topf aufgebracht. Nach Trocknen des aufgetragenen Präparates werden über die Töpfe Maschendrahtkäfige von jeweils 7 cm Durchmesser und 14 cm Höhe gestülpt, in jeden Käfig werden 30 weibliche Imagines des gegenüber Organophosphorpräparaten resistenten *Nephotettix cincticeps* eingesetzt. Die Töpfe werden dann in eine Klimakammer eingebracht. Nach 24 Stunden wurde die Anzahl der toten Insekten festgestellt und die Abtötungsrate berechnet. Die Ergebnisse sind aus Tabelle C ersichtlich.

Tabelle C

Verbindung	Abtötungsrate in % bei einer Wirkstoff- konzentration in Tpm von		
	1000	100	10
(1)	100	100	
(2)	100	100	
(3)	100	100	
(4)	100	100	
(5)	100	100	100
(6)	100	100	100
(7)	100	100	
(8)	100	100	
(10)	100	100	
(11)	100	100	
(12)	100	100	100
(13)	100	100	100
(14)	100	100	
(15)	100	100	
(16)	100	100	
(17)	100	100	
(18)	100	100	100
(19)	100	100	
(20)	100	100	
(21)	100	100	
(22)	100	100	
(A)	0		
(B)	0		
(C)	0		

Beispiel D

Test auf Wirkung gegenüber der Stubenfliege (*Musca domestica*)

In eine Petrischale von 9 cm Durchmesser wurde ein Filterpapier eingelegt und mit 1 ml eines wässrigen

Präparates, das nach Beispiel A hergestellt wurde eine vorgegebene Wirkstoffkonzentration aufweist, durchtränkt. Dann wurden 10 weibliche Imagines der gegenüber Organophosphorpräparaten resistenten *Musca domestica* in die

5 Schale eingebracht. Die Schale wurde 24 Stunden lang in einer Klimakammer bei 28°C gehalten, nach Ablauf dieses Zeitraums wurde die Anzahl der toten Fliegen festgestellt und die Abtötungsrate berechnet. Die Ergebnisse sind aus Tabelle D ersichtlich.

Tabelle D

Verbindung	Abtötungsrate in % bei einer Wirkstoffkonzentration in Tpm von	
	1000	100
(1)	100	100
(2)	100	100
(3)	100	100
(5)	100	100
(6)	100	100
(9)	100	100
(12)	100	100
(13)	100	100
(14)	100	100
(16)	100	100
(18)	100	100
(20)	100	100
(A)	0	
(B)	0	
(C)	0	

Beispiel E

Test auf Wirkung gegenüber *Tetranychus telarius*
(Sprühtest)

Nit 127

- 50 - 100 Imagines des *Tetranychus telarius* wurden auf die Blätter von Feuerbohnenpflanzen im Zweiblattstadium gesetzt, die in Töpfen von jeweils 9 cm Durchmesser gezogen worden waren. Zwei Tage nach der Beimpfung wurde
- 5 ein wässriges Präparat, das nach Beispiel A hergestellt worden war und eine vorgegebene Wirkstoffkonzentration aufwies, in Mengen von 20 ml pro Topf über die Blätter versprüht. Darauf wurden die Töpfe 10 Tage lang in einem Treibhaus gehalten. Nach Ablauf dieses Zeitraums wurde die
- 10 Bekämpfungswirkung nach folgender Skala bewertet:
- 3 = 0 % überlebende Schädlinge
 2 = mehr als 0 %, aber weniger als 5 % überlebende Schädlinge
 1 = 5 - 50 % überlebende Schädlinge
 0 = mehr als 50 % überlebende Schädlinge

- 15 Die Ergebnisse sind aus Tabelle E ersichtlich.

Tabelle E

Verbindung	Bekämpfungswirkung bei einer Wirkstoffkonzentration in Tpm von		
	1000	300	100
(4)	3	3	3
(13)	3	3	3
(15)	3	3	3
(17)	3	3	
(19)	3	3	3
(20)	3	3	3
(21)	3	3	
(22)	3	3	
(A)	0		
(B)	0		
(C)	0		

Beispiel F

Test auf Wirkung gegenüber *Tetranychus telarius*
(Berieselungstest)

- 50-100 Imagines des *Tetranychus telarius* wurden
5 auf die Blätter von Feuerbohnenpflanzen im Zweiblattstadium
gesetzt, die in Töpfen von jeweils 9 cm Durchmesser gezogen
worden waren. Nach zwei Tagen wurde ein wässriges Präparat,
das nach Beispiel A hergestellt worden war und eine vorge-
gebene Wirkstoffkonzentration aufwies, auf die Wurzeln
10 der Feuerbohnenpflanzen in Mengen von 20 ml pro Topf
aufgebracht. Die Töpfe wurden dann 10 Tage lang in einem
Treibhaus gehalten, nach Ablauf dieses Zeitraums wurde die
Bekämpfungswirkung nach folgender Skala bewertet:

- 3 = 0 % überlebende Schädlinge
15 2 = mehr als 0 %, aber weniger als 5 % überlebende Schädlinge
1 = 5 bis 50 % überlebende Schädlinge
0 = mehr als 50 % überlebende Schädlinge

Die Ergebnisse sind aus der nachstehenden Tabelle
ersichtlich.

Tabelle F

Verbindung	Bekämpfungswirkung bei einer Wirk- stoffkonzentration in Tpm von		
	1000	300	100
(5)	3	3	-
(16)	3	3	3
(A)	0		
(B)	0		
(C)	0		

Beispiel G

Test auf Wirkung gegenüber *Blatella germanica*.

Ein Filterpapier wurde in eine Petrischale mit einem Durchmesser von 9 cm eingelegt und mit 1 ml eines wässerigen Präparates, das nach Beispiel A hergestellt worden war und eine vorgegebene Wirkstoffkonzentration aufwies, durchtränkt. 10 Imagines der *Blatella germanica* wurden in die Schale eingebracht, diese wurde 24 Stunden lang in einer Klimakammer bei 28°C gehalten, nach Ablauf dieses Zeitraums wurde die Anzahl der toten Insekten festgestellt und die Abtötungsrate berechnet. Die Ergebnisse sind aus Tabelle G ersichtlich.

Tabelle G

Verbindung	Abtötungsrate in % bei einer Wirkstoffkonzentration in Tpm von	
	1000	100
(1)	100	100
(2)	100	100
(3)	100	100
(5)	100	100
(6)	100	100
(12)	100	100
(13)	100	100
(14)	100	100
(15)	100	100
(16)	100	100
(17)	100	100
(18)	100	100
(19)	100	100
(20)	100	100
(21)	100	100
(22)	100	100
(A)	0	
(B)	0	
(C)	0	

Beispiel H

Test auf Wirkung gegenüber Larven des *Culex tritaeniorhynchus*

In eine hochwandige Petrischale mit einem Durchmesser von 9 cm wurden 100 ml eines wässrigen Präparates, das nach Beispiel A hergestellt worden war und eine vorgegebene Wirkstoffkonzentration aufwies, eingebracht. Dann wurden 25 Larven des *Culex tritaeniorhynchus* im vierten Entwicklungsstadium in der Schale freigelassen und diese wurde 24 Stunden lang bei 28°C in einer Klimakammer gehalten. Nach Ablauf dieses Zeitraums wurde die Anzahl der toten Insekten festgestellt und die Abtötungsrate berechnet.

Die Ergebnisse sind aus Tabelle H ersichtlich.

15

Tabelle H

Verbindung	Abtötungsrate in % bei einer Wirkstoffkonzentration in Tpm von	
	1	0,1
(13)	100	100
(14)	100	100
(21)	100	100
(A)	0	
(B)	0	
(C)	0	

25 Beispiel J

Test auf Wirkung gegenüber *Meloidogyne incognita acrita*

Ein Wirkstoffpräparat wurde durch Pulverisieren und Mischen von 2 Gew.-Teilen Wirkstoff und 98 Teilen Talk hergestellt.

30

Das wie vorstehend beschrieben hergestellte Wirk-

stoffpräparat wurde in Erdreich, das mit Meloidogyne incognita acrita beimpft worden war, in solchen Mengen eingebracht, daß sich Konzentrationen von 50 bzw. 25 bzw. 10 bzw. 5 Tpm ergaben. Erdreich und Wirkstoff wurden unter
 5 Rühren gleichmäßig vermischt und dann in Töpfe mit einem Flächenausmaß von jeweils 0,0002 a eingebracht. In das so behandelte Erdreich wurden etwa 20 Samen der Tomatenvarietät Kurihara pro Topf eingesät. Die Tomatensamen wurden in einem Treibhaus gezogen. Nach vier Wochen wurden
 10 die Pflanzen aus dem Erdreich gezogen, ohne die Wurzeln zu beschädigen, der Befallsgrad an 10 ausgewählten Wurzeln wurde nach folgender Skala bewertet, um einen Wurzelknotenindex zu bestimmen:

Befallsgrad:

- 15 0 = keine Wurzelknotenbildung (perfekte Bekämpfung)
 1 = leichte Wurzelknotenbildung
 3 = starke Wurzelknotenbildung
 4 = sehr starke Wurzelknotenbildung (entsprechend der unbehandelten Kontrolle)

20 Wurzelknotenindex:
$$\frac{\sum (\text{Skalabewertung} \times \text{Anzahl d. Wurzeln})}{(\text{Gesamtzahl der geprüften Wurzeln}) \times 4} \times 100$$

Aus diesem Index wurde folgende Bekämpfungswirkung errechnet:

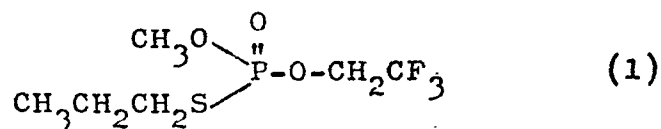
25 Bekämpfungswirkung =
$$\frac{\left(\begin{array}{l} \text{Wurzelknotenindex der unbehandelten} \\ \text{Kontrollfläche minus WK der behan-} \\ \text{delten Fläche} \end{array} \right)}{\left(\begin{array}{l} \text{Wurzelknotenindex der unbehandelten} \\ \text{Kontrollfläche} \end{array} \right)} \times 100$$

ine Bekämpfungswirkung von 100 % bedeutet
 30 perfekte Bekämpfung. Die Ergebnisse sind aus Tabelle J ersichtlich.

Tabelle J

Verbindung	Bekämpfungswirkung in % bei einer Wirkstoffkonzentration in Tpm von			
	50	25	10	5
(1)	100	100	100	
(2)	100	100	100	
(3)	100	100	100	
(4)	100	100		
(5)	100	100	100	
(6)	100	100		
(7)	100	100	100	100
(8)	100	100	100	
(9)	100	100		
(10)	100	100	100	
(11)	100	100	100	
(12)	100	100	100	100
(13)	100	100	100	100
(14)	100	100	100	100
(15)	100	100		
(16)	100	100	100	100
(17)	100	100	100	100
(18)	100	100	100	
(19)	100	100		
(20)	100	100	100	
(21)	100	100	100	
(22)	100	100		
(A)	0			
(B)	0			
(C)	0			

Die nachstehenden Herstellungsbeispiele werden zur näheren Erläuterung des Verfahrens zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen angeführt.

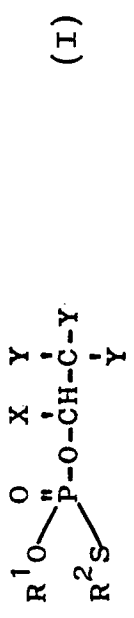
Beispiel 1

- 11 g Tritäthylamin wurden einer Mischung aus 19g O-Methyl-S-n-propylphosphorchloridthioat, 10 g 2,2,2-Trifluoräthanol und 100 ml Toluol bei 0 - 10°C zuge-
 5 tropft. Die Temperatur wurde allmählich auf 50 - 55°C erhöht und das Gemisch wurde bei dieser Temperatur 2 Stunden gerührt.

- Darauf wurde das Reaktionsgemisch abkühlen
 10 gelassen, mit 1 %-iger Salzsäure, einer 2 %-igen, wässrigen Kaliumhydroxidlösung und Wasser gewaschen und über wasser-
 freiem Natriumsulfat getrocknet. Das Toluol wurde abge-
 dampft und der Rückstand bei vermindertem Druck destilliert. Man erhält 20,2 g O-Methyl-S-n-propyl-O-2,2,2-trifluoräthyl-
 15 phosphorthiolat (Kp. 78-80°C/0,9 mm Hg; $n_D^{20} = 1,4090$).

Die Verbindungen in der nachstehenden Tabelle wurden analog dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren hergestellt.

Tabelle 1

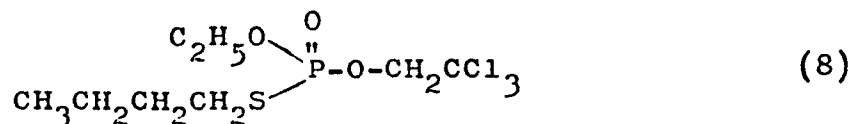


Bei- spiel	R ¹	R ²	X	Y	Physikalische Kenndaten
2	CH ₃ -	n-C ₃ H ₇ -	H	Cl	Kp 125-128°C/0,5 mm Hg; n _D ²⁰ 1,4997
3	C ₂ H ₅ -	n-C ₃ H ₇ -	CF ₃	F	n _D ²⁰ 1,3898
4	C ₂ H ₅ -	n-C ₃ H ₇ -	CCl ₃ -	Cl	n _D ²⁰ 1,5194
5	C ₂ H ₅ -	n-C ₃ H ₇ -	-OC ₂ H ₅	F	Kp 90-92°C/0,8 mm Hg
6	n-C ₃ H ₇ -	n-C ₃ H ₇ -	H	F	Kp 80-83°C/0,5 mm Hg; n _D ²⁰ 1,4155
7	C ₂ H ₅ -	n-C ₄ H ₉ -	H	F	Kp 77-80°C/0,2 mm Hg; n _D ²⁰ 1,4142
8	C ₂ H ₅ -	n-C ₄ H ₉ -	H	Cl	Kp 134-136°C/0,6 mm Hg; n _D ²⁰ 1,4885
9	C ₂ H ₅ -	n-C ₄ H ₉ -	CF ₃ -	F	Kp 80-82°C/0,2 mm Hg; n _D ²⁰ 1,4040
10	C ₂ H ₅ -	iso-C ₄ H ₉ -	H	Cl	n _D ²⁰ 1,4852
11	C ₂ H ₅ -	iso-C ₄ H ₉ -	H	F	n _D ²⁰ 1,4165
12	C ₂ H ₅ -	sec.-C ₄ H ₉ -	H	F	Kp 81-83°C/0,5 mm Hg; n _D ²⁰ 1,4200
13	C ₂ H ₅ -	sec.-C ₄ H ₉ -	H	Cl	Kp 122-124°C/0,2 mm Hg; n _D ²⁰ 1,4895

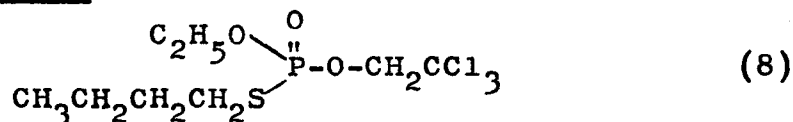
- 31 -

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bei- spiel	R ¹	R ²	X	Y	Physikalische Konstanten
14	C ₂ H ₅ -	sec.-C ₄ H ₉ -	CF ₃	F	Kp 74-76°C/0,6 mm Hg; n _D ²⁰ 1,3965
15	C ₂ H ₅ -	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ -	H	F	Kp 86-91°C/0,4 mm Hg; n _D ²⁰ 1,4227
16	C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ -	H	F	Kp 90-91°C/0,2 mm Hg; n _D ²⁰ 1,4203
17	C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ -	H	Cl	Kp 143-145°C/1,0 mm Hg; n _D ²⁰ 1,4901
18	C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ -	CF ₃ -	F	Kp 79-81°C/0,4 mm Hg; n _D ²⁰ 1,3975
19	C ₂ H ₅ -	n-C ₃ H ₇ OCH ₂ CH ₂ -	H	F	Kp 98-102°C/0,3 mm Hg; n _D ²⁰ 1,4260
20	C ₂ H ₅ -	iso-C ₃ H ₇ OCH ₂ CH ₂ -	H	F	Kp 94-98°C/0,2 mm Hg; n _D ²⁰ 1,4269
21	C ₂ H ₅ -	iso-C ₃ H ₇ OCH ₂ CH ₂ -	H	Cl	Kp 127-132°C/0,2 mm Hg; n _D ²⁰ 1,4843
22	C ₂ H ₅ -	n-C ₄ H ₉ OCH ₂ CH ₂ -	H	F	Kp 109-112°C/0,4 mm Hg; n _D ²⁰ 1,4261

Beispiel 8-B

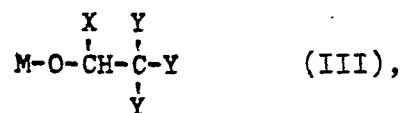
- S-n-Butylphosphordichloridthioat (20,7 g) wurde in 150 ml Toluol gelöst, die Lösung wurde auf -50°C
- 5 gekühlt. Dann wurden 14,9 g 2,2,2-Trichloräthanol und darauf unter Rühren 11 g Triäthylamin bei -5 - 0°C zugegeben. Das Gemisch wurde über Nacht stehen gelassen und das Triäthylamin-Hydrochlorid abfiltriert. Dann wurde dem Filtrat ein Gemisch aus 5 g Äthanol und 11 g Triäthylamin
- 10 bei 0 - 5°C zugetropft. Nach beendetem Zutropfen wurde die Temperatur allmählich auf 60°C erhöht und das Gemisch bei dieser Temperatur 4 Stunden lang gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit einer 1 %-igen, wässrigen Salzsäurelösung, mit einer 2 %-igen, wässrigen
- 15 Kaliumhydroxidlösung und Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Toluol wurde abgedampft und der Rückstand bei vermindertem Druck abdestilliert. Man erhält 16,8 g O-Äthyl-S-n-butyl-
- 20 O-2,2,2-trichloräthylphosphorthioat.
 (Kp = 134-136°C/0,6 mm Hg; $n_D^{20} = 1,4885$).

Beispiel 8-C

- 1,78 g n-Butyldisulfid wurden in 10 ml Toluol
- 25 gelöst und mit 1,35 g bei -5°C zugetropftem Sulfurylchlorid versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde das Gemisch 30 min. bei Raumtemperatur gerührt und dann auf -5°C gekühlt. Dann wurden 4,83 g O-Äthyl-O-(2,2,2-trichloräthyl)-phosphit

- zugetropft. Nach beendetem Zutropfen wurde das Gemisch 30 min. bei Raumtemperatur gerührt, mit Eiswasser, einer 5 %-igen, wässrigen Kaliumhydroxidlösung und mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet.
- 5 Das Toluol wurde abgedampft und der Rückstand bei vermindertem Druck destilliert. Man erhielt 5,6 g O-Äthyl-S-n-butyl-O-2,2,2-trichloräthylphosphorthioat als Endprodukt. (Kp $134-136^{\circ}\text{C}/0,6\text{ mm Hg}$; n_D^{20} : 1,4885).

- 36 -

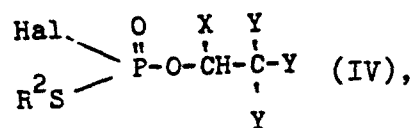


worin

X und Y die oben angeführte Bedeutung besitzen und

M Wasserstoff oder ein Alkalimetall bedeutet, oder

- 5 b) ein Thiophosphorylhalogenid der allgemeinen Formel



worin

R², X und Y die oben angeführte Bedeutung besitzen und

Hal Halogen bedeutet, mit einem Alkohol oder
Alkoholat der allgemeinen Formel

10

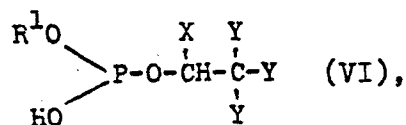


worin

R¹ die oben angeführte Bedeutung besitzt und

M für Wasserstoff oder ein Alkalimetall steht, oder

- 15 c) ein Phosphit der allgemeinen Formel



worin

R^1 , X und Y die oben angeführte Bedeutung besitzen, mit einem Sulfenylhalogenid der allgemeinen Formel

5

R^2S-Hal (VII),

worin

R^2 die oben angeführte Bedeutung besitzt und Hal Halogen bedeutet, umgesetzt wird.

3. Insektizide, akarizide und nematozide Mittel gekennzeichnet durch einen Gehalt an Verbindungen gemäß Anspruch 1.
4. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten, Milben und Nematoden, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen gemäß Anspruch 1 auf die genannten Schädlinge bzw. deren Lebensraum einwirken läßt.
5. Verwendung von Verbindungen gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Isekten, Milben und Nematoden.
6. Verfahren zur Herstellung von insektiziden, akariziden und nematoziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln mischt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0000528

Nummer der Anmeldung

EP 78 10 0412

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
P	FR - A - 2 359 846 (NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO) * Ansprüche *	1-6	C 07 F 9/165 A 01 N 9/36
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 07 F 9/165
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
☒	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	03-10-1978	MARANDON	