

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

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

636 361

②1 Gesuchsnummer: 6322/78

③3 Inhaber:  
Sankyo Company Limited, Chuo-ku/Tokyo (JP)

②2 Anmeldungsdatum: 09.06.1978

②2 Erfinder:  
Kazuo Tomita, Shinagawa-ku/Tokyo (JP)  
Tadashi Murakami, Shinagawa-ku/Tokyo (JP)  
Hideakira Tsuji, Yasu-gun/Shiga-Pref. (JP)  
Keigo Matsumoto, Yasu-gun/Shiga-Pref. (JP)  
Katsuhiro Fujita, Yasu-gun/Shiga-Pref. (JP)  
Shinji Yokoi, Yasu-gun/Shiga-Pref. (JP)

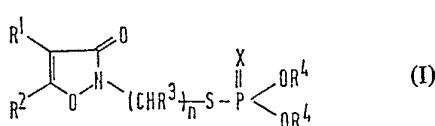
②4 Patent erteilt: 31.05.1983

⑦4 Vertreter:  
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG,  
Patentanwälte, Basel

④5 Patentschrift  
veröffentlicht: 31.05.1983

⑤4 Einen Isoxazolinonring enthaltende Mono- und Dithiophosphorsäureester.

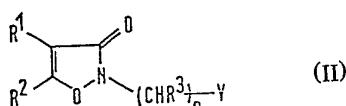
⑥7 Die Verbindungen der Formel:



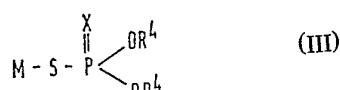
In den Formeln haben R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und X die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen und Y und M die im Anspruch 4 angegebene Bedeutung.

sind wertvolle Insektizide und/oder Akarizide.

Sie werden hergestellt durch Umsetzung einer Verbindung der Formel:

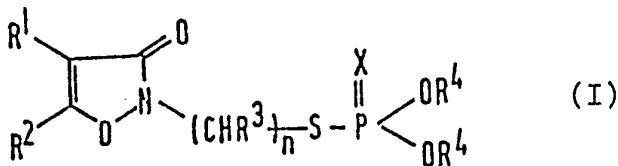


mit einer Verbindung der Formel:



## PATENTANSPRÜCHE

## 1. Verbindungen der Formel:



worin  $R^1$  Wasserstoff, einen niederen Alkylrest oder ein Halogenatom,  $R^2$  Wasserstoff, einen niederen Alkylrest oder eine Phenylgruppe,  $R^3$  Wasserstoff, einen niederen Alkylrest oder eine Phenylgruppe,  $R^4$  einen niederen Alkylrest, X Sauerstoff oder Schwefel und n die Zahl 1 oder 2 bedeuten und, sofern n die Zahl 2 darstellt, die Symbole  $R^3$  gleiche oder verschiedene Bedeutung haben.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^1$  das Wasserstoffatom, die Methylgruppe oder ein Halogenatom,  $R^2$  das Wasserstoffatom, einen niederen Alkylrest oder eine Phenylgruppe,  $R^3$  das Wasserstoffatom oder die Methylgruppe,  $R^4$  einen niederen Alkylrest, X das Schwefelatom und n die Zahl 1 bedeuten.

3. O,O-Diäethyl-S-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-

ylmethyl)-dithiophosphat,

O,O-Diäethyl-S-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-thiophosphat,

O,O-Diäethyl-S-(4-chlor-5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,

O,O-Diäethyl-S-(4-chlor-5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-thiophosphat,

O,O-Diäethyl-S-(4-chlor-3-oxo-5-phenyl-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,

O,O-Diäethyl-S-(3-oxo-5-phenyl-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,

O,O-Dimethyl-S-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,

O,O-Diäethyl-S-(3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,

O,O-Diäethyl-S-(3-oxobenzisoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,

O,O-Diäethyl-S-[2-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-yl)-äthyl]-dithiophosphat,

O,O-Diäethyl-S-[1-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-yl)-äthyl]-dithiophosphat,

O,O-Dimethyl-S-[1-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-yl)-äthyl]-dithiophosphat,

O,O-Dimethyl-S-[1-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-yl)-äthyl]-dithiophosphat,

O,O-Dimethyl-S-(3-oxobenzisoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,

O,O-Diäethyl-S-[α-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-yl)-benzyl]-dithiophosphat,

O,O-Dimethyl-S-(4-chlor-5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,

O,O-Diisopropyl-S-(4-chlor-5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,

O,O-Dimethyl-S-(4-chlor-3-oxo-5-phenyl-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,

O,O-Di-n-propyl-S-(4-chlor-3-oxo-5-phenyl-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,

O,O-Diisopropyl-S-(4-chlor-3-oxo-5-phenyl-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,

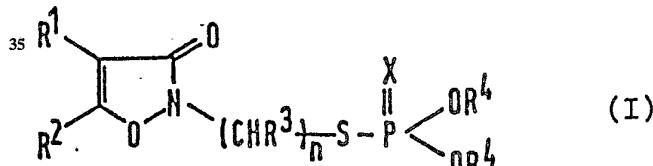
O,O-Dimethyl-S-(3-oxo-5-phenyl-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,

O,O-Di-n-propyl-S-(3-oxo-5-phenyl-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,

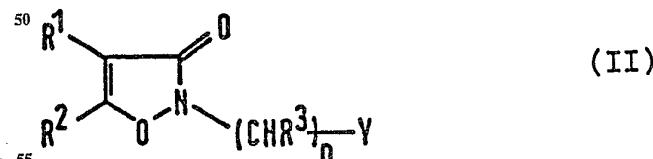
O,O-Diisopropyl-S-(3-oxo-5-phenyl-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,

- 5 O,O-Di-n-propyl-S-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,
  - 10 O,O-Diisopropyl-S-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,
  - 15 O,O-Di-n-propyl-S-(4-chlor-5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,
  - 20 O,O-Dimethyl-S-(4-brom-5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,
  - 25 O,O-Diisopropyl-S-(4-brom-5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,
  - 30 O,O-Diäethyl-S-[α-(4-chlor-5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-yl)-benzyl]-thiophosphat,
  - 35 O,O-Diäethyl-S-[α-(3-oxo-5-phenyl-4-isoxazolin-2-yl)-benzyl]-dithiophosphat
- als Verbindungen nach Anspruch 1.

4. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel:



worin  $R^1$  Wasserstoff, einen niederen Alkylrest oder ein Halogenatom,  $R^2$  Wasserstoff, einen niederen Alkylrest oder eine Phenylgruppe,  $R^3$  Wasserstoff, einen niederen Alkylrest oder eine Phenylgruppe,  $R^4$  einen niederen Alkylrest, X Sauerstoff oder Schwefel und n die Zahl 1 oder 2 bedeuten und, sofern n die Zahl 2 darstellt, die Symbole  $R^3$  gleiche oder verschiedene Bedeutung haben, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel:



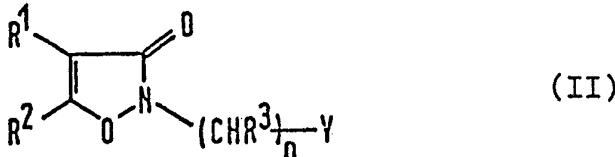
worin Y ein Halogenatom bedeutet und  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und n die obigen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der Formel:



worin  $R^4$  und X die obigen Bedeutungen haben und M ein Alkalimetallatom, ein Ammoniumion oder ein organisches Ammoniumion bedeutet, umsetzt.

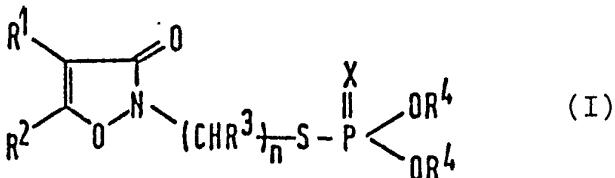
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in einem inerten Lösungsmittel bei ungefähr Zimmertemperatur durchführt.

6. Mittel zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Verbindung der Formel:



ist, worin R<sup>1</sup> Wasserstoff, einen niederen Alkylrest oder ein Halogenatom, R<sup>2</sup> Wasserstoff oder einen niederen Alkylrest oder eine Phenylgruppe, R<sup>3</sup> Wasserstoff, einen niederen Alkylrest oder eine Phenylgruppe, Y ein Halogenatom und n die Zahl 1 oder 2 bedeuten und, sofern n die Zahl 2 darstellt, die Symbole R<sup>3</sup> gleiche oder verschiedene Bedeutung haben.

7. Insektizide bzw. akarizide Präparate, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Wirksubstanz mindestens eine Verbindung der Formel:



worin R<sup>1</sup> Wasserstoff, einen niederen Alkylrest oder ein Halogenatom, R<sup>2</sup> Wasserstoff, einen niederen Alkylrest oder eine Phenylgruppe, R<sup>3</sup> Wasserstoff, einen niederen Alkylrest oder eine Phenylgruppe, R<sup>4</sup> einen niederen Alkylrest, X Sauerstoff oder Schwefel und n die Zahl 1 oder 2 bedeuten und, sofern n die Zahl 2 darstellt, die Symbole R<sup>3</sup> gleiche oder verschiedene Bedeutung haben, enthalten.

8. Präparate nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>1</sup> das Wasserstoffatom, die Methylgruppe oder ein Halogenatom, R<sup>2</sup> das Wasserstoffatom, einen niederen Alkylrest oder eine Phenylgruppe, R<sup>3</sup> das Wasserstoffatom oder die Methylgruppe, R<sup>4</sup> einen niederen Alkylrest, X das Schwefelatom und n die Zahl 1 bedeuten.

9. Präparate nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Wirksubstanz

O,O-Diäthyl-S-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,

O,O-Diäthyl-S-(4-chlor-5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,

O,O-Diäthyl-S-(4-chlor-3-oxo-5-phenyl-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,

O,O-Diäthyl-S-(3-oxo-5-phenyl-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,

O,O-Dimethyl-S-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,

O,O-Diäthyl-S-(3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,

O,O-Diäthyl-S-(3-oxobenzisoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,

O,O-Dimethyl-S-[1-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-yl)-äthyl]-dithiophosphat,

O,O-Dimethyl-S-(3-oxobenzisoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,

O,O-Dimethyl-S-(4-chlor-5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,

O,O-Diisopropyl-S-(4-chlor-5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,

O,O-Dimethyl-S-(3-oxo-5-phenyl-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,

ist, worin R<sup>1</sup> Wasserstoff, einen niederen Alkylrest oder ein Halogenatom, R<sup>2</sup> Wasserstoff, einen niederen Alkylrest oder eine Phenylgruppe, R<sup>3</sup> Wasserstoff, einen niederen Alkylrest oder eine Phenylgruppe, R<sup>4</sup> einen niederen Alkylrest, X Sauerstoff oder Schwefel und n die Zahl 1 oder 2 bedeuten und, sofern n die Zahl 2 darstellt, die Symbole R<sup>3</sup> gleiche oder verschiedene Bedeutung haben.

O,O-Di-n-propyl-S-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,

O,O-Diisopropyl-S-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,

5 O,O-Di-n-propyl-S-(4-chlor-5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,

O,O-Diäthyl-S-(4-brom-5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,

O,O-Diisopropyl-S-(4-brom-5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-

10 2-ylmethyl)-dithiophosphat,

O,O-Diäthyl-S-(3-oxo-5-n-propyl-4-isoxazolin-2-

ylmethyl)-dithiophosphat,

O,O-Diäthyl-S-(4,5-dimethyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-

ylmethyl)-dithiophosphat,

15 O,O-Diisopropyl-S-(4,5-dimethyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-

ylmethyl)-dithiophosphat oder

O,O-Diäthyl-S-[ $\alpha$ -(4-chlor-5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-

yl)-benzyl]-thiophosphat ist.

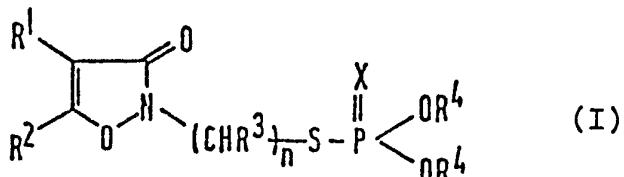
20

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen Isoxazolinonring enthaltende Mono- und Dithiophosphorsäureester,

25 die wertvolle insektizide und akarizide Eigenschaften haben.

Insekten und spinnenartige Tiere verursachen bekanntlich erhebliche Schäden an Pflanzen und dies sowohl in der Landwirtschaft als auch bei Hauspflanzen, wobei sie eine ernste Gefahr für das Wohlbefinden darstellen können. Es wurden daher erhebliche Kosten zur Zerstörung solcher Tiere eingesetzt. Wenngleich man bereits verschiedene insektizide und akarizide Mittel kennt, müssen doch viele dieser Mittel mit äusserster Vorsicht benutzt werden, weil sie in Bezug auf Menschen und Tiere gesundheitswidrig oder phytotoxisch sind. Hinzu kommt, dass Insekten und spinnenartige Tiere wegen ihrer kurzen Lebenszyklen eine Immunität gegen die üblicherweise verwendeten Insektizide und Akarizide entwickeln können, so dass stets ein Bedarf nach neuen, insektizide und akarizide Eigenschaften aufweisenden Verbindungen besteht.

Die erfundungsgemässen Verbindungen entsprechen der Formel:



45 50 worin R<sup>1</sup> Wasserstoff, einen niederen Alkylrest oder ein Halogenatom, R<sup>2</sup> Wasserstoff, einen niederen Alkylrest oder eine Phenylgruppe, R<sup>3</sup> Wasserstoff, einen niederen Alkylrest oder eine Phenylgruppe, R<sup>4</sup> einen niederen Alkylrest, X Sauerstoff oder Schwefel und n die Zahl 1 oder 2 bedeuten und, sofern n die Zahl 2 darstellt, die Symbole R<sup>3</sup> gleiche oder verschiedene Bedeutung haben.

Die Erfindung bezieht sich auch auf insektizide und/oder akarizide Präparate, welche mindestens eine Verbindung der obigen Formel I als Wirksubstanz enthalten.

60 65 In der obigen Definition soll die Bezeichnung «Niederalkyl» vorzugsweise einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

Sofern in der Verbindung der obigen Formel I R<sup>1</sup> einen niederen Alkylrest darstellt, wird es sich vorzugsweise um den Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl- oder n-Butylrest handeln. Sofern R<sup>1</sup> ein Halogenatom ist, kann es sich um ein Chlor-, Brom-, Jod- oder Fluoratom handeln.

Sofern R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup>, welche gleich oder verschieden sein

können, niedere Alkylreste bedeuten, so sind sie beispielsweise Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl- oder n-Butylgruppen.

Eine bevorzugte Klasse von Verbindungen der Formel I sind solche, in welchen R<sup>1</sup> das Wasserstoffatom, den Methylrest oder ein Halogenatom, R<sup>2</sup> das Wasserstoffatom, einen niederen Alkylrest oder eine Phenylgruppe, R<sup>3</sup> das Wasserstoffatom oder den Methylrest, R<sup>4</sup> einen niederen Alkylrest, X das Schwefelatom und n die Zahl 1 bedeuten.

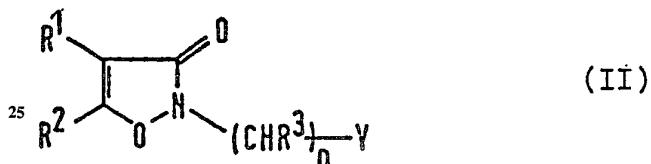
Nachstehend findet sich eine nicht beschränkende Liste von Verbindungen der Formel I. Die Zahlen werden angegeben, um diese Verbindungen in den folgenden Beispielen zu identifizieren.

1. O,O-Diäthyl-3-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,
2. O,O-Diäthyl-S-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-thiophosphat,
3. O,O-Diäthyl-S-(4-chlor-5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,
4. O,O-Diäthyl-S-(4-chlor-5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-thiophosphat,
5. O,O-Diäthyl-S-(4-chlor-3-oxo-5-phenyl-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,
6. O,O-Diäthyl-S-(3-oxo-5-phenyl-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,
7. O,O-Dimethyl-S-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,
8. O,O-Diäthyl-S-(3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,
9. O,O-Diäthyl-S-(3-oxobenzisoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,
10. O,O-Diäthyl-S-[2-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-yl)-äthyl]-dithiophosphat,
11. O,O-Diäthyl-S-[1-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-yl)-äthyl]-dithiophosphat,
12. O,O-Dimethyl-S-[1-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-yl)-äthyl]-dithiophosphat,
13. O,O-Dimethyl-S-[1-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-yl)-äthyl]-dithiophosphat,
14. O,O-Dimethyl-S-(3-oxobenzisoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,
15. O,O-Diäthyl-S-[α-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylbenzyl]-dithiophosphat,
16. O,O-Dimethyl-S-(4-chlor-5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,
17. O,O-Diisopropyl-S-(4-chlor-5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,
18. O,O-Dimethyl-S-(4-chlor-3-oxo-5-phenyl-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,
19. O,O-Di-n-propyl-S-(4-chlor-3-oxo-5-phenyl-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,
20. O,O-Diisopropyl-S-(4-chlor-3-oxo-5-phenyl-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,
21. O,O-Dimethyl-S-(3-oxo-5-phenyl-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,
22. O,O-Di-n-propyl-S-(3-oxo-5-phenyl-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,
23. O,O-Diisopropyl-S-(3-oxo-5-phenyl-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,
24. O,O-Di-n-propyl-S-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,
25. O,O-Diisopropyl-S-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,
26. O,O-Di-n-propyl-S-(4-chlor-5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,
27. O,O-Diäthyl-S-(4-brom-5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,
28. O,O-Diisopropyl-S-(4-brom-5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,

- zolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,
29. O,O-Dimethyl-S-(4-brom-5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,
30. O,O-Diäthyl-S-(3-oxo-5-n-propyl-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,
31. O,O-Diäthyl-S-(4,5-dimethyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,
32. O,O-Diisopropyl-S-(4,5-dimethyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,
33. O,O-Diäthyl-S-[α-(4-chlor-5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-yl)-benzyl]-thiophosphat,
34. O,O-Diäthyl-S-[α-(3-oxo-5-phenyl-4-isoxazolin-2-yl)-benzyl]-dithiophosphat,
35. O,O-Diäthyl-S-(4-isopropyl-3-oxo-5-phenyl-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat,
36. O,O-Di-n-propyl-S-(4-isopropyl-3-oxo-5-phenyl-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat.

Die neuen Verbindungen der Formel I können dadurch erhalten werden, dass man ein Isoxazolinonderivat der

Formel:



worin Y ein Halogenatom bedeutet und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und n die obigen Bedeutungen haben, mit einem Salz eines Esters der Formel:



worin R<sup>4</sup> und X die obigen Bedeutungen haben und M ein Alkalimetallatom, ein Ammoniumion oder ein organisches

Ammoniumion bedeutet, umsetzt.

Diese Umsetzung erfolgt vorzugsweise, indem man ein Isoxazolinonderivat der Formel II in einem Lösungsmittel löst und hierauf das Salz der Formel III als solches hinzugibt oder aber das Salz in einem Lösungsmittel löst oder dispergiert und dann die so erhaltene Lösung bzw. Dispersion hinzugibt, worauf man schliesslich das entstandene Gemisch bei der Reaktionstemperatur röhrt. Man kann beliebige Lösungsmittel verwenden, vorausgesetzt, dass sie keine nachteiligen Wirkungen auf die Umsetzung ausüben. Geeignete Lösungsmittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, und Ketone, wie z.B. Methyläthylketon oder Aceton. Man kann ein solches Lösungsmittel als solches oder aber eine Mischung von zwei oder mehreren solcher Lösungsmitteln verwenden. Unter den erwähnten Lösungsmitteln wird man Aceton bevorzugen. Die Reihenfolge der Zugabe der Reaktionsteilnehmer ist nicht von Bedeutung, so dass man gewünschtenfalls, statt das Salz der Formel III dem Isoxazolinonderivat der Formel II zuzugeben, ebenso gut das Isoxazolinonderivat der Formel II dem Salz der Formel III zugeben kann.

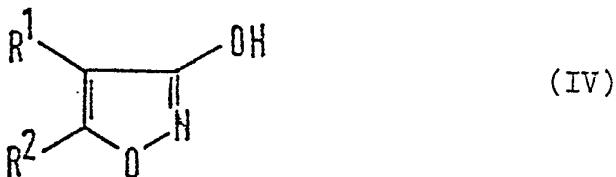
Auch die Reaktionstemperatur ist nicht von besonderer Bedeutung. Vorzugsweise wird man Zimmertemperatur anwenden, doch kann man auch höhere oder niedrigere Temperaturen je nach Bedarf anwenden.

Nach beendeter Umsetzung kann man das gewünschte Produkt in an sich bekannter Weise aus dem Reaktionsgemisch abtrennen. So kann man beispielsweise in jenen

Fällen, in denen man die Umsetzung in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel, wie Aceton, durchführt, das Lösungsmittel abdestillieren, dann Wasser und ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel, wie z.B. Benzol, Diäthyläther oder Methylenechlorid, dem Rückstand zugeben, die wässrige Phase abtrennen und die organische Phase waschen, beispielsweise nacheinander mit einer wässrigen Alkalimetallcarbonatlösung und Wasser, die Lösung trocknen und schliesslich das Lösungsmittel abdestillieren, wobei man zur gewünschten Verbindung gelangt. Diese Verbindung kann man gewünschtenfalls unter Anwendung üblicher Massnahmen, z.B. durch Chromatographie, weiter reinigen.

Die bei der Synthese der Verbindungen der Formel I als Zwischenprodukte verwendeten Isoxazolinonderivate der Formel II sind gleichfalls neue Verbindungen. Die Herstellung dieser neuen Zwischenprodukte wird nachstehend beschrieben.

Verbindungen der Formel II, worin  $n$  die Zahl 1 bedeutet, können dadurch erhalten werden, dass man eine Verbindung der Formel:



worin  $R^1$  und  $R^2$  die obigen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der Formel:



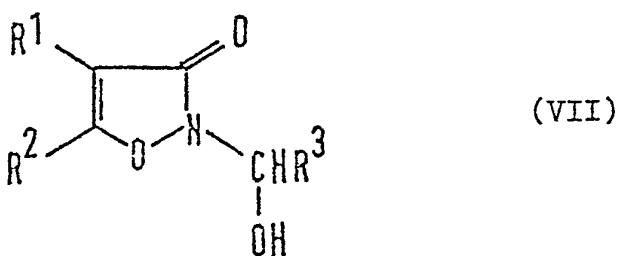
worin  $R^3$  die obige Bedeutung hat, oder mit einem Polymer davon und mit einer Verbindung der Formel:



worin Y die obige Bedeutung hat und die beiden Gruppen Y gleich oder verschieden sein können, umsetzt.

Der verwendete Aldehyd der Formel V bzw. sein Polymer hängt von der Verbindung der Formel II, welche man zu erzeugen wünscht, ab. Beispiele solcher Aldehyde und ihrer Polymeren sind Formaldehyd, Trioxymethylen, Paraformaldehyd, Acetaldehyd, Paraldehyd und Benzaldehyd. Beispiele geeigneter Thionylhalogenide der Formel VI sind Thionylchlorid, Thionylbromid, Thionylfluorid und Thionylbromchlorid, wobei man Thionylchlorid und Thionylbromid bevorzugt wird.

Wenn gleich die nachstehende Theorie nicht einschränkend ausgelegt sein soll, so wird doch angenommen, dass bei der obigen Umsetzung das Isoxazol der Formel IV zuerst mit dem Aldehyd der Formel V unter Bildung einer Verbindung der Formel:



worin  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  die obigen Bedeutungen haben, reagiert. Anschliessend dürfte die Verbindung der Formel VII mit

dem Thionylhalogenid der Formel VI unter Bildung der gewünschten Verbindung der Formel II reagieren.

Somit besteht eine Möglichkeit zur Durchführung der Umsetzung für die Herstellung der Zwischenprodukte der Formel II darin, dass man eine Verbindung der Formel IV zuerst mit dem Aldehyd der Formel V oder mit einem Polymer davon vorzugsweise in äquimolaren Mengen oder mit dem Aldehyd in leichtem Überschuss umsetzt. Dadurch entsteht eine Verbindung der Formel VII, welche mit oder ohne Isolierung hierauf mit dem Thionylhalogenid der Formel VI umgesetzt wird. Das Thionylhalogenid wird vorzugsweise in einer grösseren als der äquimolaren Menge verwendet, um zu den gewünschten Verbindungen der Formel II zu gelangen. Man kann die Zwischenverbindungen der Formel VII gewünschtenfalls isolieren. Da sie aber im allgemeinen unbeständig sind, wird man vorzugsweise keine Isolierung vornehmen.

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung der Zwischenprodukte der Formel II, nämlich der Isoxazolinonderivate, besteht darin, dass man ein Isoxazol der Formel IV mit einer Mischung eines Aldehyds der Formel V oder einem Polymer und einem Thionylhalogenid der Formel VI umsetzt.

Das Aldehyd wird vorzugsweise in äquimolarer Menge oder in einem geringen Überschuss verwendet. Das Thionylhalogenid wird vorzugsweise in einer grösseren Menge als die äquimolare Menge verwendet.

Es geht aus den obigen Angaben hervor, dass die Reihenfolge der Zugabe der Verbindungen der Formeln IV, V und VI bei der Herstellung der Verbindungen der Formel II nicht von Bedeutung ist. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels. Sofern ein Lösungsmittel verwendet wird, ist dessen Natur nicht von Bedeutung, vorausgesetzt, dass dieses Lösungsmittel sich auf die Reaktion nicht nachteilig auswirkt. Beispiele von geeigneten Lösungsmitteln sind halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid oder Chloroform, sowie aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol oder Xylol. Die Umsetzung kann innerhalb eines weiten Temperaturbereiches geschehen. Vorzugsweise wird man bei einer Temperatur zwischen 0°C und der Rückflusstemperatur des verwendeten Lösungsmittels arbeiten. Am liebsten wird man die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 10°C bis 80°C durchführen. Die Umsetzung ist beendet, wenn die Entwicklung von Halogenwasserstoff oder von Schwefeldioxysgas beendet ist.

Nach beendeter Umsetzung kann man die Verbindungen der Formel II durch Verdampfen des Lösungsmittels und, sofern solches vorhanden ist, von überschüssigem Thionylhalogenid aus dem Reaktionsgemisch erhalten. Nötigenfalls kann man die erhaltenen Verbindungen in an sich bekannter Weise, z.B. durch Umkristallisierung oder durch Säulenchromatographie, weiter reinigen, wobei man sich üblicher Massnahmen bedient.

Verbindungen der Formel II, worin  $n$  die Zahl 2 bedeutet, können dadurch erhalten werden, dass man eine Verbindung der Formel IV der oben definierten Art mit einer Verbindung der Formel:



worin Y die obige Bedeutung hat, umsetzt. Für die Durchführung dieser Umsetzung wird man am einfachsten ein Gemisch der beiden Reaktionspartner unter Rückfluss erhitzten.

Es wurde festgestellt, dass die Verbindungen der Formel I insektizide und/oder akarizide Eigenschaften gegenüber

einer Vielzahl von Insekten und spinnenartigen Tieren, einschliesslich Insekten und Milben, wie sie in der Landwirtschaft vorkommen, z.B. Reissstengelbohrer, Leuchtzirpen, Reiszwergzikaden, Blattwickler, Milben und Läusen, sowie von in Häusern vorkommenden Insekten, wie Fliegen, Moskitos und Schaben, aufweisen.

Um schädliche Insekten, spinnenartige Tiere und Milben wirksam bekämpfen zu können, kann man die Verbindungen der Formel I mit Trägermitteln und Verdünnungsmitteln bekannter Art vermischen, wobei man insbesondere Trägermittel und Verdünnungsmittel anwendet, welche sich in der Landwirtschaft bewährt haben. Die so erhaltenen Präparate können in verschiedenen Formen, z.B. als Flüssigkeiten, Stäubemittel, Granulate und Spritzpulver, zur Anwendung gelangen.

Flüssige Präparate können dadurch erhalten werden, dass man eine Wirksubstanz der Formel I in einer geeigneten Flüssigkeit löst und gewünschtenfalls die üblichen Hilfsstoffe, z.B. Emulgiermittel oder Dispergiermittel, hinzugibt. Geeignete Lösungsmittel umfassen Alkohole, wie Methanol und Äthanol, Ketone, wie Aceton, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol oder Xylol, oder andere übliche Lösungsmittel, wie z.B. Schwerbenzol. Beispiele von Hilfsstoffen umfassen Kondensationsprodukte von Alkylenglycolen mit Phenolen oder mit organischen Säuren, Alkyaryl sulfonate und Polyoxyäthylenätherderivate von Alkoholen oder Polyoxyäthylenesterderivate von Säuren.

Stäubemittel und Granulate können dadurch hergestellt werden, dass man die Wirksubstanzen der Formel I mit einem inerten festen Trägermittel vermischt. Geeignete feste Trägermittel sind Talk, Pyrophyllit, Tonerde, Bentonit, Diatomeenerde und Kaolin.

Spritzpulver können dadurch erhalten werden, dass man eine Wirksubstanz mit einem oder mehreren festen Trägermitteln, z.B. jenen, wie sie in bezug auf die Stäubemittel und Granulate erwähnt worden sind, und mit einem oder mehreren Dispergiermitteln, wie z.B. Alkylbenzolsulfonaten, Polyvinylalkoholen, Lignosulfonaten und Polyoxyalkylen-glycoläthern und -estern, vermischt.

Die Konzentration der Wirksubstanz gemäss Formel I in einem solchen Präparat schwankt innerhalb eines grossen Bereiches, liegt aber normalerweise zwischen 0,1 und 95 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 0,5 und 70 Gew.-%. Die Konzentrationsmenge ist nicht von Bedeutung und schwankt je nach Faktoren, wie z.B. der Zusammensetzung, der zu wählenden Wirksubstanz und deren Toxizität, je nach der Art der Insekten, der spinnenartigen Tiere oder Milben, welche man bekämpfen möchte, und je nach der Art der Applikation.

Die erfindungsgemäss insektiziden und akariziden Präparate können auch andere bekannte insektizide Mittel, wie z.B. O,O-Dimethyl—O—(3-methyl-4-nitrophenyl)-thiophosphat, O,O-Diäthyl-O-(2-isopropyl-4-methyl-6-pyrimidinyl)-thiophosphat oder O,O-Diäthyl-S-2-(äthylthio)-äthyldithiophosphat, oder fungizide Mittel, z.B. Kasugamycin, Zinkäthylen-bis-dithiocarbamat oder Methylbenzimidazol-2-carbamat, enthalten.

Zur Behandlung von wachsenden Nutzpflanzen zur Bekämpfung von Insekten, spinnenartigen Tieren und Milben kann man eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel I auf die Nutzpflanzen oder auf den Boden, auf welchem sie wachsen, applizieren. Die Verbindung bzw. die Verbindungen werden normalerweise in Konzentrationen von mindestens 5 ppm bei flüssigen Präparaten, d.h. bei flüssigen Präparaten und verdünnten Spritzpulvern, und in Mengen von 7 bis 150 g Wirksubstanz bzw. Wirksubstanzen der Formel I pro 10 Aren bei festen Präparaten, wie z.B. Stäubemitteln und Granulaten, appliziert.

Die Erfundung wird durch die folgenden Beispiele erläu-

tert, wobei die Beispiele 1 bis 7 die Herstellung der erfundungsgemässen Verbindungen und die Beispiele 8 bis 15 deren Verwendung zur Bekämpfung von Insekten und anderen Schädlingen erläutern.

5

### Beispiel 1

O,O-Di-n-propyl-S-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat

(a) Ein Gemisch von 4,95 g 3-Hydroxy-5-methylisoxazol, 10 1,7 g Paraformaldehyd und 20 ml Benzol werden mit 5 ml Thionylchlorid versetzt und das Gemisch hierauf während 30 Minuten unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Umsetzung werden das Lösungsmittel und das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert und Diisopropyläther dem 15 braunen, öligen Rückstand zugegeben, wobei Kristalle ausfallen. Durch Umkristallisierung dieser Kristalle aus Diisopropyläther erhält man 6,35 g (86,5% der Theorie) 2-Chlor-methyl-5-methyl-4-isoxazolin-3-on.

20 (b) Zu einer Lösung von 1,48 g des so erhaltenen 2-Chlor-methyl-5-methyl-4-isoxazolin-3-ons in 30 ml Aceton gibt man 2,52 g kristallines Kalium-O,O-di-n-propyl-dithiophosphat hinzu und röhrt das erhaltene Gemisch während 1 Stunde bei Zimmertemperatur. Hierauf wird das Aceton verdampft und der Rückstand durch Säulenchromatographie 25 über Kieselgel gereinigt und mit einer Mischung von Benzol und Aceton (Mischungsverhältnis 20:1 Volumenteile) eluiert. Auf diese Weise erhält man 2,39 g (73,5% der Theorie) O,O-Di-n-propyl-S-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat in Form eines blassgelben Öls  $n_D^{20} = 1,5314$ .

Elementaranalyse für  $C_{11}H_{20}NO_4PS_2$ :

Ber.: N 4,30%; P 9,52%; S 19,71%;

35 Gef.: N 4,17%; P 9,11%; S 20,17%.

### Beispiel 2

O,O-Diäthyl-S-[1-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-yl)-äthyl]-dithiophosphat

40 (a) Ein Gemisch von 2,97 g 3-Hydroxy-5-methylisoxazol-, 132 g Paraformaldehyd, 3 ml Thionylchlorid und 20 ml Benzol wird während 1 Stunde bei 40 bis 50°C gerührt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels und des überschüssigen Thionylchlorids erhält man 4,97 g rohes, kristallines 2-(1-Chloräthyl)-5-methyl-4-isoxazolin-3-on.

45 (b) 0,81 g der so erhaltenen rohen Kristalle werden in 15 ml Aceton gelöst und die Lösung hierauf mit 1,12 g Kalium-O,O-diäthyl-dithiophosphat versetzt. Dieses Gemisch wird hierauf während 5 Minuten gerührt und dann das Aceton abdestilliert, wobei man zu einem Rückstand gelangt. 10 ml Benzol werden dann diesem Rückstand zugegeben und das Gemisch anschliessend filtriert und die verbleibenden Kristalle fünfmal und zwar jeweils mit 2 ml Benzol gewaschen. Das Filtrat und die Waschwasser werden vereinigt und anschliessend durch Eindampfen unter verminderter Druck auf ein Volumen von ungefähr 5 ml eingeengt. Die so eingegangte Lösung wird durch Säulenchromatographie über Kieselgel gereinigt, wobei man mit einer Mischung von 50 Benzol und Aceton (Mischungsverhältnis 20:1 Volteile) eluiert. Auf diese Weise erhält man 1,03 g (66,2% der Theorie) O,O-Diäthyl-S-[1-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-yl)-äthyl]-dithiophosphat in Form eines gelben Öls,  $n_D^{25} = 1,5309$ .

65 Elementaranalyse für  $C_{10}H_{18}NO_4PS_2$ :

Ber.: N 4,50%; P 9,95%; S 20,60%;

Gef.: N 4,66%; P 9,17%; S 20,57%.

**Beispiel 3**

O,O-Diäthyl-S-(4-chlor-5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat

(a) Ein Gemisch von 100,2 g 4-Chlor-3-hydroxy-5-methylisoxazol, 24 g Paraformaldehyd und 400 ml Benzol mit 75 ml Thionylchlorid wird unter Röhren auf 10°C versetzt. Das Gemisch wird hierauf während weiteren 30 Minuten bei 10 bis 15°C gerührt, worauf man es allmählich innerhalb von ungefähr 1 Stunde auf Rückflusstemperatur erhitzt. Das Lösungsmittel und das überschüssige Thionylchlorid werden unter verminderterem Druck verdampft, wobei man 137,5 g rohes, kristallines 4-Chlor-2-chlormethyl-5-methyl-4-isoxazolin-3-on erhält.

(b) Ein Gemisch von 0,91 g dieser rohen Kristalle, 1,20 g Kalium-O,O-diäthyldithiophosphat und 15 ml Aceton werden während 1 Stunde bei Zimmertemperatur gerührt. Dann wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit 5 ml Benzol versetzt. Die Lösung wird hierauf filtriert und das gebildete kristalline Kaliumchlorid abfiltriert und fünfmal mit jeweils 2 ml Benzol gewaschen. Das Filtrat und die Waschwasser werden vereinigt und durch Verdampfen unter verminderterem Druck auf ungefähr 5 ml eingeengt. Diese konzentrierte Lösung wird durch Säulenchromatographie über Kieselgel gereinigt, wobei man als Eluiermittel eine Mischung von Benzol und Aceton (Mischungsverhältnis 10:1 Volumenteile) verwendet. Auf diese Weise erhält man 1,40 g (84,3% der Theorie) O,O-Diäthyl-S-(4-chlor-5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat in Form eines blassgelben Öls,  $n_D^{20} = 1,5457$ .

Elementaranalyse für  $C_9H_{15}ClNO_4PS_2$ :

Ber.: N 4,22%; Cl 10,69%; P 9,34%; S 19,33%;  
Gef.: N 4,14%; Cl 10,75%; P 9,03%; S 20,29%.

**Beispiel 4**

O,O-Diäthyl-S-(4-chlor-5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat

(a) Ein auf 10°C gekühltes Gemisch von 13,4 g 4-Chlor-3-hydroxy-5-methylisoxazol, 3,3 g Paraformaldehyd und 100 ml Benzol wird unter Röhren mit 10 ml Thionylchlorid versetzt. Dann wird dieses Gemisch allmählich innerhalb von etwa 1 Stunde auf Rückflusstemperatur erhitzt. Das Lösungsmittel und das überschüssige Thionylchlorid werden hierauf abdestilliert und der Rückstand in 50 ml Aceton gelöst, wobei man eine Lösung von rohem 4-Chlor-2-chlormethyl-5-methyl-4-isoxazolin-3-on erhält.

(b) Gleichzeitig wird eine Acetonlösung von rohem Kalium-O,O-Diäthyldithiophosphat hergestellt, indem man 20 g O,O-Diäthyldithiophosphat (Reinheitsgrad ungefähr 90%) in 100 ml Aceton löst und unter Röhren diese Lösung dann mit 8 g wasserfreiem Kaliumcarbonat in kleinen Mengen bei Zimmertemperatur versetzt.

(c) Die gemäß obiger Stufe (b) erhaltene Lösung wird dann tropfenweise mit der gemäß Stufe (a) erhaltenen Isoxazolinolösung unter Röhren innerhalb von 5 Minuten bei Zimmertemperatur versetzt. Dieses Gemisch wird hierauf während weiteren 30 Minuten bei Zimmertemperatur gerührt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels versetzt man den Rückstand mit 100 ml Benzol und 25 ml Wasser, worauf man die Benzolphase nacheinander mit 25 ml einer wässrigen, 5-gewichtsprozentigen Natriumbicarbonatlösung und zweimal mit 100 ml einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung wäscht. Die Benzollösung wird hierauf über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird hierauf in der gleichen Weise wie in der Stufe (b) des obigen Beispiels 3 gereinigt, wobei man 28,5 g (85,8% der Theorie) O,O-Diäthyl-

S-(4-chlor-5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat in Form eines gelben Öls,  $n_D^{20} = 1,5457$ , erhält.

Elementaranalyse für  $C_9H_{15}ClNO_4PS_2$ :

Ber.: Cl 10,69%; N 4,22%; P 9,34%; S 19,33%;  
Gef.: Cl 10,75%; N 4,14%; P 9,03%; S 20,29%.

**Beispiel 5**

10 O,O-Diäthyl-S-[ $\alpha$ -(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-yl)-benzyl]-dithiophosphat

Zu einer Lösung von 1,12 g 2-( $\alpha$ -Chlorbenzyl)-5-methyl-4-isoxazolin-3-on in 15 ml Aceton gibt man 1,12 g Kalium-O,O-diäthyldithiophosphat hinzu und schüttelt das so erhaltene Gemisch während einigen Minuten. Hierauf versetzt man das Reaktionsgemisch mit 20 ml Benzol und destilliert anschließend das Aceton grösstenteils ab. Nach dem Filtrieren der Lösung wird das Lösungsmittel aus dem Filtrat abdestilliert und das verbleibende gelblichbraune Öl durch Säulenchromatographie über Kieselgel gereinigt, wobei man mit einer Mischung von Benzol und Aceton (Mischungsverhältnis 20:1 Volumenteile) eluiert. Auf diese Weise erhält man 1,16 g (62,0% der Theorie) O,O-Diäthyl-S-[ $\alpha$ -(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-yl)-benzyl]-dithiophosphat in Form eines

25 blassgelben Öls,  $n_D^{20} = 1,5697$ .

Elementaranalyse für  $C_{15}H_{20}NO_4PS_2$ :

Ber.: N 3,75%; P 8,29%; S 17,17%;  
30 Gef.: N 3,77%; P 7,54%; S 17,51%.

**Beispiel 6**

O,O-Diäthyl-S-[2-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-yl)-äthyl]-dithiophosphat

35 (a) Ein Gemisch von 10 g 3-Hydroxy-5-methylisoxazol und 56 g 1,2-Dibromäthan wird während 6 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Kühlen wird das Reaktionsgemisch über Kieselgel der Säulenchromatographie unterworfen, wobei man mit einer Mischung von Benzol und Aceton (Mischungsverhältnis 3:1 Volumenteile) eluiert. Dabei scheidet sich eine gelbe Flüssigkeit aus, die man aus n-Hexan zum Auskristallisieren bringt. Auf diese Weise erhält man 13,38 g 2-(2-Bromäthyl)-5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin, Smp. 39 bis 40°C.

40 (b) Eine Suspension von 1 g der nach der obigen Stufe (a) erhaltenen Verbindung wird mit 1,35 g Kalium-O,O-diäthyldithiophosphat versetzt und das Gemisch bei Zimmertemperatur gerührt und hierauf während 7½ Stunden auf 50°C erwärmt. Nach dem Abdestillieren des Acetons, versetzt man den Rückstand mit Diäthyläther und wäscht die erhaltene Lösung nacheinander mit einer gesättigten wässrigen Natriumbicarbonatlösung und dann mit Wasser, worauf man schliesslich trocknet. Der Diäthyläther wird verdampft und der Rückstand durch Säulenchromatographie über Kieselgel gereinigt und zwar unter Verwendung einer Mischung von Benzol und Aceton als Eluiermittel (Mischungsverhältnis 20:1). Auf diese Weise erhält man 1,46 g (94,2% der Theorie) O,O-Diäthyl-S-[2-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-yl)-äthyl]-dithiophosphat,  $n_D^{23,5} = 1,5312$ .

**Beispiel 7**

O,O-Diäthyl-S-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-thiophosphat

Zu einer Lösung von 1,48 g 2-Chlormethyl-5-methyl-4-isoxazolin-3-on in 20 ml Aceton gibt man 1,92 g Natrium-O,O-diäthyldithiophosphat hinzu, worauf man das Gemisch während 1 Stunde bei Zimmertemperatur röhrt. Das Lösungsmittel wird hierauf auf dem Reaktionsgemisch abdestilliert

und der Rückstand mit 50 ml Methylenechlorid und 30 ml Wasser versetzt. Die Methylenchloridphase wird abgetrennt und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird hierauf verdampft und der Rückstand durch Säulenchromatographie über Kieselgel unter Verwendung einer Mischung von Benzol und Aceton (Mischungsverhältnis 10:1 Volumenteile) eluiert. Auf diese Weise erhält man 1,84 g (65,5% der Theorie) O,O-Diäthyl-S-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-thiophosphat in Form eines blassgelben Öls,  $n_D^{20} = 1,5029$ .

Arbeitet man im wesentlichen in der gleichen Weise, wie dies in den obigen Beispielen 1 bis 7 beschrieben worden ist, so lassen sich die folgenden Verbindungen synthetisieren:

O,O-Diäthyl-S-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat:  $n_D^{20} = 1,5450$ .

O,O-Diäthyl-S-(4-chlor-3-oxo-5-phenyl-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat:  $n_D^{23} = 1,5984$ .

O,O-Diäthyl-S-(3-oxo-5-phenyl-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat:  $n_D^{23} = 1,5914$ ; Smp. 38 bis 39°C.

O,O-Dimethyl-S-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat:  $n_D^{27} = 1,5546$ .

O,O-Diäthyl-S-(3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat:  $n_D^{21} = 1,5438$ .

O,O-Diäthyl-S-(3-oxobenzisoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat:  $n_D^{23} = 1,5772$ .

O,O-Dimethyl-S-[1-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-yl)-äthyl]-dithiophosphat:  $n_D^{25} = 1,5407$ .

O,O-Dimethyl-S-(3-oxobenzisoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat:  $n_D^{25} = 1,5931$ .

O,O-Dimethyl-S-(4-chlor-5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat:  $n_D^{22} = 1,5567$ .

O,O-Diisopropyl-S-(4-chlor-5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat:  $n_D^{22} = 1,5292$ .

O,O-Dimethyl-S-(4-chlor-3-oxo-5-phenyl-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat: Smp. 106 bis 107°C.

O,O-Di-n-propyl-S-(4-chlor-3-oxo-5-phenyl-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat:  $n_D^{20} = 1,5838$ .

O,O-Diisopropyl-S-(4-chlor-3-oxo-5-phenyl-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat:  $n_D^{21} = 1,5812$ .

O,O-Dimethyl-S-(3-oxo-5-phenyl-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat:  $n_D^{22} = 1,6138$ ; Smp. 44 bis 45°C.

O,O-Di-n-propyl-S-(3-oxo-5-phenyl-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat:  $n_D^{22} = 1,5802$ .

O,O-Diisopropyl-S-(3-oxo-5-phenyl-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat:  $n_D^{22} = 1,5760$ .

O,O-Diisopropyl-S-(5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat:  $n_D^{20} = 1,5266$ .

O,O-Di-n-propyl-S-(4-chlor-5-methyl-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat:  $n_D^{20} = 1,5336$ .

O,O-Diäthyl-S-(4-brom-5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat:  $n_D^{21} = 1,5562$ .

O,O-Diisopropyl-S-(4-brom-5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat:  $n_D^{21} = 1,5398$ .

O,O-Dimethyl-S-(4-brom-5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat:  $n_D^{22} = 1,5757$ .

O,O-Diäthyl-S-(3-oxo-5-n-propyl-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat:  $n_D^{22} = 1,5311$ .

O,O-Diäthyl-S-(4,5-dimethyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat:  $n_D^{20} = 1,5382$ .

O,O-Diisopropyl-S-(4,5-dimethyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat:  $n_D^{20} = 1,5244$ .

O,O-Diäthyl-S-[ $\alpha$ -(3-oxo-5-phenyl-4-isoxazolin-2-yl)-benzyl]-dithiophosphat: Smp. 99 bis 100°C.

O,O-Diäthyl-S-(4-isopropyl-3-oxo-5-phenyl-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat:  $n_D^{22} = 1,5689$ .

O,O-Di-n-propyl-S-(4-isopropyl-3-oxo-5-phenyl-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-dithiophosphat:  $n_D^{22} = 1,5613$ .

O,O-Diäthyl-S-(4-chlor-5-methyl-3-oxo-4-isoxazolin-2-ylmethyl)-thiophosphat:  $n_D^{26} = 1,5089$ .

### Beispiel 8

#### 5 Wirksamkeit gegenüber Pfirsichblattlaus

Ein benetzbares Pulver wird hergestellt, indem man in einem Zerstäuber dreimal jeweils 10 Teile der in der Tabelle 1 erwähnten Testverbindungen, 4 Teile Natriumdodecylbenzolsulfonat, 2 Teile Polyvinylalkohol und 84 Teile Tonerde 10 vermischt und pulverisiert. Das so erhaltene benetzbare Pulver wurde hierauf mit Wasser auf eine Konzentration, wie sie in Tabelle 1 angegeben wird, verdünnt und hierauf mit 0,01% Gramin (Netzmittel) versetzt. Unter Verwendung einer Sprühvorrichtung wurde die so erhaltene verdünnte Lösung 15 auf Kohlblätter, welche Pfirsichblattläuse (*Myzus persicae*) aufwiesen, in einer Menge von 10 ml pro Blatt aufgesprüht. Die Blätter wurden hierauf in Petrischalen eingelegt und bei 25°C stehen gelassen. Nach 24 Stunden wurde die prozentuelle Mortalität der Blattläuse bestimmt. Die Resultate finden 20 sich in der folgenden Tabelle 1, worin auch die Resultate angegeben werden, die man mit einem Vergleichsexperiment erzielte, bei welchem eine Lösung zur Anwendung gelangte, welche keine Wirksubstanz enthielt.

Tabelle 1

Testverbindung Nr.	Mortalität von Blattläusen (%)			
	Konzentration an Wirksubstanz	100 ppm	50	5
30 1		100	100	100
3 3		100	100	100
7 7		100	100	83
8 8		100	100	60
9 9		100	100	88
35 14 14		100	93	50
16 16		100	100	32
21 21		100	100	42
27 27		100	100	20
31 31		100	100	87
40 32 32		100	100	97
keine		0		

### Beispiel 9

#### 45 Wirksamkeit gegen Pfirsichblattläuse

Ein gemäss Beispiel 8 beschriebenes, benetzbares Pulver 45 wurde mit Wasser bis auf eine Konzentration, wie sie in der Tabelle 2 angegeben wird, verdünnt und hierauf in 30 ml-Flaschen gegossen. Kohlblätter, welche Pfirsichblattläuse aufwiesen, wurden durch den Blattschaft in die Flaschen einge-50 führt, das Mundstück der Flaschen mit Baumwolle zuge- stopft und die Flaschen hierauf bei 25°C gehalten. Nach 72 Stunden wurde die prozentuelle Mortalität der Läuse bestimmt. Die Resultate finden sich in der folgenden Tabelle 2.

Tabelle 2

Testverbindungen Nr.	Mortalität der Blattläuse (%)			
	Konzentration der Wirksubstanz	50 ppm	25	5
60 1		100	100	100
3 3		100	100	62
7 7		100	100	100
16 16		100	100	100
21 21		100	100	94
keine		0		

**Beispiel 10**

Wirkung gegenüber grünen Reiszwergzikaden  
 Ein Stäubemittel wurde hergestellt, indem man zweimal mit einem Pulverisator 2 Teile der in der Tabelle 3 erwähnten Testverbindungen und 98 Teile Tonerde mischte und pulverisierte. Ein plastischer Topf, welcher einen Innendurchmesser von 10,5 cm aufwies und worin drei Reispflanzen von 15 cm Höhe gepflanzt worden waren, wurde mit einem transparenten, plastischen Zylinder mit einem Innendurchmesser von 9,5 cm und einer Höhe von 25 cm bedeckt. Das nach den obigen Angaben erhaltene 2%ige Stäubemittel wurde hierauf auf die im Topf vorhandenen Reispflanzen appliziert, worauf man ungefähr 15 Larven in der letzten Erscheinungsform der grünen Reiszwergzikade (*Naphotettix cincticeps*, vom Stamm Shinwa, bekanntlich resistent sowohl gegenüber üblichen organischen phosphorhaltigen und carbamathaltigen Insektiziden) in jedem Topf eingebracht. Nach dreitägigem Stehenlassen dieser Töpfe bei 25°C wurde der Prozentsatz an Mortalität der Larven bestimmt. Die Resultate bei zwei wiederholten Testen pro Topf finden sich in der folgenden Tabelle 3.

**Tabelle 3**

Testverbindungen Nr.	Mortalität der Larven (%)	
	2%iges Stäubemittel, pro Topf aufgebrachte Menge 50 mg	10 mg
1	100	100
3	100	100
6	100	89,7
8	100	75,9
17	100	89,7
24	100	100
25	100	95,2
26	100	95,2
27	100	100
28	100	90,9
30	100	100
31	100	100
33	100	96,0
keine		0

**Beispiel 11**

Wirkung gegen braune Leuchtzirpen

Unter Anwendung von im wesentlichen den gleichen Massnahmen wie im obigen Beispiel 10 wurden die Larven in der letzten Erscheinungsform von braunen Leuchtzirpen (*Nilaparvata lugens*) in Reispflanzen enthaltenden Töpfen in Freiheit gesetzt, wobei diese Pflanzen mit einem 2%igen Stäubemittel, welches die Verbindungen gemäß Tabelle 4 enthielt, bestäubt wurden. Der Prozentsatz an Mortalität der Larven nach 3 Tagen wurde bestimmt. Die Resultate finden sich in der folgenden Tabelle 4.

**Tabelle 4**

Testverbindungen Nr.	Mortalität der Larven (%)	
	2%iges Stäubemittel pro Topf aufgebrachte Menge 50 mg	10 mg
1	100	79,3
7	100	85,7
8	100	25,9
24	100	33,3
26	100	13,3

**Tabelle 4 (Fortsetzung)**

27	100	56,7
30	100	36,7
31	100	40,0
keine		0

**Beispiel 12**

Wirkung gegenüber Tabakeulen

10 Kohlblätter wurden während 30 Minuten in ein verdünntes, benetzbares Pulver (hergestellt im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 8) in einer Konzentration, wie sie in der Tabelle 5 gezeigt wird, eingetaucht. Die Blätter wurden hierauf an der Luft getrocknet und jedes Blatt in 15 einen plastischen Eiscremecup mit einem Durchmesser von 8 cm eingebrochen. Larven von Tabakeulen in der 3. Erscheinungsform wurden in jedem Behälter in Freiheit gesetzt und am darauffolgenden Tage mit frischen Kohlblättern gefüttert. Nach Ablauf von 5 Tagen wurde die prozentuale Mortalität der Tabakeulenlarven bestimmt. Die Tests wurden jeweils doppelt geführt und zwar unter Verwendung von 10 Larven pro Test. Die Resultate finden sich in der Tabelle 5.

**Tabelle 5**

25	Testverbindung Nr.	Mortalität der Larven (%)		
		Konzentration der Wirksubstanz 1000 ppm	100	10
30	1	90	10	0
	3	50	5	5
	7	100	55	0
	8	60	0	0
	9	45	30	5
35	12	45	0	0
	14	90	20	0
	16	75	10	5

**Beispiel 13**

40 Wirkung gegenüber Pfirsichblattläusen

In natürlicher Weise auf Kohlblättern am 12. Oktober in einem plastischen Gehäuse brütende Pfirsichblattläuse wurden am 11. Januar des nächsten Jahres mit einem verdünnten, benetzbar Pulver, welches 250 ppm Wirksubstanzen der in Beispiel 6 erwähnten Art enthielt, in einer Menge von 100 ml pro Pflanze besprüht. Die Anzahl der überlebenden Läuse wurden nach Ablauf von 3 Tagen und nach Ablauf von 10 Tagen nach der Applikation gezählt. Bei jedem Versuch wurden zwei Pflanzen benetzt. Die Resultate finden sich in der Tabelle 6.

45 Die Zahl der Läuse vor dem Besprühen und im Vergleichsexperiment, bei welchem das Sprühmittel keine Wirksubstanz enthielt, wurde auf 10 aufgerundet.

**Tabelle 6**

55	Testverbindung Nr.	Anzahl der überlebenden Läuse pro zwei Pflanzen		
		vor dem Besprühen	nach 3 Tagen	nach 10 Tagen
60	1	1200	0	10
	3	1540	0	0
	7	1500	0	25
65	16	1630	0	0
	27	870	0	29
	31	1150	0	22
	keine	710	1010	3200

Die Zahl der Läuse, welche man auf gewissen Pflanzen nach 10 Tagen feststellte, bei welchen nach 3 Tagen keine Läuse feststellbar waren, sind das Resultat einer Infiltration von Läusen von aussen. Dies gibt wieder, dass, wie dies bei anderen bekannten Insektiziden der Fall ist, eine wiederholte Behandlung von Pflanzen zur Erzielung eines vollständigen Erfolges erforderlich ist.

**Beispiel 14**

Wirkung gegenüber gemeinen Spinnmilben

Blätter von chinesischen Bohnen (*Vigna sinensis*), welche gemeine Spinnmilben (*Tetranychus urticae*) aufwiesen, wurden während 10 Sekunden in ein verdünntes, benetzbares Pulver eingetaucht, das man nach den Angaben gemäss Beispiel 8 hergestellt hatte. Die überschüssige Flüssigkeit wurde abtropfen gelassen. Die Blätter wurden hierauf in Petrischalen eingelegt und die prozentuale Mortalität der erwachsenen weiblichen Milben nach 24 Stunden bestimmt. Überdies wurden die Lebefähigkeit und der Tod von Eiern (d.h. die Gegenwart von ausgeschlüpften Tieren) nach 14 Tagen bestimmt. Die Resultate finden sich in den folgenden Tabellen 7 und 8.

**Tabelle 7**

Testverbindung Nr.	Mortalität von erwachsenen weiblichen Milben (%)				
	Konzentration an Wirksubstanz (ppm)				
	1000	300	100	30	10
1	100	100	100	66	23
3	100	100	100	73	15

**Tabelle 7 (Fortsetzung)**

	100	100	100	35	7
5					
6			100	23	9
keine				7	

**Tabelle 8**

10	Testverbindung Nr.	Mortalität von Eiern (%)		
		Konzentration der Wirksubstanz (ppm)	1000	300
1		100	100	45
15	3	100	100	33
20	keine		3	

**Beispiel 15**

Wirkung gegenüber asiatischen Schmierläusen  
Schnitzel von Kürbis, welche asiatische Schmierläuse (*Pseudococcus comstocki*) trugen, wurden während 30 Sekunden in ein verdünntes benetzbares Pulver eingetaucht, welches nach den Angaben von Beispiel 8 hergestellt worden war. Die Konzentration war jene, wie sie in Tabelle 9 erwähnt wird. Das Pulver enthielt 0,02% Gramin. Die Schnitzel wurden hierauf in Petrischalen, welche mit Filterpapier bedeckt waren, eingelegt. Die prozentuale Mortalität der 30 asiatischen Schmierläuse wurde nach Ablauf von 1 Tag und nach Ablauf von 5 Tagen gemessen und die Resultate in der Tabelle 9 aufgenommen.

**Tabelle 9**

Konzentration	Testverbindung Nr.	ausgewachsene weibliche Tiere	Larven in der ersten bis zweiten Erscheinungsform				
			Anzahl vor dem Eintauchen	Mortalität (%) 1 Tag	5 Tage	Anzahl vor dem Eintauchen	Mortalität (%) 1 Tag
500 ppm	1	20	100	-	198	100	-
	3	20	100	-	236	100	-
	7	20	100	-	215	100	-
	16	20	100	-	162	100	-
100 ppm	1	20	85	100	206	99	100
	3	20	90	100	210	99	99
	7	20	90	95	181	98	99
	16	20	95	100	227	97	100
	keine	20	20	30	88	20	20