CH 638 223 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 07 F 9/24
C 07 F 9/36
C 07 F 9/44
A 01 N 57/26

ETH-BIBLIOTHEK ZÜRICH

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENTSCHRIFT** A5

(11) **638 223**

(21) Gesuchsnummer: 1242/78

(22) Anmeldungsdatum: 03.02.1978

(30) Priorität(en): 04.02.1977 US 765807

(24) Patent erteilt: 15.09.1983

(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.09.1983

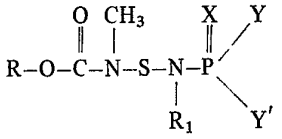
(73) Inhaber:
The Upjohn Company, Kalamazoo/MI (US)

(72) Erfinder:
Stephen James Nelson, Kalamazoo/MI (US)

(74) Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

(54) N-((Phosphinyl)amino)thio-methylcarbamate bzw. N-((Phosphinothioyl)amino)thio-methylcarbamate, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung in Pestiziden.

(57) Neue N-[(Phosphinyl)amino]thio-methylcarbamate bzw. N-[(Phosphinothioyl)amino]thio-methylcarbamate weisen die folgende Formel



(I)

worin die Substituenten in Anspruch 1 definiert sind, auf.

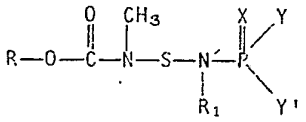
Ein pestizides Mittel enthält als Wirkstoffkomponente mindestens eine neue Verbindung der Formel I.

Beim Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I setzt man ein entsprechendes Methylcarbamat mit einem N-(Halogenthio)-phosphinsäureamid um.

Beim Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, insbesondere von Insekten, werden die Schädlinge mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I behandelt.

PATENTANSPRÜCHE

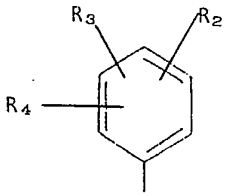
1. N-[(Phosphinyl)amino]thio-methylcarbamate und N-[(Phosphinothioyl)amino]thio-methylcarbamate der folgenden Formel



worin

R eine der folgenden Gruppierungen ist:

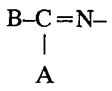
a) eine Gruppe der Formel



in welcher

R_2, R_3 und R_4 miteinander gleich oder voneinander verschieden sind und Wasserstoffatome, Alkylgruppen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Halogenatome, Alkoxygruppen mit 1–5 Kohlenstoffatomen Alkylthiogruppen mit 1–5 Kohlenstoffatomen, Dialkylaminogruppen, in welchen jeder Alkylrest 1 bis 3 Kohlenstoffatome aufweist, und die Alkylreste miteinander gleich oder voneinander verschieden sind, oder Gruppen der Formel $-N=CHN(CH_3)_2$ bedeuten;

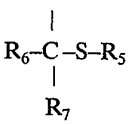
b) eine Gruppierung der Formel



in welcher

A und B miteinander gleich oder voneinander verschieden sind und Alkylgruppen mit 1–5 Kohlenstoffatomen, Alkylthiogruppen mit 1–5 Kohlenstoffatomen, monocyanosubstituierte Alkylthiogruppen mit 1–5 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Phenylthiogruppen, in welchen der Phenylrest entweder unsubstituiert oder 1 bis 3 Substituenten trägt, die miteinander gleich oder voneinander verschieden sind und Halogenatom oder Alkylgruppen mit 1–4 Kohlenstoffatomen bedeuten, oder A und B Cyanogruppen oder Alkoxygruppen mit 1–5 Kohlenstoffatomen sind, oder

A und B Phenylrest oder Wasserstoffatome darstellen, unter der Voraussetzung dass dann, wenn A ein Wasserstoffatom ist, B eine Gruppierung der Formel



darstellt, in welcher

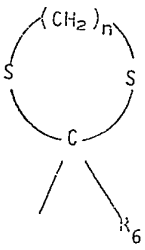
R_5 ein Alkylrest mit 1–3 Kohlenstoffatomen oder ein Phenylrest ist,

R_6 ein Alkylrest mit 1–3 Kohlenstoffatomen ist und

R_7 für einen Alkylrest mit 1–3 Kohlenstoffatomen oder eine Gruppierung der Formel-SR_8 steht, in welcher R_8 ein Alkylrest ist und darin die Alkylgruppe die gleiche Bedeutung aufweist wie R_5, oder

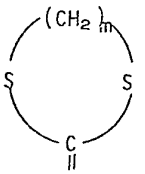
R_5 und R_8 zusammen mit den Atomen an welche sie gebunden sind einen zwei Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus der folgenden Formel

(I)



bilden, in welchem n 2 oder 3 ist, und der Alkylenteil dieses Ringes unsubstituiert oder mit 1 oder 2 Methylgruppen substituiert ist, oder

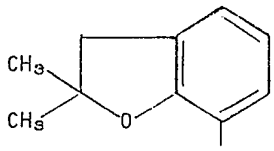
A und B zusammen mit dem Kohlenstoffatom an welches sie gebunden sind, einen zwei Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus der Formel



bilden, in welchem

m 2 oder 3 ist und der Alkylenrest des heterocyclischen Ringes unsubstituiert oder mit 1 oder 2 Methylgruppen substituiert ist; oder

c) eine Gruppierung der Formel



darstellt, und wobei

R_1 ein Niederalkylrest, ein Phenylrest, ein substituierter Phenylrest, ein Phenyl-niederalkylrest oder ein Cycloalkylrest ist,

X ein Sauerstoffatom oder Schwefelatom bedeutet und

Y und Y' miteinander gleich oder voneinander verschieden sind und niedere Alkylgruppen, niedere Alkoxygruppen, niedere Alkylthiogruppen, Cycloalkylgruppen, Phenylreste, substituierte Phenylreste, Phenoxyreste, substituierte Phenoxyreste, Thiophenoxyreste oder substituierte Thiophenoxyreste darstellen.

2. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X Schwefel bedeutet.

3. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X Sauerstoff bedeutet.

4. Verbindungen nach Anspruch 1, ausgewählt aus der folgenden Gruppe:

4-(Dimethylamino)-3,5-xylyl-[[(diäthoxyphosphinothioyl)-n-propylamino]thio]methylcarbamat,

2-Isopropoxyphenyl-[[(diäthoxyphosphinothioyl)anilino]thio]-methylcarbamat,

2-Isopropoxyphenyl-[[(diäthoxyphosphinothioyl)-n-propylamino]thio]methylcarbamat,

3-Isopropylphenyl-[[(diäthoxyphosphinothioyl)isopropylamino]thio]methylcarbamat.

Methyl-N-[[[[[(dimethoxyphosphinothioyl)methylamino]thio]-methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,

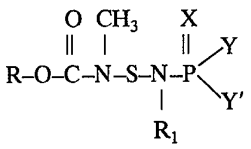
Methyl-N-[[[[[(dimethoxyphosphinothioyl)isopropylamino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,

Methyl-N-[[[[[(dimethoxyphosphinothioyl)-n-butylamino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,

Methyl-N-[[[[[(diäthoxyphosphinothioyl)methylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat.

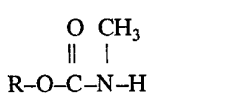
Methyl-N-[[[[[(diäthoxyphosphinothioyl)isopropylamino]thio]-methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[(diäthoxyphosphinothioyl)-n-propylamino]thio]-methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[(diäthoxyphosphinothioyl)anilino]thio]methyl-amino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[methoxy(phenyl)phosphinothioyl]isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[methoxy(phenyl)phosphinothioyl]methylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[methoxy(methyl)phosphinothioyl]methylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[isopropoxy(phenyl)phosphinothioyl]isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[methyl(phenoxy)phosphinothioyl]methylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[isopropoxy(methyl)phosphinothioyl]isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[methoxy(methyl)phosphinothioyl]isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat.
Methyl-N-[[[[[[methyl(phenoxy)phosphinothioyl]-isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[äthyl(phenoxy)phosphinothioyl]anilino]thio]-methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[4-chlor-phenoxy(äthyl)phosphinothioyl]isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[methyl(1-methyläthoxy)phosphinothioyl]phenylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat;
Methyl-N-[[[[[([1,1'-biphenyl]-4-yloxy)äthylphosphinothioyl]-(1-isopropyl)amino]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[phenyl(phenoxy)phosphinothioyl]äthylamino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[äthyl(phenoxy)phosphinothioyl]benzylamino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[äthyl(phenoxy)phosphinothioyl]4-chloreanilino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[äthoxy(phenyl)phosphinothioyl]benzylamino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioate,
Methyl-N-[[[[[[äthyl(phenoxy)phosphinothioyl]n-butylamino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioate,
Methyl-N-[[[[[[2-chlor-phenoxy(äthyl)phosphinothioyl]anilino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[4-chlor-phenoxy(äthyl)phosphinothioyl]anilino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[äthyl(phenoxy)phosphinothioyl]cyclohexylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat.
Methyl-N-[[[[[(diäthoxyphosphinyl)methylamino]thio]methyl-amino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[(methoxy)methylthio]phosphinyl]methylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat.

5. Verfahren zur Herstellung von neuen N-[(Phosphinyl)-amino]thio-methylcarbamaten bzw. N-[(Phosphinothioyl)amino]-thio-methylcarbamaten der Formel



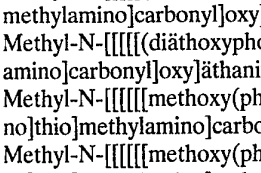
(I)

worin die Substituenten in Anspruch 1 definiert sind, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel III



(III)

in welcher
R die in Formel I angegebene Bedeutung besitzt, mit einer Verbindung der Formel II



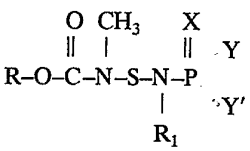
(II)

in welcher
R, R_1, X, Y und Y' die in Formel I angegebene Bedeutung besitzen,
umsetzt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man eine der folgenden Verbindungen herstellt:
4-(Dimethylamino)-3,5-xylyl-[[(diäthoxyphosphinothioyl)-n-propylamino]thio]methylcarbamat,
2-Isopropoxyphenyl-[[(diäthoxyphosphinothioyl)anilino]thio]-methylcarbamat,
2-Isopropoxyphenyl-[[(diäthoxyphosphinothioyl)-n-propylamino]thio]methylcarbamat,
3-Isopropylphenyl-[[(diäthoxyphosphinothioyl)isopropylamino]thio]methylcarbamat.
Methyl-N-[[[[[(dimethoxyphosphinothioyl)methylamino]thio]-methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[(dimethoxyphosphinothioyl)isopropylamino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[(dimethoxyphosphinothioyl)-n-butylamino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[(diäthoxyphosphinothioyl)methylamino]-thio]-methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[(diäthoxyphosphinothioyl)isopropylamino]thio]-methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[(diäthoxyphosphinothioyl)-n-propylamino]thio]-methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[(diäthoxyphosphinothioyl)anilino]thio]methyl-amino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[methoxy(phenyl)phosphinothioyl]isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[methoxy(phenyl)phosphinothioyl]-methylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[methoxy(methyl)phosphinothioyl]methylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[isopropoxy(phenyl)phosphinothioyl]isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[methyl(phenoxy)phosphinothioyl]methylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[isopropoxy(methyl)phosphinothioyl]isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[methoxy(methyl)phosphinothioyl]-isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat.
Methyl-N-[[[[[[methyl(phenoxy)phosphinothioyl]isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[äthyl(phenoxy)phosphinothioyl]-anilino]thio]-methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[4-chlor-phenoxy)äthyl)phosphinothioyl]isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[methyl(1-methyläthoxy)phosphinothioyl]phenylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[([1,1'-biphenyl]-4-yloxy)äthylphosphinothioyl]-(1-isopropyl)amino]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[phenyl(phenoxy)phosphinothioyl]äthylamino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[äthyl(phenoxy)phosphinothioyl]benzylamino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[äthyl(phenoxy)phosphinothioyl]-4-chloroanili-

no]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[äthoxy(phenyl)phosphinothioyl]benzylamino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioate,
Methyl-N-[[[[[[äthyl(phenoxy)phosphinothioyl]-n-butylamino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioate,
Methyl-N-[[[[[[2-chlor-phenoxy(äthyl)phosphinothioyl]anilino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[4-chlor-phenoxy(äthyl)phosphinothioyl]anilino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[äthyl(phenoxy)phosphinothioyl]cyclohexylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat.
Methyl-N-[[[[[(diäthoxyphosphinyl)methylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[(methoxy)methylthio]phosphinyl]methylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat.

7. Pestizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es als mindestens eine Wirkstoffkomponente eine neue Verbindung der Formel

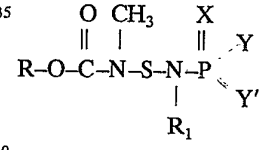


(I)

worin die Substituenten in Anspruch 1 definiert sind, enthält.

8. Pestizides Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es als Verbindung der Formel I eine Verbindung enthält, die aus der folgenden Gruppe ausgewählt ist:
4-(Dimethylamino)-3,5-xylyl-[[(diäthoxyphosphinothioyl)-n-propylamino]thio]methylcarbamat,
2-Isopropoxyphenyl-[[(diäthoxyphosphinothioyl)anilino]thio]-methylcarbamat,
2-Isopropoxyphenyl-[[(diäthoxyphosphinothioyl)-n-propylamino]thio]methylcarbamat,
3-Isopropylphenyl-[[(diäthoxyphosphinothioyl)isopropylamino]thio]methylcarbamat.
Methyl-N-[[[[[(dimethoxyphosphinothioyl)methylamino]thio]-methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[(dimethoxyphosphinothioyl)isopropylamino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[(dimethoxyphosphinothioyl)-n-butylamino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[(diäthoxyphosphinothioyl)methylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[(diäthoxyphosphinothioyl)isopropylamino]thio]-methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[(diäthoxyphosphinothioyl)-n-propylamino]thio]-methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[(diäthoxyphosphinothioyl)anilino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[methoxy(phenyl)phosphinothioyl]isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[methoxy(phenyl)phosphinothioyl]methylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[methoxy(methyl)phosphinothioyl]methylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[isopropoxy(phenyl)phosphinothioyl]isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[methyl(phenoxy)phosphinothioyl]methylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[isopropoxy(methyl)phosphinothioyl]isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[methoxy(methyl)phosphinothioyl]isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat.
Methyl-N-[[[[[[methyl(phenoxy)phosphinothioyl]isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[äthyl(phenoxy)phosphinothioyl]anilino]thio]-methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat
Methyl-N-[[[[[[4-chlor-phenoxy(äthyl)phosphinothioyl]isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[methyl(1-methyläthoxy)phosphinothioyl]phenylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[([1,1'-biphenyl]4-yloxy)äthylphosphinothioyl]-(1-isopropyl)amino]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[phenyl(phenoxy)phosphinothioyl]äthylamino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[äthyl(phenoxy)phosphinothioyl]-benzylamino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[äthyl(phenoxy)phosphinothioyl]-4-chloroanilino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[äthoxy(phenyl)phosphinothioyl]benzylamino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioate,
Methyl-N-[[[[[[äthyl(phenoxy)phosphinothioyl]-n-butylamino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioate,
Methyl-N-[[[[[[2-chlor-phenoxy(äthyl)phosphinothioyl]anilino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[4-chlor-phenoxy(äthyl)phosphinothioyl]anilino-]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[äthyl(phenoxy)phosphinothioyl]cyclohexylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[(diäthoxyphosphinyl)methylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[[(methoxy)methylthio]phosphinyl]methylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat.

9. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Schädlinge mit einer wirksamen Menge eines neuen aktiven N-[(Phosphinyl)amino]thio-methylcarbamates oder eines neuen aktiven N-[(Phosphinothioyl)amino]thiomethylcarbamates der Formel



(I)

worin die Substituenten in Anspruch 1 definiert sind, zusammenbringt.

10. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der aktive Bestandteil aus der folgenden Gruppe ausgewählt ist:
4-(Dimethylamino)-3,5-xylyl-[[(diäthoxyphosphinothioyl)-n-propylamino]thio]methylcarbamat,
2-Isopropoxyphenyl-[[(diäthoxyphosphinothioyl)anilino]thio]methylcarbamat,
2-Isopropoxyphenyl-[[(diäthoxyphosphinothioyl)-n-propylamino]thio]methylcarbamat,
3-Isopropylphenyl-[[(diäthoxyphosphinothioyl)isopropylamino]thio]methylcarbamat.
Methyl-N-[[[[[(dimethoxyphosphinothioyl)methylamino]thio]-methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[(dimethoxyphosphinothioyl)isopropylamino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[(dimethoxyphosphinothioyl)-n-butylamino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[(diäthoxyphosphinothioyl)methylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[(diäthoxyphosphinothioyl)isopropylamino]thio]-methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[(diäthoxyphosphinothioyl)-n-propylamino]thio]-methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[(diäthoxyphosphinothioyl)anilino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[methoxy(phenyl)phosphinothioyl]isopropylami-

no]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[methoxy(phenyl)phosphinothioyl]methylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[methoxy(methyl)phosphinothioyl]methylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[isopropoxy(phenyl)phosphinothioyl]isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[methyl(phenoxy)phosphinothioyl]methylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[isopropoxy(methyl)phosphinothioyl]isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[methoxy(methyl)phosphinothioyl]isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat.
Methyl-N-[[[[[[methyl(phenoxy)phosphinothioyl]isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[äthyl(phenoxy)phosphinothioyl]anilino]thio]-methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[4-chlor-phenoxy(äthyl)phosphinothioyl]isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[methyl(1-methyläthoxy)phosphinothioyl]phenylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[([1,1'-biphenyl]-4-yloxy)äthylphosphinothioyl]-(1-isopropyl)amino]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[phenyl(phenoxy)phosphinothioyl]äthylamino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[äthyl(phenoxy)phosphinothioyl]benzylamino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[äthyl(phenoxy)phosphinothioyl]-4-chloroanilino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[äthoxy(phenyl)phosphinothioyl]benzylamino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioate,
Methyl-N-[[[[[[äthyl(phenoxy)phosphinothioyl]-n-butylamino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioate,
Methyl-N-[[[[[[2-chlor-phenoxy(äthyl)phosphinothioyl]anilino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[4-chlor-phenoxy(äthyl)phosphinothioyl]anilino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[äthyl(phenoxy)phosphinothioyl]cyclohexylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat.
Methyl-N-[[[[[(diäthoxyphosphinyl)methylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
Methyl-N-[[[[[[[(methoxy)methylthio]phosphinyl]methylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat.

N-[(Phosphinyl)amino]thio-methylcarbamate bzw.
N-[(Phosphinothioyl)amino]thio-methylcarbamate, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung in Pestiziden

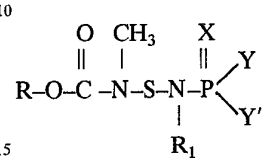
---

Die vorliegende Erfindung betrifft neue N-[(Phosphinyl) amino]thio-methylcarbamate bzw. N-[(Phosphinothioyl)amino]-thio-methylcarbamate, Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, diese Verbindungen enthaltende Schädlingsbekämpfungsmittel sowie Verfahren zur Schädlingsbekämpfung.

Substituierte Thioderivate von Methylcarbamatpestiziden sind bekannt und es sei in diesem Zusammenhang auf die USA-Patentschrift Nr. 3 781 331, die am 25. Dezember 1973 veröffentlicht wurde, und die USA-Patentschrift Nr. 3 794 733, die am 26. Februar 1974 veröffentlicht wurde, verwiesen. Die zuerst genannte Patentschrift betrifft Acylaminothio-derivate von Methylcarbamatpestiziden. Nach den heutigen Erkenntnissen hat jedoch noch niemand Phosphinsäure-derivate von Aminothiomethylcarbamatpestiziden hergestellt.

Die erfindungsgemäss pestiziden Mittel weisen eine Wirksamkeit auf, die gleich oder grösser ist als diejenige der genannten Ausgangsverbindungen, wobei jedoch diese Methylcarbamat-pestizide eine verminderte Toxizität gegenüber Säugetieren und eine verminderte Toxizität gegenüber Pflanzen, also eine verminderte Phytotoxizität, besitzen und eine längere Verweilzeit aufweisen. Alle diese Vorteile werden mit den neuen erfindungsgemässen Verbindungen erreicht. Andere Vorteile werden in der Folge erläutert oder sind für den Fachmann aus dem Gesagten klar ersichtlich.

Die erfindungsgemässen N-[(Phosphinyl)amino]thiomethylcarbamate und N-[(Phosphinothioyl)amino]thio-methylcarbamate besitzen die folgende Formel I

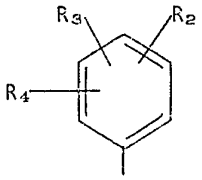


(I)

in welcher

R entweder

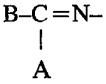
a) eine Gruppierung der Formel



ist, in welcher

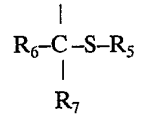
R_2, R_3 und R_4 miteinander gleich oder voneinander verschieden sind und Wasserstoffatome, Alkylgruppen mit 1–5 Kohlenstoffatomen, Halogenatome, Alkoxygruppen mit 1–5 Kohlenstoffatomen, Alkylthiogruppen mit 1–5 Kohlenstoffatomen, Dialkylaminogruppen, in welcher die beiden Alkylgruppen miteinander gleich oder voneinander verschieden sind und jede der Alkylgruppen 1–3 Kohlenstoffatome aufweist, oder Gruppen der Formel $-N=CHN(CH_3)_2$ sind, oder

b) eine Gruppierung der Formel



bedeutet, in welcher

A und B miteinander gleich oder voneinander verschieden sind und Alkylgruppen mit 1–5 Kohlenstoffatomen, Alkylthiogruppen mit 1–5 Kohlenstoffatomen, monocyanosubstituierte Alkylthiogruppen mit 1–5 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Phenylthiogruppen, in welchen der Phenylrest unsubstituiert oder gegebenenfalls mit 1, 2 oder 3 Substituenten substituiert ist, die miteinander gleich oder voneinander verschieden sind und Halogenatome oder Alkylgruppen mit jeweils 1–4 Kohlenstoffatomen bedeuten, oder A und B Cyanogruppen, Alkoxygruppen mit 1–5 Kohlenstoffatomen, Phenylreste oder Wasserstoffatome bedeuten, unter der Voraussetzung dass dann, wenn einer der Reste A oder B ein Wasserstoffatom ist, der andere der Reste A oder B eine Alkylthiogruppe oder eine Gruppierung der Formel



bedeutet, in welcher

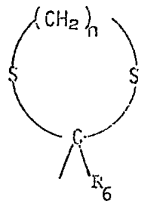
R_5 ein Alkylrest mit 1–3 Kohlenstoffatomen oder der Phenylrest ist,

R_6 einen Alkylrest mit 1–3 Kohlenstoffatomen bedeutet,

R_7 eine Alkylgruppe mit 1–3 Kohlenstoffatomen oder eine

Gruppierung der Formel SR_8 ist, in welcher R_8 ein Alkylrest ist, und zwar der gleiche Alkylrest wie der Rest R_5, oder

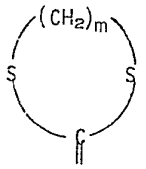
R_5 und R_8 zusammen mit den Atomen, an welche sie gebunden sind, eine zwei Schwefelatome aufweisende heterocyclische Gruppe der Formel



bilden, in welcher

n 2 oder 3 ist, und der Alkylenteil des heterocyclischen Ringes unsubstituiert oder mit 1 oder 2 Methylgruppen substituiert ist, oder

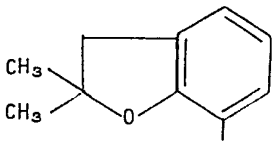
A und B zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, eine zwei Schwefelatome aufweisende heterocyclische Gruppierung der Formel



darstellen, in welcher

m 2 oder 3 ist, und der Alkylenteil des heterocyclischen Ringes unsubstituiert oder mit 1 oder 2 Methylgruppen substituiert ist, oder

c) eine Gruppierung der Formel



ist,

R_1 ein Niederalkylrest, ein Phenylrest, ein substituierter Phenylrest, ein Phenyl-niederalkylrest oder ein Cycloalkylrest ist,

X für ein Sauerstoffatom oder Schwefelatom steht, und

Y und Y' miteinander gleich oder voneinander verschieden sind und Niederalkylreste, Niederalkoxyreste, Niederalkylthioreste, Cycloalkylreste, Phenylreste, substituierte Phenylreste, Phenoxyreste, substituierte Phenoxyreste, Thiophenoxyreste oder substituierte Thiophenoxyreste darstellen.

Wenn in den Verbindungen der Formel I Niederalkoxyreste erscheinen, dann sind bevorzugte Beispiele für derartige Niederalkoxyreste der Methoxyrest, der Äthoxyrest, der Propoxyrest, der Isopropoxyrest, der Butoxyrest, der Pentoxyrest und weitere isomere Formen dieser Reste.

Wenn in den Verbindungen der Formel I Niederalkylthioreste erscheinen, dann sind bevorzugte derartige Reste der Methylthiorest, der Äthylthiorest, der Propylthiorest, der Isopropylthiorest, der Butylthiorest, der Pentylthiorest und entsprechende isomere Formen der angegebenen Reste.

Wenn in den Verbindungen der Formel I Niederalkylreste erscheinen, dann sind bevorzugte derartige Reste der Methylrest, der Äthylrest, der Propylrest, der Butylrest, der Pentylrest und isomere Formen dieser Reste.

Die gleichen Bedeutungen, wie sie oben für die Niederalkoxyreste, die Niederalkylthioreste und die Niederalkylreste angegeben wurden, gelten auch für in den Verbindungen der Formel I erscheinende Alkoxyreste mit 1–5 Kohlenstoffatomen, bzw. Alkylthioreste mit 1–5 Kohlenstoffatomen, bzw. Alkylreste mit 1–5 Kohlenstoffatomen.

Wenn in den Verbindungen der Formel I Cycloalkylreste aufscheinen, s. beispielsweise die Definition des Restes R_1 und der Gruppen Y und Y', dann können diese beispielsweise Cyclopropylreste, Cyclobutylreste, Cyclopentylreste oder Cyclohexylreste sein, die gegebenenfalls mit Methylgruppen, Äthylgruppen oder Propylgruppen substituiert sind, wobei die gesamte Kohlenstoffanzahl der Cycloalkylreste, einschliesslich deren Substituenten, vorzugsweise bis zu 9 Kohlenstoffatomen beträgt.

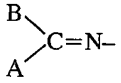
Wenn in den Verbindungen der Formel I Phenyl-niederalkylreste auftreten, siehe beispielsweise die Definition des Restes R, dann sind bevorzugte derartige Reste der Benzylrest, der Phenyläthylrest, der Phenylpropylrest, der Phenylbutylrest, der Phenylpentylrest und isomere Formen dieser Reste.

Wenn in den Verbindungen der Formel I substituierte Phenylreste auftreten, dann sind bevorzugte Substituenten dieser Phenylreste Niederalkylgruppen, Niederalkoxygruppen, Halogenatome, Nitrogruppen und Cyanogruppen. Es können zwei oder mehr derartige Substituenten auftreten, und Beispiele für Phenylreste, welche zwei Substituenten aufweisen, sind die folgenden: der 4-Propyl-2-methyl-phenylrest, der 2-Chlor-4-methyl-phenylrest, der 3,4-Diäthoxy-phenylrest, der 3-Cyano-4-äthoxy-phenylrest und ähnliche Reste. Vom praktischen Gesichtspunkt her sollen substituierte Phenylreste insgesamt nicht mehr als 10 Kohlenstoffatome aufweisen, und ein Beispiel für einen derartigen substituierten Phenylrest ist der 4-Isobutyl-phenylrest.

Wenn in den Verbindungen der Formel I substituierte Phenoxygruppen auftreten, s. beispielsweise die Definition der Gruppen Y und Y', dann können diese mit Niederalkylgruppen, Niederalkoxygruppen, Halogenatomen, Nitrogruppen und Cyanogruppen substituiert sein. Es können zwei oder mehrere derartige Substituenten und Kombinationen von Substituenten vorliegen, und als spezielle Beispiele seien genannt: der 4-Propyl-2-methyl-phenoxyrest, der 2-Chlor-4-methyl-phenoxyrest, der 3,4-Diäthoxyphenoxyrest, der 3-Cyano-4-äthoxy-phenoxyrest und ähnliche Reste. Die Substituenten in der Phenoxygruppe werden so ausgewählt, dass eine Gesamtzahl an Kohlenstoffatomen der substituierten Phenoxygruppe von vorzugsweise höchstens 10 auftritt, und als Beispiel für eine derartige substituierte Phenoxygruppe sei die 4-Isobutyl-phenoxygruppe genannt.

Wenn in den Verbindungen der Formel I substituierte Thiophenoxygruppen aufscheinen, s. beispielsweise die Definition der Reste Y und Y', dann sind bevorzugte Bedeutungen für die Substituenten der Thiophenoxygruppen Niederalkylgruppen, Niederalkoxygruppen, Halogenatome, Nitrogruppen und Cyanogruppen. Auch hier können wieder zwei oder mehr Substituenten in den substituierten Thiophenoxygruppen aufscheinen, und als spezielle Kombinationen von Substituenten seien die folgenden Gruppen genannt: der 4-Propyl-2-methyl-thiophenoxyrest, der 2-Chlor-4-methyl-thiophenoxyrest, der 3,4-Diäthoxy-thiophenoxyrest und ähnliche Reste. Die substituierten Thiophenoxygruppen sollen wieder vorzugsweise eine Gesamtzahl der Kohlenstoffatome, berechnet aus den Substituenten und dem Thiophenoxyrest, von nicht mehr als 10 aufweisen, und als spezielles Beispiel sei der 4-Isobutyl-thiophenoxyrest genannt.

Bevorzugte Verbindungen der Formel I, in welchen R eine Alkanimidogruppe der Formel



ist, sind diejenigen in welchen

A ein Wasserstoffatom oder ein Alkylrest mit 1–5 Kohlenstoffatomen ist,

B eine Alkylthiogruppe mit 1–5 Kohlenstoffatomen und eine Niederalkylthio-niederalkylgruppe bedeutet.

Als Beispiele für Verbindungen der Formel I, in welchen R eine der unter a), b) oder c) angegebenen Bedeutungen besitzt, seien die folgenden Verbindungen genannt:

4-(Dimethylamino)-3,5-xylyl-[[(diäthoxyphosphinothioyl)-n-propylamino]thio]methylcarbamat,

2-Isopropoxyphenyl-[[(diäthoxyphosphinothioyl)anilino]thio]-methylcarbamat,

2-Isopropoxyphenyl-[[(diäthoxyphosphinothioyl)propylamino]-thio]methylcarbamat,

3-Isopropylphenyl-[[(diäthoxyphosphinothioyl)isopropylamino]thio]methylcarbamat,

Methyl-N-[[[[[(dimethoxyphosphinothioyl)methylamino]thio]-methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,

Methyl-N-[[[[[(dimethoxyphosphinothioyl)-n-butylamino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,

Methyl-N-[[[[[(diäthoxyphosphinothioyl)isopropylamino]thio]-methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,

Methyl-N-[[[[[(diäthoxyphosphinothioyl)-n-propylamino]thio]-methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,

Methyl-N-[[[[[(diäthoxyphosphinothioyl)anilino]-thio]methyl-amino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,

Methyl-N-[[[[[(diäthoxyphosphinyl)methylamino]thio]methyl-amino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,

Methyl-N-[[[[[methoxy(methylthio)phosphinyl]methylamino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,

Methyl-N-[[[[[[methoxy(phenyl)phosphinothioyl]isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,

Methyl-N-[[[[[[methoxy(phenyl)phosphinothioyl]methylamino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,

Methyl-N-[[[[[[methoxy(methyl)phosphinothioyl]methylamino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,

Methyl-N-[[[[[[isopropoxy(phenyl)phosphinothioyl]isopropyl-amino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,

Methyl-N-[[[[[[methyl(phenoxy)phosphinothioyl]methylamino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,

Methyl-N-[[[[[[isopropoxy(methyl)phosphinothioyl]isopropyl-amino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,

Methyl-N-[[[[[[methoxy(methyl)phosphinothioyl]isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,

Methyl-N-[[[[[[methyl(phenoxy)phosphinothioyl]isopropyl-amino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,

Methyl-N-[[[[[[äthyl(phenoxy)phosphinothioyl]anilino]thio]-methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,

Methyl-N-[[[[[[4-chlorophenoxy(äthyl)phosphinothioyl]isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,

Methyl-N-[[[[[(diäthoxyphosphinothioyl)methylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,

Methyl-N-[[[[[(diäthoxyphosphinothioyl)isopropylamino]thio]-methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,

Methyl-N-[[[[[methyl(1-methylethoxy)phosphinothioyl]anilino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,

Methyl-N-[[[[[(1,1'-biphenyl]-4-xyloxy)äthylphosphinothioyl]-(isopropyl)amino]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,

Methyl-N-[[[[[[äthoxy(phenyl)phosphinothioyl]benzylamino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,

Methyl-N-[[[[[[äthyl(phenoxy)phosphinothioyl]-n-butylamino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,

Methyl-N-[[[[[[2-chlor-phenoxy(äthyl)phosphinothioyl]anilino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,

Methyl-N-[[[[[[4-chlor-phenoxy(äthyl)phosphinothioyl]anilino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,

Methyl-N-[[[[[[phenyl(phenoxy)phosphinothioyl]äthylamino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,

Methyl-N-[[[[[[äthyl(phenoxy)phosphinothioyl]benzylamino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,

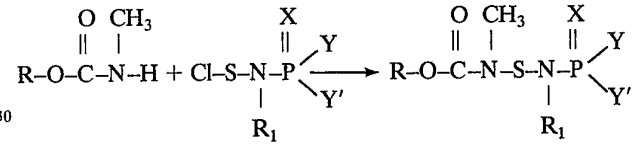
Methyl-N-[[[[[[äthyl(phenoxy)phosphinothioyl]-4-chloroanilino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat, oder

Methyl-N-[[[[[[äthyl(phenoxy)phosphinothioyl]cyclohexylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat.

Des weiteren betrifft die Erfindung ein pestizides Mittel, vorzugsweise ein insektizides Mittel, welches als aktive Komponente mindestens eine Verbindung der Formel I enthält, bevorzugt mindestens eine der oben genannten Verbindungen.

Des weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, bei dem man als wirksame Komponente eine Verbindung der Formel I auf das zu behandelnde Substrat aufbringt. Auch hier sind bevorzugte Beispiele der zu verwendenden aktiven Komponenten die vorhin als spezielle Beispiele für Verbindungen der Formel I genannten Verbindungen.

Die neuen erfindungsgemässen, als Pestizid wirksamen N-[Phosphinyl)amino]thio-methylcarbamate, bzw. N-[(Phosphinothioyl)amino]thio]-methylcarbamate der Formel I werden erfindungsgemäss hergestellt, indem man ein bestimmtes Methylcarbamat der Formel III, welches auch als Methylcarbamatvorläufer bezeichnet wird, mit einem N-(Halogenthio)phosphin-säureamid der Formel II umsetzt. Diese Umsetzung sei schematisch anhand der folgenden Reaktion erläutert:



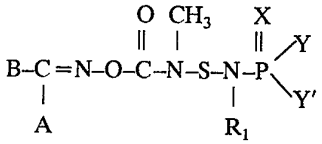
III II I

In diesem Reaktionsschema bedeuten R, R_1, X, Y und Y' das gleiche wie dies in Formel I oben erläutert wurde.

Die erwähnte Umsetzung kann in der Kälte durchgeführt werden, vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von −20 °C bis +25 °C. Insbesondere führt man die Umsetzung in Anwesenheit eines geeigneten Säureakzeptors und eines inerten organischen Reaktionsmediums durch. Typische Beispiele für verwendbare Säureakzeptoren sind Amine, beispielsweise tertiäre Amine, wie zum Beispiel Trialkylamine, Pyridin und Lutidin, und als spezielles Beispiel für ein Trialkylamin sei das Triäthylamin genannt. Typische organische Reaktionsmedien, die zur Durchführung der Umsetzung verwendet werden können, sind Dimethylformamid, Diäthyläther, Hexan, Tetrahydrofuran und Essigsäurenitril. Von diesen Medien ist das Essigsäurenitril ein besonders gut geeignetes Lösungsmittel.

Die erwünschten Verbindungen der Formel I können nach üblichen Arbeitsverfahren gewonnen und gereinigt werden. Als Beispiele seien Filtration, Abdampfen des Lösungsmittels, Chromatographie und Umkristallisieren erwähnt. Einige der Verbindungen der Formel I werden in Form von Kristallen erhalten, während andere in Form von gereinigten Ölen gewonnen werden. Die zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens benötigten Phosphinsäure-N-chlorthioamide der Formel II können hergestellt werden, indem man entsprechende Phosphinsäureamide mit Schwefeldichlorid bei einer Temperatur von etwa −20 °C bis +25 °C umsetzt, vorzugsweise in Anwesenheit eines geeigneten Säureakzeptors und eines inerten organischen Reaktionsmediums. Die zur Herstellung der Ausgangsmaterialien der Formel II benötigten Phosphinsäureamide sind entweder leicht erhältlich, oder sie können nach in der Literatur beschriebenen Arbeitsverfahren hergestellt werden. Es sei in diesem Zusammenhang beispielsweise auf das Buch «Methoden der Organischen Chemie» von Houben-Weyl, Band 12, Teil 2, Seite 413 und Band 12, Seite 1 Georg Thieme Verlag (Pub.), Stuttgart, BRD, 1963 hingewiesen.

Bevorzugte erfindungsgemässe Verbindungen sind diejenigen, welche die folgende Formel Ia



(Ia)

aufweisen, in welcher

A und B miteinander gleich oder voneinander verschieden sind und Alkylgruppen mit 1–5 Kohlenstoffatomen, Alkylthiogruppen mit 1–5 Kohlenstoffatomen, monocyanosubstituierte Alkylthiogruppen mit 1–5 Kohlenstoffatomen, Phenylthiogruppen in welchen der Phenylrest unsubstituiert oder mit 1 bis 3 Substituenten substituiert ist, welche miteinander gleich oder voneinander verschieden sind und Halogenatome oder Alkylgruppen mit 1–4 Kohlenstoffatomen darstellen, oder Cyanogruppen, Alkoxygruppen mit 1–5 Kohlenstoffatomen und Phenylreste darstellen, und

R_1, X, Y und Y' die gleiche Bedeutung besitzen wie in Formel I.

Diese bevorzugten Verbindungen der Formel Ia werden auch speziell vorteilhaft zur Schädlingsbekämpfung nach dem erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt bzw. stellen aktive Komponenten von bevorzugten erfindungsgemässen pestiziden Zusammensetzungen, insbesondere insektiziden Zusammensetzungen, dar.

In der Folge werden anhand von Präparationen Arbeitsverfahren zur Herstellung von Ausgangsmaterialien erläutert, die zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens benötigt werden bzw. anhand von Beispielen die Herstellung von erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I näher beschrieben. Diese Beispiele sollen jedoch in keiner Weise als Einschränkung betrachtet werden. Für den Fachmann ist es klar, dass man geeignete Veränderungen der beschriebenen Arbeitsverfahren durchführen kann, sowohl bezüglich der Herstellung der Methylcarbamat-Ausgangsmaterialien als auch der Reaktionsbedingungen und anderen Arbeitstechniken. Anhand dieser Beispiele wird eine besonders gut geeignete, im Zusammenhang mit der Erfindung entwickelte Arbeitsmethode beschrieben.

Präparation I

Herstellung des Ausgangsmateriales 0,0-Diäthyl-N-(chlorthio)-N-(n-propyl)-phosphoramidothioat.

Eine Lösung von 2,98 g (0,014 Mol) an dem 0,0-Diäthyl-n-propylphosphoramidothioat in 10 ml Hexan und 2 ml Triäthylamin wird zu einer kalten, 0 °C aufweisenden Lösung von 1,0 ml (0,016 Mol) Schwefeldichlorid in 10 ml Hexan unter Rühren zugegeben. Es tritt eine heftige Reaktion ein, und es bildet sich ein schwerer Niederschlag an dem Triäthylaminhydrochlorid. Weitere 20 ml an Hexan werden zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 5 °C belassen und während 30 Minuten gerührt und dann filtriert man ab. Das Filtrat wird eingeengt, indem man das Hexan unter vermindertem Druck abdampft, wobei ein blassgelbes Öl zurückbleibt. Dieses gelbe Öl enthält das erwünschte 0,0-Diäthyl-N-(chlorthio)-n-propylphosphoramidothioat, welches zur Durchführung von weiteren Umsetzungen mit N-Methylcarbamaten direkt verwendet werden kann.

Präparation II

Herstellung des Ausgangsmateriales 0,0-Diäthyl-N-(chlorthio)-N-isopropylphosphoramidothioat.

Eine Lösung die aus 9,95 g (0,0471 Mol) an dem 0,0-Diäthylisopropylphosphoramidothioat und 6,5 ml an Triäthylamin besteht, wird langsam und unter Rühren zu einer gekühlten Lösung zugesetzt, die aus 3,0 ml (0,047 Mol) an Schwefeldioxid in 150 ml Hexan besteht. Die Temperatur wird während der Zugabe im Bereich von 0 °C bis 5 °C gehalten, und man rührt anschliessend noch 30 Minuten lang weiter. Die Reaktionsmischung wird dann abfiltriert und die auf dem Filter befindlichen ausgefällten Salze werden mit Hexan gewaschen. Das Filtrat und die Hexan-Waschlösungen werden miteinander vereinigt und das Hexan unter vermindertem Druck abdestilliert.

Man erhält dabei das gewünschte Ausgangsmaterial, nämlich das 0,0-Diäthylisopropylphosphoramidothioat in Form eines orange gefärbten Öles.

Beispiel 1

Herstellung der Verbindung 4-(Dimethylamino)-3,5-xylyl-[[(diäthoxyphosphinothioyl)-n-propylamino]thio]methylcarbamat.

Das rohe 0,0-Diäthyl-N-(chlorthio)-n-propyl-phosphoramidothioat, das nach dem in Präparation I beschriebenen Verfahren hergestellt wurde, wird in einem Eisbad gekühlt, und es werden 2,79 g (0,013 Mol) an dem 4-(Dimethylamino)-3,5-xylyl-methylcarbamat, das in 20 ml Dimethylformamid gelöst ist, wobei 2 ml Triäthylamin beigegeben wurden, zugemischt, wobei man so den Reaktionsansatz erhält. Die Reaktionsmischung wird bei einer Temperatur von 25 °C während 4 Stunden gerührt und dann verdünnt man mit Hexan. Die organische Lösung wird mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und anschliessend werden die organischen Lösungsmittel durch Abdampfung unter vermindertem Druck entfernt.

Der so erhaltene Rückstand wird auf eine «Florisil» enthaltende Säule aufgetragen. Das Chromatogramm wird entwickelt indem man zuerst eine Lösungsmittelmischung verwendet, die aus 10% Diäthyläther in Petroläther besteht und schliesslich 30% Diäthyläther in Petroläther enthält. Nachdem man die später austretenden Eluate aufgefangen hat und die Lösungsmittel durch Abdampfung unter vermindertem Druck entfernt hat, erhält man das gewünschte Produkt, nämlich das 4-(Dimethylamino)-3,5-xylyl-[[(diäthoxyphosphinothioyl)-n-propylamino]-thio]methylcarbamat in Form eines gelben Öles. Die Elementaranalyse lieferte die folgenden Ergebnisse:

Berechnet für:

$C_{19}H_{34}N_3O_4PS_2$

C: 49,22; H: 7,39; N: 9,06

Gefunden:

C: 49,84; H: 7,89; N: 8,52.

Beispiel 2

Herstellung des 2-Isopropoxyphenyl-[[(diäthoxyphosphinothioyl)anilino]thio]methylcarbamates.

Teil A:

Herstellung des Ausgangsmateriales 0,0-Diäthyl-N-(chlorthio)phenylphosphoramidothioat.

Eine Lösung, welche 6,69 g (0,0314 Mol) an dem 0,0-Diäthylphenylphosphoramidothioat sowie 25 ml Äther und 4,4 ml (0,032 Mol) an Triäthylamin enthält, wird tropfenweise unter Rühren während eines Zeitraumes von 30 Minuten zu einer auf – 10 °C gekühlten Lösung zugesetzt, welche 2,0 ml (0,031 Mol) an Schwefeldichlorid und 25 ml Diäthyläther enthält. Sobald das gesamte Material zugesetzt ist, rührt man weitere 30 Minuten lang in der Kälte. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und der Filterrückstand mit Diäthyläther gewaschen. Anschliessend vereinigt man das ursprüngliche Filtrat mit den Ätherwaschlösungen und entfernt dann den Äther durch Abdampfen unter vermindertem Druck. Man erhält dabei das erwünschte 0,0-Diäthyl-N-(chlorthio)phenylphosphoramidothioat in Form eines gelben Öles.

Teil B:

Herstellung des 2-Isopropoxyphenyl-[[diäthoxyphosphinothioyl)anilino]thio]methylcarbamates.

Das 0,0-Diäthyl-N-(chlorthio)phenylphosphoramidothioat, welches nach dem im obigen Teil A beschriebenen Verfahren erhalten wurde, wird in der kleinst möglichen Menge an Diäthyläther aufgelöst, was etwa 5 ml entspricht, und die so erhaltene Ätherlösung wird zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung zugegeben, welche aus 6,34 g (0,030 Mol) an dem 2-Isopropoxyphenyl-methylcarbamat und 20 ml Dimethylformamid besteht. Diese Reaktionsmischung wird gerührt, und man lässt sie sich dann auf 25 °C erwärmen und rührt noch während weiteren 4 Stunden fort. Die Mischung wird dann mit 100 ml Wasser verdünnt und mit Diäthyläther ausgeschüttelt. Die Ätherphase wird gewonnen, mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wird durch Abdampfen unter vermindertem Druck entfernt. Der so erhaltene ölige Rückstand wird unter Verwendung einer Silicagelsäule chromatographiert. Die Säule wird mit Methylenchlorid entwickelt. Aus dem Eluat wird das Methylenchlorid durch Abdampfung bei vermindertem Druck entfernt, und man erhält so 1,02 g eines rohen Produktes in Form eines bernsteinfarbenen Öles, das dann aus Petroläther eines Siedebereiches von 30 bis 60 °C kristallisieren gelassen wird. Man erhält dabei das 2-Isopropoxyphenyl-[[(diäthoxyphosphinothioyl)anilino]methylcarbamat in Form von farblosen Kristallen, welche einen Schmelzpunkt im Bereich von 69–70,5 °C aufweisen. Die Elementaranalyse lieferte die folgenden Werte:
Berechnet für:
$C_{21}H_{29}N_2O_5PS_2$
C: 52,04; H: 6,03; N: 5,78
Gefunden:
C: 52,03; H: 6,18; N: 5,78.

Beispiel 3

Herstellung des 2-Isopropoxyphenyl-[[(diäthoxyphosphinothioyl)-n-propylamino]thio]methylcarbamates.

Es wurde das in Beispiel 2, Teil B beschriebene Verfahren angewandt, jedoch wurde jetzt das 0,0-Diäthyl-N-(chlorthio)-n-propylphosphoramidothioat, welches nach dem in Präparation I beschriebenen Verfahren hergestellt wurde, anstelle des in Beispiel 2B eingesetzten 0,0-Diäthyl-N-(chlorthio)-phenylphosphoramidothioat verwendet. Man erhielt dabei das erwünschte 2-Isopropoxyphenyl-[[(diäthoxyphosphinothioyl)propylamino]thio]methylcarbamat in Form eines bernsteinfarbenen Öles. Die Elementaranalyse ergab die folgenden Werte:
Berechnet für:
$C_{18}H_{31}N_2O_5PS_2$
C: 47,98; H: 6,94; N: 6,22
Gefunden:
C: 47,47; H: 6,90; N: 6,26.

Beispiel 4

Herstellung des 3-Isopropylphenyl-[[(diäthoxyphosphinothioyl) isopropylamino]thio]methylcarbamates.

Es wurde das in Beispiel 2, Teil A und Teil B beschriebene Arbeitsverfahren angewandt, jedoch wurde in geeigneter Weise jetzt das 0,0-Diäthyl-isopropylphosphoramidothioat anstelle des in Beispiel 2 verwendeten 0,0-Diäthylphenylphosphoramidothioates eingesetzt, und ferner wurde nunmehr das 3-Isopropylphenyl-methylcarbamat anstelle des in Beispiel 2 eingesetzten 2-Isopropoxyphenylmethylcarbamat verwendet. Man erhielt dabei das erwünschte 3-Isopropylphenyl-[[(diäthoxyphosphinothioyl)isopropylamino]thio]methylcarbamat in Form eines bernsteinfarbenen Öles.

Die Elementaranalyse ergab die folgenden Werte:
Berechnet für:
$C_{18}H_{31}N_2O_4PS_2$
C: 49,75; H: 7,19; N: 6,45
Gefunden:
C: 49,43; H: 7,09; N: 6,39.

Beispiel 5

Herstellung von Methyl-N-[[[[[(dimethoxyphosphinothioyl) methylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat.

Als Ausgangsmaterial wurde die in der Literatur beschriebene Verbindung Methyl-N-[[(methylamino)carbonyl]oxy] äthanimidothioat verwendet, und diese wurde mit einem entsprechenden Phosphoramidothioat umgesetzt. Dabei hielt man Arbeitsverfahren ein, die ähnlich demjenigen sind, das in Beispiel 2, Teil B beschrieben ist. Man erhielt dabei die in der Folge angeführten N-[(Phosphinyl)amino]thio-carbamate und N-[(Phosphinothioyl)amino]thio-carbamate.

Das Methyl-N-[[[[[(dimethoxyphosphinothioyl)methylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat mit einem Schmelzpunkt von 57 bis 58 °C.

Dieses Produkt lieferte die folgenden Werte bei der Elementaranalyse:
Berechnet für:
$C_8H_{18}N_3S_3O_4P$
C: 27,66; H: 5,22; N: 12,10
Gefunden:
C: 27,88; H: 5,27; N: 11,95.

Das Methyl-N-[[[[[(dimethoxyphosphinothioyl)isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat, welches einen Schmelzpunkt von 88 bis 89 °C besass. Dieses Produkt lieferte die folgenden Ergebnisse bei der Elementaranalyse:
Berechnet für:
$C_{10}H_{22}N_3O_4PS_3$
C: 31,99; H: 5,91; N: 11,19
Gefunden:
C: 31,99; H: 5,86; N: 10,93.

Das Methyl-N-[[[[[(dimethoxyphosphinothioyl)-n-butylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat, welches einen Schmelzpunkt von 60 bis 61 °C besass. Dieses Produkt lieferte die folgenden Ergebnisse bei der Elementaranalyse:
Berechnet für:
$C_{11}H_{24}N_3O_4PS_3$
C: 33,92; H: 6,21; N: 10,79
Gefunden:
C: 33,84; H: 6,26; N: 10,44.

Das Methyl-N-[[[[[(diäthoxyphosphinothioyl)methylamino] thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat. Dieses Produkt lieferte die folgenden Ergebnisse bei der Elementaranalyse:
Berechnet für:
$C_{10}H_{22}N_3O_4PS_3$
C: 31,99; H: 5,91; N: 11,19
Gefunden:
C: 32,00; H: 5,96; N: 10,58.

Das Methyl-N-[[[[[(diäthoxyphosphinothioyl)isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat, welches einen Schmelzpunkt von 72 bis 73 °C besass. Dieses Produkt lieferte die folgenden Ergebnisse bei der Elementaranalyse:
Berechnet für: $C_{12}H_{26}N_3O_4PS_3$
C: 35,71; H: 6,50; N: 10,41
Gefunden:
C: 35,77; H: 6,74; N: 10,09.

Das Methyl-N-[[[[[(diäthoxyphosphinothioyl)-n-propylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat. Dieses Produkt lieferte die folgenden Ergebnisse bei der Elementaranalyse:
Berechnet für:
$C_{12}H_{26}N_3O_4PS_3$
C: 35,71; H: 6,50; N: 10,41
Gefunden:
C: 35,48; H: 6,46; N: 9,82.

Das Methyl-N-[[[[[(diäthoxyphosphinothioyl)anilino]thio]-methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat. Dieses Produkt besass einen Schmelzpunkt von 68 bis 69 °C. Es lieferte die folgenden Ergebnisse bei der Elementaranalyse:
Berechnet für:
$C_{15}H_{24}N_3O_4PS_3$
C: 41,17; H: 5,53; N: 9,60
Gefunden:
C: 40,80; H: 5,43; N: 9,37.

Das Methyl-N-[[[[[(diäthoxyphosphinyl)methylamino]thio]-methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat. Dieses Produkt lieferte die folgenden Werte bei der Elementaranalyse:
Berechnet für:
$C_{10}H_{22}N_3O_5PS_2$
C: 33,42; H: 6,17; N: 11,69
Gefunden:
C: 33,26; H: 6,17; N: 11,28.

Das Methyl-N-[[[[[[methoxy(methylthio)phosphinyl]methylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat. Dieses Produkt wurde in Form eines bernsteinfarbenen Öles erhalten. Bei der Elementaranalyse ergab es die folgenden Werte:
Berechnet für:
$C_8H_{18}N_3O_4PS_3$
C: 27,66; H: 5,22; N: 12,09
Gefunden:
C: 27,44; H: 5,50; N: 11,60.

Das Methyl-N-[[[[[[methoxy(phenyl)phosphinothioyl]isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat, welches einen Schmelzpunkt von 103 bis 105 °C besass. Das Produkt lieferte die folgenden Werte bei der Elementaranalyse:
Berechnet für:
$C_{15}H_{24}N_3O_4PS_2$
C: 42,74; H: 5,74; N: 9,97
Gefunden:
C: 42,62; H: 5,67; N: 10,02.

Das Methyl-N-[[[[[[methoxy(phenyl)phosphinothioyl]methylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat, welches einen Schmelzpunkt von 109 bis 110 °C besass. Dieses Produkt lieferte die folgenden Werte bei der Elementaranalyse:
Berechnet für:
$C_{13}H_{20}N_3S_3O_3P$
C: 39,68; H: 5,12; N: 10,68
Gefunden:
C: 39,73; H: 5,32; N: 10,92.

Das Methyl-N-[[[[[[methoxy(methyl)phosphinothioyl]methylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat, welches einen Schmelzpunkt von 87 bis 88 °C aufwies. Dieses Produkt lieferte die folgenden Werte bei der Elementaranalyse:
Berechnet für:
$C_8H_{18}N_3O_3S_3P$
C: 28,99; H: 5,47; N: 12,68
Gefunden:
C: 29,61; H: 6,00; N: 12,84.

Das Methyl-N-[[[[[[isopropoxy(phenyl)phosphinothioyl]isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat, welches einen Schmelzpunkt von 100 bis 102 °C aufwies. Dieses Produkt lieferte bei der Elementaranalyse die folgenden Ergebnisse:
Berechnet für:
$C_{17}H_{28}N_3O_3S_3P$
C: 45,42; H: 6,28; N: 9,34
Gefunden:
C: 45,00; H: 6,54; N: 9,32.

Das Methyl-N-[[[[[[methyl(phenoxy)phosphinothioyl]methylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat, welches einen Schmelzpunkt von 65 bis 67 °C aufwies. Dieses Produkt lieferte bei der Elementaranalyse die folgenden Werte:
Berechnet für:
$C_{13}H_{20}N_3O_3PS_3$
C: 39,68; H: 5,12; N: 10,68
Gefunden:
C: 39,74; H: 5,30; N: 10,79.

Das Methyl-N-[[[[[[isopropoxy(methyl)phosphinothioyl]isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat, welches einen Schmelzpunkt von 90 bis 92 °C besass. Dieses Produkt lieferte bei der Elementaranalyse die folgenden Werte:
Berechnet für:
$C_{12}H_{26}N_3O_3PS_3$
C: 37,19; H: 6,76; N: 10,84
Gefunden:
C: 37,39; H: 7,06; N: 10,72.

Das Methyl-N-[[[[[[methoxy(methyl)phosphinothioyl]isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat, welches einen Schmelzpunkt von 91 bis 93 °C aufwies. Dieses Produkt lieferte bei der Elementaranalyse die folgenden Werte:
Berechnet für:
$C_{10}H_{22}N_3O_3PS_3$
C: 33,41; H: 6,17; N: 11,69
Gefunden:
C: 33,42; H: 6,43; N: 11,90.

Das Methyl-N-[[[[[[methyl(phenoxy)phosphinothioyl]isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat, welches einen Schmelzpunkt von 70 bis 72 °C besass. Dieses Produkt ergab bei der Elementaranalyse die folgenden Werte:
Berechnet für:
$C_{15}H_{24}N_3O_3PS_3$
C: 42,74; H: 5,74; N: 9,97
Gefunden:
C: 42,99; H: 5,98; N: 9,93.

Das Methyl-N-[[[[[äthyl]phenoxy)phosphinothioyl]anilino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat, welches einen Schmelzpunkt von 74 bis 76 °C aufwies. Dieses Produkt ergab bei der Elementaranalyse die folgenden Werte:
Berechnet für:
$C_{19}H_{24}N_3O_3PS_3$
C: 48,60; H: 5,14; N: 8,95
Gefunden:
C: 48,74; H: 4,98; N: 9,03.

Das Methyl-N-[[[[[[4-chlorphenoxy(äthyl)phosphinothioyl]isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat, dessen Schmelzpunkt im Bereich von 65 bis 66 °C lag. Dieses Produkt ergab bei der Elementaranalyse die folgenden Ergebnisse:
Berechnet für:
$C_{16}H_{25}ClN_3O_3S_3P$
C: 40,89; H: 5,36; N: 8,94; Cl: 7,54
Gefunden:
C: 41,08; H: 5,48; N: 9,14; Cl: 7,62.

Das Methyl-N-[[[[[[methyl(isopropoxy)phosphinothioyl]anilino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat, welches einen Schmelzpunkt von 76 bis 78 °C aufwies. Dieses Produkt lieferte bei der Elementaranalyse die folgenden Ergebnisse:
Berechnet für:
$C_{15}H_{24}N_3O_3PS_3$
C: 42,73; H: 5,74; N: 9,97
Gefunden:
C: 42,68; H: 5,92; N: 10,02.

Das Methyl-N-[[[[[[[(1,1'-biphenyl)-4-yloxy]-äthylphosphinothioyl]isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat, das in Form eines blassgelben Öles erhalten wurde. Dieses Produkt lieferte bei der Elementaranalyse die folgenden Werte:

Berechnet für:
$C_{22}H_{30}N_3O_3PS_3$
C: 51,64; H: 5,91; N: 8,21
Gefunden:
C: 52,00; H: 6,10; N: 8,04.

Das Methyl-N-[[[[[[phenyl(phenoxy)phosphinothioyl]äthylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat, welches in Form von weissen Kristallen gewonnen wurde, welche einen Schmelzpunkt von 122 bis 123 °C aufwiesen. Bei der Elementaranalyse ergab dieses Produkt die folgenden Werte:
Berechnet für:
$C_{17}H_{24}N_3O_3PS_3$
C: 48,60; H: 5,15; N: 8,95
Gefunden:
C: 48,56; H: 5,23; N: 9,04.

Das Methyl-N-[[[[[[äthyl(phenoxy)phosphinothioyl]benzylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat, welches in Form eines blassgelben Öles erhalten wurde. Bei der Elementaranalyse ergab dieses Produkt die folgenden Werte:
Berechnet für:
$C_{20}H_{26}N_3O_3PS_3$
C: 49,67; H: 5,42; N: 8,69
Gefunden:
C: 49,64; H: 7,19; N: 8,41.

Das Methyl-N-[[[[[[äthyl(phenoxy)phosphinothioyl]-4-chloranilino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat, welches in Form von weissen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 69 bis 71 °C erhalten wurde. Dieses Produkt lieferte bei der Elementaranalyse die folgenden Ergebnisse:
Berechnet für:
$C_{19}H_{23}ClN_3O_3PS_3$
C: 45,28; H: 4,60; N: 8,34
Gefunden:
C: 47,62; H: 5,12; N: 8,00.

Das Methyl-N-[[[[[[äthoxy(phenyl)phosphinothioyl]benzylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat, welches in Form eines gelben zähflüssigen Öles erhalten wurde. Dieses Produkt ergab bei der Elementaranalyse die folgenden Werte:
Berechnet für:
$C_{20}H_{26}N_3O_3PS_3$
C: 49,67; H: 5,42; N: 8,69
Gefunden:
C: 46,43; H: 5,07; N: 7,80.

Das Methyl-N-[[[[[[äthyl(phenoxy)phosphinothioyl]-n-butylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat, welches in Form eines gelben Öles erhalten wurde. Dieses Produkt ergab bei der Elementaranalyse die folgenden Werte:
Berechnet für:
$C_{17}H_{28}N_3O_3PS_3$
C: 45,42; H: 6,28; N: 9,35
Gefunden:
C: 45,46; H: 6,42; N: 8,62.

Das Methyl-N-[[[[[[2-chlorphenoxy(äthyl)phosphinothioyl]anilino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat, welches als gelbes Öl gewonnen wurde. Dieses Produkt lieferte bei der Elementaranalyse die folgenden Ergebnisse:
Berechnet für:
$C_{19}H_{23}ClN_3O_3PS_3$
C: 45,28; H: 4,60; N: 8,34; Cl: 7,03
Gefunden:
C: 45,81; H: 4,74; N: 8,38; Cl: 7,44.

Das Methyl-N-[[[[[[4-chlorphenoxy(äthyl)phosphinothioyl]anilino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat, welches in Form von weissen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 60 bis 62 °C erhalten wurde. Dieses Produkt lieferte bei der Elementaranalyse die folgenden Werte:
Berechnet für:
$C_{19}H_{23}ClN_3O_3PS_3$
C: 45,28; H: 4,60; N: 8,34; Cl: 7,03
Gefunden:
C: 46,25; H: 4,92; N: 7,87; Cl: 6,88.

Das Methyl-N-[[[[[[äthyl(phenoxy)phosphinothioyl]cyclohexylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat, welches in Form von weissen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 129 bis 130 °C erhalten wurde. Dieses Produkt ergab bei der Elementaranalyse die folgenden Werte:
Berechnet für:
$C_{19}H_{30}N_3O_3PS_3$
C: 47,98; H: 6,36; N: 8,83
Gefunden:
C: 48,14; H: 6,57; N: 8,94.

Ferner wurden noch die in der Folge genannten Verbindungen hergestellt:
Das Methyl-N-[[[[[[äthyl(phenoxy)phosphinothioyl]-p-nitroanilino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
das Methyl-N-[[[[[[äthyl(phenoxy)phosphinothioyl]-o-methylanilino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
das Methyl-N-[[[[[[äthyl(phenoxy)phosphinothioyl]-m-trifluormethylanilino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
das Methyl-N-[[[[[[äthyl(phenoxy)phosphinothioyl]-o-chloroanilino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
das Methyl-N-[[[[[[cyclohexyloxy(äthyl)phosphinothioyl]cyclohexylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat,
das Methyl-N-[[[[[[äthyl(p-nitrophenoxy)phosphinothioyl]anilino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat und
das Methyl-N-[[[[[[äthoxy(phenyl)phosphinothioyl]anilino]-thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat.

Beispiel 6

Als Ausgangsmaterial wurde das entsprechende 0-[[Methylamino]carbonyl]oxim eines 2-Alkyl-1,3-dithiolan-2-carboxaldehydes verwendet, sowie ein geeignetes Phosphoramidothioat. Diese Ausgangsmaterialien wurden miteinander unter Reaktionsbedingungen umgesetzt, die ähnlich denjenigen sind, die in Beispiel 2, Teil B beschrieben sind. Man erhielt bei dieser Umsetzung die folgenden Endprodukte:
Das 2-Methyl-1,3-dithiolan-2-carboxaldehyd-0-[[[[diäthoxyphosphinothioyl]anilino]thio]methylcarbamoyl]oxim,
das 2-Methyl-1,3-dithiolan-2-carboxaldehyd-0-[[[[diäthoxyphosphinothioyl]methylamino]thio]methylcarbamoyl]oxim,
das 2-Methyl-1,3-dithian-2-carboxaldehyd-0-[[[[phenoxy(phenyl)phosphinothioyl]äthylamino]thio]methylcarbamoyl]oxim,
das 2-Methyl-1,3-dithian-2-carboxaldehyd-0-[[[[diäthoxyphosphinothioyl]anilino]thio]methylcarbamoyl]oxim,
das 2-Äthyl-1,3-dithian-2-carboxaldehyd-0-[[[[diäthoxyphosphinothioyl]anilino]thio]methylcarbamoyl]oxim,
das 2-Äthyl-1,3-dithian-2-carboxaldehyd-0-[[[[äthoxy(phenoxy)phosphinothioyl]methylamino]thio]methylcarbamoyl]oxim,
das 2-Methyl-1,3-dithian-2-carboxaldehyd-0-[[[[äthoxy(thiophenoxy)phosphinothioyl]methylamino]thio]methylcarbamoyl]oxim und
das 2-Methyl-1,3-dithian-2-carboxaldehyd-0-[[[[diäthoxyphosphinoyl]anilino]thio]methylcarbamoyl]oxim.

Beispiel 7

Als Ausgangsmaterial wurde das in der Literatur beschriebene 0-[[Methylamino]carbonyl]oxim eines 1,3-Dithiolan-2-ones verwendet, und dieses Ausgangsprodukt wurde mit entsprechenden Phosphoramidothioaten nach Arbeitsverfahren umgesetzt, die ähnlich denjenigen sind, die in Beispiel 2, Teil B

beschrieben sind. Man erhielt dabei die folgenden Endprodukte:
Das 1,3-Dithiolan-2-on-0-[[[[diäthoxyphosphinothioyl)methylamino]thio]methylcarbamoyl]oxim,
das 1,3-Dithiolan-2-on-0-[[[[diäthoxyphosphinyl)methylamino]thio]methylcarbamoyl]oxim,
das 1,3-Dithiolan-2-on-0-[[[[diäthoxyphosphinothioyl]anilino]-thio]methylcarbamoyl]oxim,
das 1,3-Dithiolan-2-on-0-[[[[phenoxy(phenyl)phosphinothioyl]methylamino]thio]methylcarbamoyl]oxim und
das 1,3-Dithiolan-2-on-0-[[[[phenoxy(phenyl)phosphinothioyl]äthylamino]thio]methylcarbamoyl]oxim.

Beispiel 8

Als Ausgangsmaterial wurde das in der Literatur bereits beschriebene 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranylmethylcarbamat verwendet, und dieses wurde mit entsprechenden Phosphoramidothioaten umgesetzt, wobei man Arbeitsbedingungen einhielt, die ähnlich denjenigen sind, welche in Beispiel 2, Teil B beschrieben wurden. Man erhielt dabei die in der Folge genannten Endprodukte:
Das 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-[[[diäthoxyphosphinothioyl]methylamino]thio]methylcarbamat,
das 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-[[[äthyl(phenoxy)phosphinothioyl]methylamino]thio]methylcarbamat,
das 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-[[[diäthoxyphosphinothioyl]äthylamino]thio]methylcarbamat,
das 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-[[[diäthylphosphinothioyl]methylamino]thio]methylcarbamat,
das 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-[[[äthoxy(phenyl)phosphinothioyl]anilino]thio]methylcarbamat,
das 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-[[[äthoxy-(äthyl)-phosphinothioyl]methylamino]thio]methylcarbamat,
das 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-[[[äthyl(thiophenoxy)phosphinothioyl]methylamino]thio]methylcarbamat,
das 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-[[[p-chlor-phenyl(methyl) phosphinothioyl]methylamino]thio]methylcarbamat,
das 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-[[[diäthoxyphosphinyl]methylamino]thio]methylcarbamat,
das 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-[[[äthyl(phenoxy)phosphinyl]methylamino]thio]methylcarbamat,
das 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-[[[phenoxy(phenyl)phosphinyl]methylamino]thio]methylcarbamat,
das 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-[[[äthoxy(äthyl) phosphinyl]anilino]thio]methylcarbamat und
das 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-[[[methyl(thiophenoxy)phosphinyl]anilino]thio]methylcarbamat.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I sind wirksame Pestizide, die zur Bekämpfung unerwünschter Schädlinge in der Landwirtschaft, in der Industrie und auch im Haushalt herangezogen werden können. Diese Verbindungen wurden mit den als Vorläufer, bzw. Ausgangsmaterial eingesetzten Methylcarbamaten bezüglich ihrer pestiziden Wirksamkeit verglichen.

Es wurden typische Schädlingsarten bei der Durchführung dieser Tests verwendet, und zwar die folgenden: Aus der Klasse der Schmetterlinge (Lepidoptera) wurden die folgenden Arten verwendet:

Der südliche Heereswurm mit der lateinischen Bezeichnung Prodenia eridania Cramer, der als «SAW» abgekürzt wird,

Der Tabakknospenwurm mit der lateinischen Bezeichnung Heliothis virescens, der als «TB» abgekürzt wird,

der Kohlspanner mit der lateinischen Bezeichnung Trichoplusia ni, der als «CL» abgekürzt wird.

Aus der Klasse der Milben (Acarina) wurde die folgende Art ausgewählt:

die zweifleckige Spinnmilbe mit der lateinischen Bezeichnung Tetranychus urticae Koch, die als «TSSM» abgekürzt wird.

Aus der Klasse der Zweiflügler (Diptera) wurden die folgenden Arten ausgewählt:

die Hausfliege der lateinischen Bezeichnung Musca domestica Linnaeus, die in der Folge als «HF» abgekürzt wird,

sowie das Gelbfieber-Moskito, mit der lateinischen Bezeichnung Aedes aegypti, das in der Folge als «YFM» abgekürzt wird.

Aus der Klasse der Geradflügler (Orthopteren) wurden die folgenden Arten ausgewählt: die Hausgrille, mit der lateinischen Bezeichnung Acheta domesticus Linnaeus, die in der Folge mit «HC» abgekürzt wird, und die deutsche Küchenschabe mit der lateinischen Bezeichnung Blatella germanica Linnaeus, die in der Folge mit «GC» abgekürzt wird.

Aus der Klasse der Käfer (Coleoptera) die Art der Baumwollkapsel-Rüsselkäfer mit der lateinischen Bezeichnung Anthonomus grandis Boheman, der in der Folge mit «BW» abgekürzt wird.

Die Wirksamkeit der erfindungsgemässen Verbindungen gegen wirbellose Schädlinge wurde gezeigt, indem man Konzentrationen anwandte, die manchmal sogar nur 0,5 ppm betrugen, wobei die spezielle angewandte Konzentration von dem jeweils zu bekämpfenden Schädling abhängt. Einige Schädlinge, die zu den wirbellosen Tieren gehören, sind gegenüber den erfindungsgemässen Verbindungen empfindlicher, während andere relativ resistent sein können. Im allgemeinen werden die Verbindungen der Formel I in Konzentrationen angewandt, die im Bereich von etwa 30 ppm bis etwa 6000 ppm liegen.

Im allgemeinen zeigen die erfindungsgemässen Verbindungen eine Abtötungswirksamkeit (Mortalitätsaktivität), die derjenigen als Ausgangsmaterial eingesetzten Methylcarbamate entspricht, während sie gleichzeitig sowohl eine geringere Toxizität als auch eine geringere Phytotoxizität besitzen.

In den folgenden Tests wurden für die jeweils bekämpfte Insektenart die weiter oben angegebenen Abkürzungen verwendet.

4-(Dimethylamino)-3,5-xylyl[[(diäthoxyphosphinothioyl)-n-propylamino]thio]methylcarbamate:

Insekt	*Anwendungs-dosierung*	*Mortalität*
SAW	100 ppm	100
YFM	0,6 ppm	100

Methyl-N-[[[[(diäthoxyphosphinothioyl)isopropylamino]thio]-methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat:

Insekt	*Anwendungs-dosierung*	*Mortalität*
SAW	3,3 ppm	100
CL	3,3 ppm	100
BW	50 ppm	60
HF	25 ppm	80
YFM	1,0 ppm	100

Methyl-N-[[[[(methoxy(phenyl)phosphinothioyl)isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat:

Insekt	*Anwendungs-dosierung*	*Mortalität*
SAW	3,3 ppm	90
CL	3,3 ppm	50

Insekt	*Anwendungs-dosierung*	*Mortalität*
HF	25 ppm	50
BW	25 ppm	80

Die näheren Angaben für die durchgeführten Mortalitätstests sind die folgenden:

Die getesteten Verbindungen wurden hergestellt und analytische Proben jeder dieser getesteten Verbindungen wurden in Aceton aufgelöst. Diese Acetonlösungen wurden als solche aufgetragen oder es wurden Anteile derselben mit einer Tween 20 enthaltenden Benetzungswasser oder einem 10% Saccharose enthaltenden Benetzungswasser verdünnt. Beim Produkt «Tween 20» handelt es sich um ein Polyoxyäthylen-sorbitanmonolaurat. Das «Benetzungswasser» selbst enthielt 0,132 Vol.-Prozent pro Volumen an Tween 20.

Die Tests die mit den Schmetterlingen südlicher Heereswurm und Kohlspanner wurden durchgeführt, indem man Blätter der Henderson-Limabuschbohne (Henderson bush lima bean) verwendete. Diese Buschbohne hatte zwei primäre Blätter pro Setzling. Die Blätter wurden in eine Emulsion der zu testenden Verbindung in dem «Benetzungswasser» eingetaucht, und man liess sie trocknen. Dann gab man sie auf eine befeuchtete Filterscheibe in einer Kunststoff-Petri-schale eines Durchmessers von 9 cm. 5 Larven der jeweils zu testenden Insekten wurden auf die Blätter gegeben, und der Deckel der Petrischale wurde ersetzt und für weitere Auswertungen beiseite gelegt. Drei Parallelversuche wurden für jede Behandlungsdosierung durchgeführt.

Der Test mit der Hausgrille wurde durchgeführt, indem man 5 ml Anteile der Acetonlösungen in die Petrischalen eines Durchmessers von 9 cm einpipetierte, und das Aceton abdampfen liess. 10 Nymphen der Hausgrille wurden in jede behandelte Petrischale eingebracht, und der Deckel wurde wieder aufgesetzt. Für jede Behandlungsdosierung wurden drei Parallelversuche durchgeführt.

Die Tests mit der Hausfliege und mit dem Baumwollkapsel-Rüsselkäfer wurden durchgeführt, indem man einen Baumwollbauschen in der Grösse eines Golfballes mit 10 ml eines Präparates der zu testenden Verbindung, welches unter Verwendung des 10-prozentigen Zuckerbenetzungswassers hergestellt wurde, sättigte. Der gesättigte Bauschen wurde dann in eine Portionierschale gegeben, welche an der Innenoberfläche eines gewachsten Papierbechers befestigt war, wobei dieser Papierbecher ein Fassungsvermögen von ca. 141,7 g besass. Zehn erwachsene Hausfliegen bzw. zehn Rüsselkäfer wurden in die gewachsten Papierbecher eingebracht, und man bedeckte diesen zur weiteren Beobachtung mit einem Kunststoffdeckel. Es wurden bei jeder Behandlungsdosis zwei Vergleichsversuche durchgeführt.

Die Larven des Gelbfieber-Moskitos wurden getestet, indem man geeignete Mengen einer Lösung der zu testenden Verbindung in dem Benetzungswasser und der Acetonlösung zu 100 ml destilliertem Wasser zugab, welches sich in einem gewachsten Papierbecher eines Fassungsvermögens von ca. 141,7 g befand. Zehn Gelbfieber-Moskito-Larven wurden in die Papierbecher eingebracht. Nach 24 Stunden wurde getrocknete Hefe zugegeben. Es wurden zwei Vergleichsversuche für jede Behandlungsdosierung durchgeführt.

Die Tests, die unter Verwendung des südlichen Heereswurmes, der Hausgrille, des Rüsselkäfers, der Hausfliege und des Kohlspanners durchgeführt wurden, beliess man bei 22 °C, während die Tests, die unter Verwendung der Gelbfieber-Moskito-Larven durchgeführt wurden, bei einer Temperatur von 27 °C laufen gelassen wurden.

Die Tests, die bezüglich der Abtötung der Insekten durchgeführt wurden, wobei zu den abgetöteten Insekten auch sterbende Insekten bzw. am Boden liegen bleibende Insekten gezählt wurden, wurden nach 24 Stunden, nach 48 Stunden und manchmal auch nach 72 Stunden ausgewertet.

Bei anderen Tests wurde die Phytotoxizität, die restliche Wirksamkeit und die Toxizität gegenüber Tieren geprüft, indem man beispielsweise das Methyl-N-[[[[[(diäthoxyphosphinothioyl) isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat mit der entsprechenden, als Ausgangsmaterial verwendeten Verbindung, also dem Methyl-N-[[(methylamino)carbonyl]oxy]äthanimidothioat, verglich. Es wurde ein Massstab angewandt, bei dem 0 keine Schädigung anzeigt und 10 eine vollständige Abtötung der Pflanze veranschaulicht. Die neuen, erfindungsgemässen Derivate waren im allgemeinen weniger phytotoxisch als die als Ausgangsmaterial verwendete Verbindung und bedeutend weniger phytotoxisch gegenüber empfindlichen Pflanzen, wie zum Beispiel der Aubergine-Pflanze. Typischerweise hatten die neuen erfindungsgemässen Verbindungen einen durchschnittlichen Phytotoxizitäts-Index, der im Bereich von etwa 1,0 bis 1,5, bei einer Konzentration von 300 bis 600 ppm (Teilen pro Million) lag, und zwar nach einer Einwirkungsdauer von 8 Tagen. Die als Ausgangsmaterial zur Herstellung dieser Verbindungen herangezogenen, keinen Phosphorsäurerest aufweisenden Verbindungen hatten entsprechende Phytotoxizitäts-Indexwerte, die im Bereich von 4,25 bis 5,0 zu finden waren.

Die erfindungsgemässen Verbindungen wurden auch bezüglich ihrer Wirksamkeit beim Zurückbleiben auf den Blättern gegen die Larven des südlichen Herreswurmes auf den Sämlingen der Limabohne getestet. Dabei zeigte es sich, dass die Verbindung Methyl-N-[[[[[(diäthoxyphosphinothioyl)isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat, die eine erfindungsgemässe Verbindung ist, 7 Wochen nach der Aufbringung zu einer 100-prozentigen Mortalität der Larven auf den Bohnenblättern führte, während die Aktivität der als Ausgangsmaterial zur Herstellung der erfindungsgemässen Verbindung verwendeten Äthanimidothioat-Verbindung bei einer äquivalenten Dosierung nach 14 Tagen bereits auf 20% abgenommen hatte.

Zu einem Vergleich der Toxizität gegenüber Säugetieren wurde die Toxizität bei oraler Verabreichung bestimmt, indem man an männliche Ratten die Verbindung Methyl-N-[[[[[(diäthoxyphosphinothioyl)isopropylamino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat verabreichte. Es zeigte sich, dass diese Verbindung weniger als 1/4 der Toxizität des als Ausgangsmaterial verwendeten Methylcarbamates besass. Die akuten oralen LD_{50}-Dosismengen sind 105 mg/kg Körpergewicht bzw. 17 bis 24 mg/kg Körpergewicht.

Wie weiter oben bereits erwähnt wurde, sind die Verbindungen der angegebenen Formel Ia besonders wirksam. Als typisches Beispiel dieser Verbindungsklasse zeigt die Verbindung Methyl-N-[[[[[äthyl(phenoxy)phosphinothioyl]anilino]thio]methylamino]carbonyl]oxy]äthanimidothioat bis zur dreifachen insektiziden Aktivität der als Ausgangsmaterial eingesetzten entsprechenden Grundverbindung, nämlich des Methyl-N-[[(methylamino)carbonyl]oxy]äthanimidothioates, das auch als Lannate bezeichnet wird, wenn man diese beiden Verbindungen gegen Insekten der Klasse Schmetterlinge einsetzt, wie zum Beispiel gegen den südlichen Heereswurm und den Kohlspanner.

Die vorhin gegebenen Testresultate zeigen, dass die erfindungsgemässen Verbindungen zufriedenstellend sind und dass durch sie die Möglichkeiten der Schädlingsbekämpfung in wertvoller Weise erweitert werden. Ferner sieht man aus den Testergebnissen, dass die erfindungsgemässen N-[(Phospinyl)amino]thio-methylcarbamate und die erfindungsgemässen N-[(Phosphinothioyl)amino]thio-methycarbamate verwendet werden können, um Schadinsekten zu bekämpfen, wobei die nach den Beispielen hergestellten Verbindungen in reiner Form, in Form von technisch reinen Verbindungen, wie sie bei der

industriellen Herstellung anfallen, oder in Form von Mischungen spezieller Verbindungen eingesetzt werden können. Andererseits kann vom praktischen Gesichtspunkt her ein Hinweis dafür bestehen, dass es wünschenswert ist, dem Fachmann auf dem Gebiet der Schädlingsbekämpfung eine Formulierung zur Verfügung zu stellen, die ein als Verdünnungsmittel wirkendes Trägermaterial und gegebenenfalls noch weitere Hilfsmittel enthält, so dass die Verteilung der aktiven Verbindungen an den Stellen, wo die Schädlingsbekämpfung stattfinden soll, erleichtert wird, und dass so die Wirksamkeit erhöht und die Wirtschaftlichkeit verbessert wird.

Es gibt eine grosse Anzahl an Verdünnungsmitteln und Trägermaterialien, die zur Anwendung auf dem Gebiet der Schädlingsbekämpfung und zur Herstellung von Formulierungen unter Verwendung der erfindungsgemässen Verbindungen geeignet sind. Üblicherweise werden dispergierbare Trägermaterialien verwendet. Derartige Trägermaterialien können weitere Hilfsmittel enthalten, wie zum Beispiel Netzmittel, Emulgatoren, die Haftung verbessernde Mittel (sogenannte Kleber oder «Sticker») und andere Komponenten, die indirekt zu einer Wirkungsverbesserung beitragen.

Die neuen erfindungsgemässen Carbamate der Formel I sind nützlich gegen Insekten, Rundwürmer (Nematoden) und Milben und sie können in Formulierungen angewandt werden, die beispielsweise Stäube, benetzbare Pulver, emulgierbare Konzentrate, wässrige Dispersionen, Lösungen und fliessfähige Cremen sind. Diese Mittel können auf irgendeinen Ort aufgetragen werden, wie zum Beispiel auf den Boden, auf die Pflanzen, auf die Blätter, auf die Samen oder andere Teile der Pflanzen. Körnige Formulierungen können hergestellt werden und auf den Boden oder auf Oberflächen aufgebracht werden. Ferner können die neuen erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I der einzige aktive Bestandteil in einer Formulierung sein, oder die fragliche Formulierung kann noch weitere Wirkstoffe mit insektizider oder mitizider oder nematozider Wirksamkeit enthalten.

Diejenigen neuen Verbindungen der Formel I, die Feststoffe sind, können leicht in Form von Stäuben formuliert werden, indem man eine Mischung der fraglichen Verbindung und ein pulverförmiges Trägermaterial miteinander vermahlt. Diese Vermahlung wird üblicherweise unter Verwendung einer Kugelmühle, einer Hammermühle oder durch Luftgebläse-Zerstäubung erreicht.

Geeigneterweise beträgt die zuletzt erzielte Teilchengrösse der Partikel weniger als 60 Mikron. Vorzugsweise haben 95% der Teilchen eine Teilchengrösse von weniger als 50 Mikron und etwa 75% der Teilchen haben Teilchengrössen, die im Bereich von 5 bis 20 Mikron zu finden sind. Stäube der erwähnten Feinheit der Zerkleinerung oder Verteilung sind üblicherweise freifliessende Pulver und sie können auf Tiere aufgebracht werden und auch auf leblose Gegenstände sowie ferner auf Fruchtbäume, Erntepflanzen und auch auf den Boden, so dass eine geeignete Verteilung und Bedeckung erreicht wird. Die Stäube sind insbesondere gut geeignet, um Insekten und Milben wirksam in weiten Bereichen zu bekämpfen und zwar, indem man diese Mittel mit Flugzeugen aufbringt. Stäube sind auch geeignet, um auf die Unterseite von Pflanzenblättern aufgebracht zu werden.

Typische Beispiele für geeignete pulverförmige Trägermaterialien sind natürliche Tone, wie zum Beispiel Chinaton, Georgia-ton, Barden-ton, Attapulgus, Kaolin und Bentonitton. Mineralien können in ihrer natürlichen Form, wie sie aus der Erde gewonnen werden, eingesetzt werden, wie zum Beispiel Talkum, Pyrophillit, Quarz, Diatomeenerde, Fuller-erden, Kreide, Schwefel, Kieselsäure enthaltende Materialien, wie zum Beispiel Kieselsäure und Silikate. Ferner können die Mineralien in chemischer Hinsicht modifiziert werden, wie zum Beispiel gewaschener Bentonit oder kolloidale Kieselsäure. Es können auch organische mehlartige Materialien verwendet werden, wie zum Beispiel Holz-, Walnuss-Schalen; Sojabohnenmehl, Baumwollsamenmehl und Tabakmehl, und freifliessende hydrophobe Stärken.

Stäube können auch hergestellt werden, indem man die Phosphinsäure-derivate der Aminothiomethyl-carbamat-pestizide der Formel I in einem flüchtigen Lösungsmittel auflöst, wie zum Beispiel in Methylenchlorid, und diese Lösung mit einem pulverförmigen Trägermaterial vermischt und anschliessend das Lösungsmittel abdampft.

Die Anteile, in welchen die pulverförmigen Trägermaterialien und die aktiven Verbindungen der Formel I angewandt werden, können über weite Bereiche schwanken, und zwar in Abhängigkeit von der Verwendung, für welche die Mittel vorgesehen sind und in Abhängigkeit davon, ob Insekten, Würmer oder Milben bekämpft werden sollen und auch in Abhängigkeit von den Behandlungsbedingungen. Im allgemeinen enthalten staubförmige Formulierungen bis zu etwa 90%, bezogen auf das Gewicht, an dem aktiven Bestandteil.

Wenn die Formulierungen dispergierbare Pulver sind, dann werden sie zweckmässigerweise hergestellt, indem man ein oberflächenaktives Mittel in eine staubförmige Formulierung einverleibt, die wie oben beschrieben hergestellt wurde. Wenn man etwa 0,1 bis etwa 5% eines oberflächenaktiven Mittels in einen Staub einverleibt, dann ist das so erhaltene dispergierbare Pulver speziell gut geeignet, um weiter mit Wasser vermischt zu werden, wobei man dann eine Behandlungsbrühe erhält, die geeignet ist, um auf unbelebte Materie und Produkte auf Fruchtbäume, Feldpflanzen, den Erdboden oder auf lebende Tiere, beispiels weise Nutzvieh, versprüht zu werden. Die dispergierbaren Pulver können mit Wasser vermischt werden, wobei man irgendeine beliebige Konzentration an dem aktiven Bestandteil erhält und diese Mischung kann dann in ausreichenden Mengen aufgebracht werden, so dass man vorher bestimmte Anwendungsdosierungen und eine einheitliche Verteilung erzielt. Wenn man diese möglichen Anwendungsformen und die Variationen in Betracht zieht, dann können erfindungsgemässe Mittel, welche dispergierbare Pulver sind, die die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I enthalten, in geeigneter Weise, vorzugsweise etwa 5% bis etwa 80% des aktiven Bestandteiles, enthalten.

Typische Beispiele für oberflächenaktive Mittel, die bei der Herstellung von erfindungsgemässen Mitteln in Form von dispergierbaren Pulverformulierungen geeignet sind, sind Alkylsulfate und Sulfonate, wie zum Beispiel Alkylarylsulfonate sowie ferner Sulfo-bernsteinsäure-ester, Polyoxyäthylensulfate, Polyoxyäthylen-sorbitan-monolaurat, Alkylaryl-polyäthersulfate, Alkyl-aryl-polyätheralkohole, Alkyl-naphthalinsulfonate, Alkylquaternäre Ammoniumsalze, sulfatierte Fettsäuren und deren Ester, sulfatierte Fettsäureamide, Glycerin-mannitan-laurat, Polyalkyläther-Kondensationsprodukte von Fettsäuren, Ligninsulfonate und ähnliche. Die bevorzugte Klasse an oberflächenaktiven Mitteln sind Mischungen aus sulfonierten Ölen und Polyalkohol-carbonsäure-estern (Emcol H-77), Mischungen aus Polyäthoxyäthanolen, wie zum Beispiel die Produkte Triton X-151, Triton X-161 und Triton X-171, wie beispielsweise etwa gleiche Teile aus Natrium-kerylbenzol-sulfonat und Isooctylphenoxy-polyäthoxy-äthanol, wobei die zuletzt genannte Komponente etwa zwei Äthoxygruppen pro Molekül enthält, und Mischungen aus Calcium-alkylaryl-sulfonaten und polyäthoxylierten Pflanzenölen (beispielsweise Agrimul N_2S). Man sieht freilich, dass die oben vorgeschlagenen Sulfat-oberflächenaktiven Mittel und Sulfonat-oberflächenaktiven Mittel vorzugsweise in Form ihrer löslichen Salze, beispielsweise als Natriumsalze, eingesetzt werden. Alle diese oberflächenaktiven Mittel sind in der Lage, die Oberflächenspannung des Wassers in Konzentrationen von etwa 1% oder noch tieferen Konzentrationen zu vermindern. Die dispergierbaren Pulverformulierungen kön-

nen hergestellt werden, indem man, falls dies erwünscht ist, eine Mischung von oberflächenaktiven Mitteln der oben angegebenen Arten verwendet.

Eine geeignete Formulierung in Form eines dispergierbaren Pulvers kann man erhalten, indem man 327 kg an Georgiaton, 4,5 kg an Isooctylphenoxy-polyäthoxyäthanol (Triton X-100) als Benetzungsmittel, 9 kg eines polymerisierten Natriumsalzes einer substituierten Benzoid-langkettigen Sulfonsäure (Daxad 27) als Dispergiermittel und 113 kg des aktiven Bestandteiles vermischt, beispielsweise der nach dem Verfahren gemäss Beispiel 2 hergestellten Verbindung, worauf dann nach dem Vermischen die Mischung vermahlen wird. Die so erhaltene Formulierung hat den folgenden Prozentsatz an Komponenten, wobei hier überall die Teile Gewichtsteile sind, falls nicht ausdrücklich andere Angaben vorliegen:

Bestandteil	Gewichts-prozent
Aktiver Bestandteil	25
Isooctylphenoxy-polyäthoxyäthanol	1
Polymerisiertes Natriumsalz von substituierten Benzoid-lang-kettigen-Sulfonsäuren	2
Georgia-ton	72

Wenn man die oben erwähnte Formulierung in Wasser in einer Menge von ca. 4,54 kg der Formulierung pro ca. 379 Liter Wasser dispergiert, dann erhält man eine versprühbare Formulierung, die etwa 0,3% (also 3000 ppm) an dem aktiven Bestandteil enthält, und diese Formulierung kann gegen Insekten oder Milben verwendet werden, indem man sie auf Pflanzen, Fruchtbäume oder andere Aufenthaltsorte der Insekten oder Milben aufbringt oder indem man sie zur Bodenbehandlung gegen Würmer einsetzt.

Falls es erwünscht ist, können Dispergiermittel, wie zum Beispiel Methylcellulose, Polyvinylalkohol, Natriumlignin-sulfonate und ähnliche, erfindungsgemässen Mittel in Form von dispergierbaren Pulverformulierungen einverleibt werden. Haftmittel oder Klebemittel, also sogenannte «Sticker», wie zum Beispiel Pflanzenöle, natürlich vorkommende gummiartige Materialien, Kasein, Produkte mit der Bezeichnung «Zonarez B», eine Reihe von polymerisierten Terpenen, Produkte mit der Bezeichnung «Unicez 709», Kunstharze, die sich von Maleinsäure ableiten, Polypol, teilweise dimerisierte Naturharzsäuren (Kolophoniumsäuren) und Dymerex, nämlich eine dimere Naturharzsäure, und andere Produkte können ferner in den Mitteln enthalten sein. Ausserdem können korrosionshemmende Mittel, wie zum Beispiel Epichlorhydrin und Antischaum-Mittel, wie zum Beispiel Stearinsäure, ebenfalls zugesetzt werden. Verfahren zur Einverleibung dieser Mittel in Pestizidformulierungen sind für den Fachmann wohl bekannt und derartige Verfahren können auch bei der Formulierung der erfindungsgemässen Mittel eingesetzt werden.

Die neuen erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I können auch auf Insekten, Milben, Gegenstände oder Orte wo diese vorkommen, unter Verwendung von wässrigen Sprays, aufgebracht werden, die keinen festen Träger enthalten. Da jedoch die erfindungsgemässen Verbindungen selbst relativ unlöslich in Wasser sind, werden sie vorzugsweise in einem geeigneten inerten organischen Lösungsmittel gelöst. Vorteilhafterweise ist der Lösungsmittelträger mit Wasser unmischbar, so dass eine Emulsion des Lösungsmittelträgers in Wasser hergestellt werden kann. Wenn andererseits ein mit Wasser mischbarer Lösungsmittelträger verwendet wird, wie zum Beispiel Äthanol, dann wird sich der Lösungsmittelträger im Wasser auflösen und ein Überschuss an den Verbindungen der Formel I wird aus der Lösung ausfallen.

Wenn man eine Öl-in-Wasser Emulsion herstellt, dann wird die Lösungsmittelphase gewöhnlich in der Wasserphase dispergiert und die dispergierte Phase enthält den aktiven Bestandteil. Auf diese Art kann man eine einheitliche Verteilung eines wasserunlöslichen aktiven Bestandteiles in einem wässrigen Spray erreichen. Ein Lösungsmittelträger, in welchem die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I gut löslich sind, ist wünschbar, so dass eine relativ hohe Konzentration des aktiven Bestandteiles erreicht werden kann. Manchmal können ein oder mehrere Lösungsmittelträger mit oder ohne weiterem Lösungsmittel (ein sogenanntes Co-Lösungsmittel)verwendet werden, um konzentrierte Lösungen des aktiven Bestandteiles zu erreichen. Dabei muss das Hauptaugenmerk darauf gelenkt werden, ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel für den aktiven Bestandteil zu verwenden, welches den aktiven Bestandteil über weite Konzentrationsbereiche in Lösung hält, nämlich über so weite Konzentrationsbereiche, die für die Aufbringung des aktiven Bestandteiles auf die Insekten oder Milben geeignet sind.

Wenn die erfindungsgemässen Mittel emulgierbare Konzentrate sind, dann können sie hergestellt werden, indem man den aktiven Bestandteil und ein oberflächenaktives Mittel in einem im wesentlichen mit Wasser nicht mischbaren Träger vermischt. Als mit Wasser nicht mischbarer Träger bezeichnet man beispielsweise einen Träger, der in Wasser in einem Ausmass von weniger als 2,5 Vol.-% bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 30 °C löslich ist. Als Beispiele für derartige, mit Wasser nicht mischbare Trägermaterialien seien genannt: Cyclohexanon, Methylpropylketon, Sommeröle, Äthylendichlorid, aromatische Kohlenwasserstoffe wie zum Beispiel Benzol, Toluol und Xylol, sowie ferner hochsiedende Erdölkohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Kerosin, Dieselöl und ähnliche. Falls es erwünscht ist, kann ein weiteres Lösungsmittel, also ein Co-Lösungsmittel, eingesetzt werden, wie zum Beispiel Methyl-äthylketon, Aceton, Isopropanol und ähnliche, wobei dieses Co-Lösungsmittel mit einem Lösungsmittelträger einverleibt werden kann, um die Löslichkeit der aktiven Bestandteile zu erhöhen. Wässrige Emulsionen werden dann in der Regel hergestellt, indem man mit Wasser vermischt, um irgendeine erwünschte Konzentration des aktiven Bestandteiles zu erreichen. Die oberflächenaktiven Mittel, die in den erfindungsgemässen wässrigen Emulsionen angewandt werden können, sind die oben bereits angeführten. Auch Mischungen an oberflächenaktiven Mitteln können verwendet werden, falls dies erwünscht ist.

Vorteilhafterweise soll die Konzentration des aktiven Bestandteiles in den emulgierbaren Konzentraten im Bereich von etwa 5 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% liegen, vorzugsweise im Bereich von etwa 10 Gew.-% bis etwa 40 Gew.-%. Ein Konzentrat, welches 20 Gew.-% der aktiven Verbindung, gelöst in einem wasserunmischbaren Lösungsmittel der oben erwähnten Art enthält, kann mit einem wässrigen Medium in einem Anteil von 13 ml des Konzentrates pro 3,79 Liter (1 Gallone) wässrigem Medium vermischt werden, wobei man dann eine Mischung erhält, die 700 Teile des aktiven Bestandteiles pro Million Teilen des flüssigen Trägermateriales enthält. In ähnlicher Weise können 1,06 Liter (1 (1 Quart) einer 20% konzentrierten Mischung mit 155 Litern (40 Gallonen) Wasser vermischt werden, wobei man 1200 ppm (Teile pro Million) des aktiven Bestandteiles erhält. In gleicher Weise können auch stärker konzentrierte Lösungen des aktiven Bestandteiles hergestellt werden.

Wenn die erfindungsgemässen Mittel in Form von Konzentratformulierungen vorliegen, die in Form von wässrigen Dispersionen von Emulsionen eingesetzt werden sollen, dann können diese Formulierungen auch ein Feuchthaltemittel enthalten; d.h. unter Feuchthaltemittel versteht man ein Mittel, welches ein Austrocknen der Zusammensetzung in Berührung mit dem Material, auf welches sie aufgebracht wurde, verzögert. Beispiele für geeignete Feuchthaltemittel sind Glycerin, Diäthylengly-

col, löslich gemachte Lignine wie zum Beispiel Calciumlignin-sulfonat und ähnliche Mittel.

Die erfindungsgemässen Mittel können ferner in Form von körnigen Formulierungen vorliegen, die gut geeignet sind, um auf den Boden aufgebracht zu werden, wenn eine Dauerhaftigkeit erwünscht ist. Granulate können leicht mit der Hand aufgestreut werden, und zwar über weite Flächen oder lokalisiert, beispielsweise in Form einer reihenweisen Aufbringung. Die einzelnen Körner können eine beliebige erwünschte Grösse haben, die im Bereich von 10 bis 60 Mesh der USA-Siebserie liegt, also entsprechend einer lichten Maschenweite von 2 bis 0,25 mm liegt, und vorzugsweise ist die Teilchengrösse im Bereich von 20 bis 40 Mesh der USA-Siebserie, also entsprechend einer lichten Maschenweite von 0,84 mm bis 0,42 mm zu finden. Granulate können hergestellt werden, indem man den aktiven Bestandteil in einem Lösungsmittel löst, wie zum Beispiel Methylenchlorid, Xylol oder Aceton, und die Lösung auf eine bestimmte Menge eines körnig vorliegenden absorbierenden Trägermateriales aufbringt. Typische Beispiele für absorbierende Trägermaterialien sind gemahlene Maiskolben, gemahlene Wahlnuss-schalen, gemahlene Erdnuss-schalen und ähnliche. Falls es erwünscht ist, kann der imprägnierte granulierte, absorbierbare Träger mit einem Beschichtungsmaterial versehen sein, welches gewährleistet, dass das Korn unverändert vorhanden bleibt, bis das Granulat auf einen Gegenstand oder diejenigen Stellen aufgebracht ist, wo dann günstigerweise die Freisetzung des aktiven Bestandteiles stattfindet.

Die Mengen, in welchen die aktiven Bestandteile bei der Bekämpfung von Insekten und Milben angewandt wird, oder bei der Behandlung des Bodens eingesetzt werden, oder an anderen Stellen zur Anwendung gelangen, hängt von der Art des Schädlings ab, der bekämpft werden soll, und auch davon, ob erwünschte lebende Organismen anwesend sind oder abwesend sind, und ferner von den Temperaturbedingungen, unter welchen die Behandlung stattfindet, und von dem Verfahren und der Wirksamkeit der Aufbringung. Im allgemeinen erzielt man eine insektizide Aktivität oder mitizide Aktivität, wenn man die erfindungsgemässen Verbindungen in Konzentrationen aufbringt, die im Bereich von etwa 5 ppm bis etwa 2000 ppm zu finden sind, wobei bevorzugte Konzentrationen im Bereich von etwa 30 ppm bis etwa 1000 ppm liegen. Wenn man Rundwürmer bekämpfen will, dann sind im allgemeinen Konzentrationen an der aktiven Verbindung im Bereich von ca. 4,54 kg pro ca. 4 050 m^2 bis ca. 22,7 kg pro ca. 4 050 m^2 notwendig.

Die Formulierungen, welche die neuen erfindungsgemässen Thiocarbamate der Formel I enthalten, können auf Insekten, Milben, Würmer, den Erdboden oder andere Orte nach üblichen Methoden aufgebracht werden. Beispielsweise kann eine bestimmte Bodenfläche, ein Gebäude oder eine Pflanze behandelt werden, indem man ein benetzbares Pulver unter Verwendung einer mit der Hand betriebenen, auf dem Rücken getragenen Sprühvorrichtung aufbringt. Wenn man Tiere, wie zum Beispiel Vieh, behandeln will, dann kann man dazu Tauchbäder verwenden. Stäube können mit Hilfe von Pulververstäubern oder mit Hilfe von mit der Hand betriebenen Verstäubern aufgetragen werden. Creme-artige Formulierungen oder Salbenformulierungen können auf die Haut oder auf Gegenstände aufgebracht werden, um eine verlängernde Schützung gegen Insekten oder Milben zu erreichen.

Die erfindungsgemässen aktiven Verbindungen können auch in relativ verdünnter Form in einem dispergierbaren insektiziden Trägermaterial formuliert werden, welches zur Anwendung im Haushalt geeignet ist. Dementsprechend können die aktiven Bestandteile in Stäuben formuliert werden, die etwa 0,1% bis 5,0% des aktiven Bestandteiles zusammen mit einem desodorierten Kerosin für Anwendungsformen als Aerosol enthalten.

Für den Fachmann ist es klar, dass die Bedingungen, die angetroffen werden, wenn das erfindungsgemässe Verfahren zur Schädlingsbekämpfung durchgeführt wird oder die erfindungsgemässen Formulierungen verwendet werden, je nach der Praxis stark variieren können. Zu diesen Variablen, die von Einfluss sind, gehören das Ausmass des Befalles durch die Schädlinge, die jeweilige Schädlingsart die bekämpft werden soll, die jeweiligen Stellen an denen die Behandlung durchgeführt werden soll, die Art der Pflanzen, die behandelt werden soll, und die vorherrschenden Wetterbedingungen, wie zum Beispiel die Temperatur, die relative Feuchtigkeit, Regenfälle und Tau, und ähnliche weitere Variablen.