



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

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

⑪ **CH 657 621 A5**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 07 F 9/40**
A 01 N 57/18

// (A 01 N 57/18, 57:10)

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑮① Gesuchsnummer: 5594/83

⑮② Anmeldungsdatum: 13.10.1983

⑮③ Priorität(en): 16.10.1982 DE 3238363

⑮④ Patent erteilt: 15.09.1986

⑮⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.09.1986

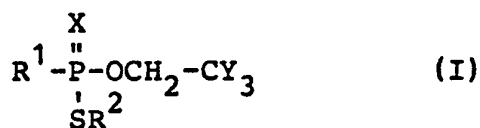
⑮⑦ Inhaber:
Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)

⑮⑦② Erfinder:
Krüger, Bernd-Wieland, Wuppertal 11 (DE)
Homeyer, Bernhard, Leverkusen 3 (DE)
Hammann, Ingeborg, Mülheim/Ruhr (DE)
Stendel, Wilhelm, Wuppertal 1 (DE)

⑮⑦④ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑮④ **Thiophosphonsäureester, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.**

⑮⑤ Die Erfindung betrifft 0-(2,2,2-Trihalogenethyl)-S-(alkyl)-(di)thiophosphonsäureester der Formel (I)



in welcher

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

Y für Halogen steht,

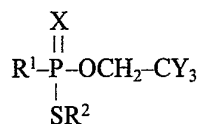
R¹ für Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl steht
und

R² für Alkyl steht,

ihre Herstellung sowie ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.

PATENTANSPRÜCHE

1. O-(2,2,2-Trihalogenethyl)-S- (alkyl)- (di)-thiophosphonsäureester der Formel (I)



in welcher

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

Y für Halogen steht,

R¹ für Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl steht

und

R² für Alkyl steht.

2. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1,

in welcher

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

Y für Fluor, Chlor, Brom oder Jod steht,

R¹ für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht oder für einen Arylrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, welcher durch einen oder mehrere, vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 gleiche oder verschiedene Substituenten, vorzugsweise Halogene, wie Fluor, Chlor oder Brom; Cyano, Nitro, Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit vorzugsweise 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor, Chlor oder Brom, und/oder C₁-C₄-Alkyl, substituiert sein kann, steht und

R² für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht.

3. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1,

in welcher

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

Y für Fluor oder Chlor steht,

R¹ für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Trifluormethyl und/oder Trifluormethoxy substituierten Phenylrest steht, und

R² für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen

steht.

4. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1,

in welcher

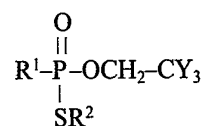
X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

Y für Fluor oder Chlor steht,

R¹ für Methyl, Ethyl oder Phenyl steht und

R² für n-Propyl oder s.-Butyl steht.

5. Verfahren zur Herstellung von O-(2,2,2-Trihalogenethyl)-S- (alkyl)-thiophosphonsäureestern der Formel (I')



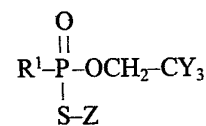
in welcher

Y für Halogen steht,

R¹ für Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl steht

und

R² für Alkyl steht, dadurch gekennzeichnet, dass man Thiophosphonsäure-Derivate der Formel (II)



in welcher

R¹ und Y die oben angegebene Bedeutung haben und

Z für ein Äquivalent eines Alkalimetall- oder Ammoniumions steht, mit Alkylhalogeniden der Formel (III)

R²-Hal

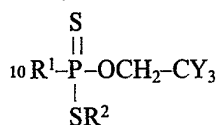
(III)

in welcher

R² die oben angegebene Bedeutung hat, und Hal für Halogen steht, umgesetzt.

(I)

6. Verfahren zur Herstellung von O-(2,2,2-Trihalogenethyl)-S- (alkyl)-dithiophosphonsäureestern der Formel (I'')



(I'')

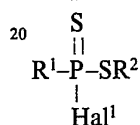
in welcher

Y für Halogen steht,

15 R¹ für Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl steht

und

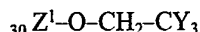
R² für Alkyl steht, dadurch gekennzeichnet, dass man Dithiophosphonsäureesterhalogenide der Formel (IV)



(IV)

20 in welcher

R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben und Hal¹ für Halogen steht, mit Alkohol bzw. Alkoholat der Formel (V)



(V)

in welcher

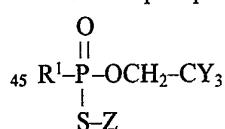
Y die oben angegebene Bedeutung hat und

35 Z¹ für Wasserstoff oder ein Äquivalent eines Alkalimetall- oder Ammoniumions steht, in Gegenwart von Säureakzeptoren, wenn Z¹ = H ist umgesetzt.

7. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1.

40 8. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schädlingen.

9. Thiophosphonsäure-Derivate der Formel (II)



(II)

in welcher

Y für Halogen steht,

(I')

50 R¹ für Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl steht

und

Z für ein Äquivalent eines Alkalimetall- oder Ammoniumions steht, als Zwischenprodukt zur Herstellung von Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1.

55

Die Erfindung betrifft O-(2,2,2-Trihalogenethyl)-S- (alkyl)- (di)- thiophosphonsäureester, mehrere Verfahren zu 60 ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel, insbesondere als Insektizide, Akarizide und Nematode.

Es ist bekannt, dass bestimmte O-(2,2,2-Trihalogenethyl)-S- (alkyl)- (di) thiophosphorsäureester, wie z.B. O-(Ethyl)-O- 65 (2,2,2-trichlorethyl)-S- (n-propyl)-thiophosphorsäureester und O-(Ethyl)-O- (2,2,2-trifluorethyl)-S- (n-propyl)-dithiophosphorsäureester zur Schädlingsbekämpfung verwendet werden können (vgl. DE-OS 2 732 930).

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

Es wurden neue O-(2,2,2-Trihalogenethyl) -S- (alkyl) - (di)thiophosphonsäureester der Formel (I)



gefunden, in welcher

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

Y für Halogen steht,

R¹ für Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl steht und

R² für Alkyl steht.

Man erhält die neuen Verbindungen der Formel (I), wenn man

a) Thiophosphonsäure-Derivate der Formel (II)



in welcher

R¹ und Y die oben angegebene Bedeutung haben und

Z für ein Äquivalent eines Alkalimetall- oder Ammoniumions steht, mit Alkylhalogeniden der Formel (III)



in welcher

R² die oben angegebene Bedeutung hat, und

Hal für Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom oder Jod steht, in Abwesenheit oder in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umgesetzt, oder

b) Dithiophosphonsäureesterhalogenide der Formel (IV)



in welcher

R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben und

Hal¹ für Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom oder Jod steht, mit Trihalogenethanol bzw. dessen Derivaten der Formel (V)



in welcher

Y die oben angegebene Bedeutung hat und

Z¹ für Wasserstoff oder ein Äquivalent eines Alkalimetall- oder Ammoniumions steht, in Gegenwart von Säureakzeptoren (wenn Z¹ = H) und in Abwesenheit oder in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umgesetzt.

Die neuen O-(2,2,2-Trihalogenethyl) -S- (alkyl)- (di)thiophosphonsäureester der Formel (I) zeichnen sich durch hohe Wirksamkeit gegen tierische Schädlinge, insbesondere durch hohe insektizide und akarizide Wirksamkeit aus. Die erfindungsgemässen Wirkstoffe können ausserdem zur Bekämpfung von Plasmopara-Arten, wie z.B. gegen den Erreger des falschen Mehltaus an Weinreben (*Plasmopara viticola*) eingesetzt werden. Sie können auch in synergistischen Mischungen

mit anderen Pestiziden verwendet werden. Sie zeigen auch eine sehr gute nematozide Wirksamkeit.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (I) vorteilhaftere insektizide und akarizide Eigenschaften als entsprechende bekannte Verbindungen.

Als Alkyl R¹ und R² steht geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit vorzugsweise 1 bis 8, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Beispielhaft seien Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i-, s- und t-Butyl, genannt.

Als gegebenenfalls substituiertes Aryl R¹ steht Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Naphthyl, insbesondere gegebenenfalls substituiertes Phenyl.

Der gegebenenfalls substituierte Arylrest R¹ kann einen oder mehrere, vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 gleiche oder verschiedene Substituenten tragen. Als Substituenten seien beispielhaft aufgeführt:

Alkyl mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl und n-, i- und t-Butyl; Alkoxy mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propyloxy und n-, i- und t-Butyloxy; Alkylthio mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methylthio, Ethylthio, n- und i-Propylthio und n-, i- und t-Butylthio; Halogenalkyl mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Halogenatomen, wobei die Halogenatome gleich oder verschieden sind und als Halogenatome, vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Fluor stehen, wie Trifluormethyl; Halogenalkoxy mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Halogenatomen, wobei die Halogenatome gleich oder verschieden sind und als Halogenatome vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Fluor stehen, wie Trifluormethoxy; Halogen, vorzugsweise Fluor, Chlor, Brom und Jod, insbesondere Chlor und Brom; Cyano und Nitro.

Halogen Y steht für Fluor, Chlor, Brom und Jod, vorzugsweise für Chlor und Fluor, wobei Y jeweils für gleiche oder verschiedene, vorzugsweise für gleiche Halogenatome steht.

Die Erfindung betrifft vorzugsweise Verbindungen der Formel (I), in welcher

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

Y für Fluor, Chlor, Brom oder Jod steht,

R¹ für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht oder für einen Arylrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, welcher durch einen oder mehrere, vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 gleiche oder verschiedene Substituenten, vorzugsweise Halogene, wie Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, Nitro, Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit vorzugsweise 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor, Chlor oder Brom und/oder C₁-C₄-Alkyl, substituiert sein kann, steht und R² für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht.

Die Erfindung betrifft insbesondere Verbindungen der Formel (I), in welcher

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

Y für Fluor oder Chlor steht,

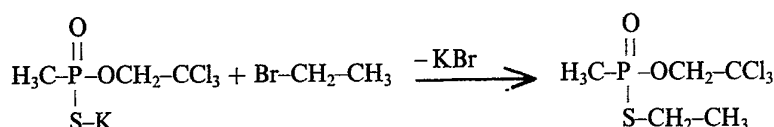
R¹ für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Trifluormethyl und/oder Trifluormethoxy substituierten Arylrest steht und

R² für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht.

Verwendet man beispielsweise das Kaliumsalz von Me-

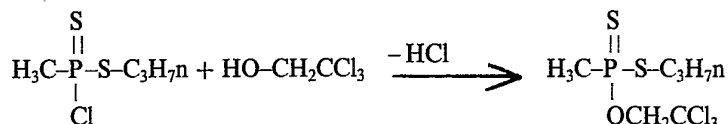
than-O-(2,2,2-trichlorethyl)-thiophosphonsäureester und Ethylbromid als Ausgangsstoffe für die Reaktionsvariante

(a), so kann die Reaktion dieser Verbindungen durch folgendes Formelschema skizziert werden:



Verwendet man als Ausgangsstoffe für die Reaktionsvariante (b) Methan-S-(n-propyl)-dithiophosphonsäureesterchlorid und 2,2,2-Trichlorethanol, so kann die Reaktion die-

ser Verbindungen durch folgendes Formelschema skizziert werden:



Die bei der erfindungsgemässen Verfahrensvariante (a) als Ausgangsstoffe zu verwendenden neuen Thiophosphonsäure-Derivate sind durch die Formel (II) definiert. In dieser Formel haben R' und Y die oben bei Formel (I) angegebene Bedeutung. Z steht für ein Äquivalent eines Alkalimetall- (vorzugsweise Natrium-, Kalium- oder Lithium-) oder Ammoniumions.

Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (II) seien genannt:

Die Natrium-, Kalium-, Lithium- und Ammonium-Salze von: Methan-, Ethan-, n-Propan-, i-Propan-, n-Butan-, i-Butan-, sec.-Butan- und tert.-Butan-thiophosphonsäure-O-2,2,2-trichlorethyl- bzw. -trifluoroethyl- bzw. -tribromomethylester; Phenyl-, 2-Chlor-, 2-Brom-, 4-Fluor-, 4-Chlor-, 4-Brom-, 4-Methyl-, 4-Trifluormethyl-, 4-Trifluormethoxy-, 4-Nitro-, 4-Cyano-, 2,4-Difluor-, 2,4-Dichlor-, 2,4-Dibrom-, 3,4-Dichlor-, 2,6-Dimethyl-, 2,6-Dichlor- und 2,6-Dibromphenylthiophosphonsäure-O-2,2,2-trifluoroethyl- bzw. -trichlorethyl- bzw. -tribromomethylester.

Die Verbindungen der Formel (II) sind neu und werden als Zwischenprodukt beansprucht. Die bei den Verbindungen der Formel (I) angegebenen bevorzugten Substituenten gelten auch für die Verbindungen der Formel (II). Man erhält die Thiophosphonsäure-Derivate der allgemeinen Formel (II), indem man z.B. Thionophosphonsäureester der Formel (VI)



in welcher

R¹ und Y die oben angegebene Bedeutung haben und R³ für C₁-C₄-Alkyl steht, mit Xanthogenaten der Formel

(VII)



in welcher

Z die oben angegebene Bedeutung hat und

R⁴ für C₁-C₄-Alkyl steht, gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln, wie z.B. Acetonitril bei der Siedetemperatur des Verdünnungsmittels erhitzt (vgl. Herstellungsbeispiele).

Die als Ausgangsstoffe benötigten Thionophosphonsäureester sind durch die Formel (VI) definiert. In dieser Formel

haben R¹ und Y die bei Formel (I) angegebene Bedeutung. R³ steht vorzugsweise für Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl oder i-Butyl.

Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (VI) seien genannt:

O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-(2,2,2-trichlorethyl)-methanthionophosphonsäureester; O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-(2,2,2-trifluoroethyl)-methanthionophosphonsäureester; O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-(2,2,2-tribromomethyl)-methanthionophosphonsäureester; O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-(2,2,2-trifluoroethyl)-ethanthionophosphonsäureester; O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-(2,2,2-trichloroethyl)-ethanthionophosphonsäureester; O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-(2,2,2-tribromoethyl)-ethanthionophosphonsäureester; O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-(2,2,2-trifluoroethyl)-n-propanthionophosphonsäureester; O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-(2,2,2-trichloroethyl)-n-propanthionophosphonsäureester; O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-(2,2,2-tribromoethyl)-n-propanthionophosphonsäureester; O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-(2,2,2-trifluoroethyl)-i-propanthionophosphonsäureester; O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-(2,2,2-trichloroethyl)-i-propanthionophosphonsäureester; O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-(2,2,2-tribromoethyl)-i-propanthionophosphonsäureester; O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-(2,2,2-trifluoroethyl)-n-butanthionophosphonsäureester; O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-(2,2,2-trichloroethyl)-n-butanthionophosphonsäureester; O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-(2,2,2-tribromoethyl)-n-butanthionophosphonsäureester; O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-(2,2,2-trifluoroethyl)-i-butanthionophosphonsäureester; O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-(2,2,2-trichloroethyl)-i-butanthionophosphonsäureester; O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-(2,2,2-tribromoethyl)-i-butanthionophosphonsäureester; O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-(2,2,2-trifluoroethyl)-sec.-butanthionophosphonsäureester; O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-(2,2,2-trichloroethyl)-sec.-butanthionophosphonsäureester; O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-(2,2,2-tribromoethyl)-sec.-butanthionophosphonsäureester; O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-(2,2,2-trifluoroethyl)-tert.-butanthionophosphonsäureester;

(2,2,2-tribromoethyl)- (4-trifluormethoxyphenyl)- thionophosphonsäureester;
 O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-
 (2,2,2-trifluoroethyl)- (4-nitrophenyl)- thionophosphonsäureester;
 O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-
 (2,2,2-trichloroethyl)- (4-nitrophenyl)- thionophosphonsäureester;
 O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-
 (2,2,2-tribromoethyl)- (4-nitrophenyl)- thionophosphonsäureester;
 O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-
 (2,2,2-trifluoroethyl)- (4-cyanophenyl)- thionophosphonsäureester;
 O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-
 (2,2,2-trichloroethyl)- (4-cyanophenyl)- thionophosphonsäureester;
 O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-
 (2,2,2-tribromoethyl)- (4-cyanophenyl)- thionophosphonsäureester;
 O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-
 (2,2,2-trifluoroethyl)- (2,4-difluorphenyl)- thionophosphonsäureester;
 O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-
 (2,2,2-trichloroethyl)- (2,4-difluorphenyl)- thionophosphonsäureester;
 O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-
 (2,2,2-tribromoethyl)- (2,4-difluorphenyl)- thionophosphonsäureester;
 O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-
 (2,2,2-trifluoroethyl)- (2,4-dichlorphenyl)- thionophosphonsäureester;
 O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-
 (2,2,2-trichloroethyl)- (2,4-dichlorphenyl)- thionophosphonsäureester;
 O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-
 (2,2,2-tribromoethyl)- (2,4-dichlorphenyl)- thionophosphonsäureester;
 O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-
 (2,2,2-trifluoroethyl)- (2,4-dibromphenyl)- thionophosphonsäureester;
 O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-
 (2,2,2-trichloroethyl)- (2,4-dibromphenyl)- thionophosphonsäureester;
 O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-
 (2,2,2-tribromoethyl)- (2,4-dibromphenyl)- thionophosphonsäureester;
 O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-
 (2,2,2-trifluoroethyl)- (3,4-dichlorphenyl)- thionophosphonsäureester;
 O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-
 (2,2,2-trichloroethyl)- (3,4-dichlorphenyl)- thionophosphonsäureester;
 O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-
 (2,2,2-tribromoethyl)- (3,4-dichlorphenyl)- thionophosphonsäureester;
 O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-
 (2,2,2-trifluoroethyl)- (2,6-dimethylphenyl)- thionophosphonsäureester;
 O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-
 (2,2,2-trichloroethyl)- (2,6-dimethylphenyl)- thionophosphonsäureester;
 O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-
 (2,2,2-tribromoethyl)- (2,6-dimethylphenyl)- thionophosphonsäureester;
 O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-
 (2,2,2-trifluoroethyl)- (2,6-dichlorphenyl)- thionophosphonsäureester;

O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-
 (2,2,2-trichloroethyl)- (2,6-dichlorphenyl)- thionophosphonsäureester;
 O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-
 (2,2,2-tribromoethyl)- (2,6-dichlorphenyl)- thionophosphonsäureester;
 O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-
 (2,2,2-trifluoroethyl)- (2,6-dibromphenyl)- thionophosphonsäureester;
 O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-
 (2,2,2-trichloroethyl)- (2,6-dibromphenyl)- thionophosphonsäureester;
 O-Methyl-, O-Ethyl-, O-n-Propyl-, O-i-Propyl-, O-n-Butyl-
 (2,2,2-tribromoethyl)- (2,6-dibromphenyl)- thionophosphonsäureester, wobei die 2,2,2-Trihalogenethylgruppe über ein O-Atom an das P-Atom gebunden ist.

Die als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (VI) sind neu. Die Herstellung geschieht beispielsweise nach allgemein üblichen Methoden, indem man z.B. Trihalogenethanol mit Thionophosphonsäurehalogeniden in Gegenwart von starken Basen bzw. metallorganischen Verbindungen, wie z.B. Butyllithium bei Temperaturen zwischen 20 °C und 60 °C, versetzt (vgl. Herstellungsbeispiele).

Die ausserdem als Ausgangsstoffe benötigten Xanthogenate sind durch die Formel (VII) definiert. In dieser Formel steht R^4 für C_1 - C_4 -Alkyl und Z steht bevorzugt für ein Natrium-, Kalium-, Lithium- oder Ammoniumion.

Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (VII) seien genannt: die Natrium-, Kalium-, Lithium- und Ammoniumsalze von Xanthogensäure-methyl-, -ethyl-, -n-propyl-, -i-propyl-, -n-butyl- und -i-butylester.

Die Xanthogenate der Formel (VII) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die weiterhin für die erfindungsgemässe Verfahrensvariante (a) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Alkylhalogenide sind durch die Formel (III) definiert. In dieser Formel hat R^2 die bei Formel (I) angegebene Bedeutung. Hal steht für Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom oder Jod.

Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (III) seien genannt: Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, sec.-Butyl- und tert.-Butyl-chlorid, -bromid bzw. -jodid.

Die Verbindungen der Formel (III) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die bei der erfindungsgemässen Verfahrensvariante (b) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Dithiophosphonsäureesterhalogenide sind durch die Formel (IV) definiert. In dieser Formel haben R^1 und R^2 die oben bei Formel (I) angegebene Bedeutung. Hal¹ steht für Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom.

Als Beispiel für die Verbindungen der Formel (IV) seien genannt: S-Methyl-, S-Ethyl-, S-n-Propyl-, S-i-Propyl-, S-n-Butyl-, S-i-Butyl-, S-sec.-Butyl-, S-tert.-Butyl-, S-n-Pentyl-, S-i-Pentyl-, S-(2,2-Dimethyl-propyl)-, S-n-Hexyl-, S-(2,3-Dimethyl-butyl)-, S-(2,2-Dimethyl-butyl)-, S-(2-Methyl-pentyl)-methandithiophosphonsäurechlorid bzw. -bromid;

S-Methyl-, S-Ethyl-, S-n-Propyl-, S-i-Propyl-, S-n-Butyl-, S-i-Butyl-, S-sec.-Butyl-, S-tert.-Butyl-, S-n-Pentyl-, S-i-Pentyl-, S-(2,2-Dimethyl-propyl)-, S-n-Hexyl-, S-(2,3-Dimethyl-butyl)-, S-(2,2-Dimethyl-butyl)-, S-(2-Methyl-pentyl)-ethandithiophosphonsäurechlorid bzw. -bromid;

S-Methyl-, S-Ethyl-, S-n-Propyl-, S-i-Propyl-, S-n-Butyl-, S-i-Butyl-, S-sec.-Butyl-, S-tert.-Butyl-, S-n-Pentyl-, S-i-Pentyl-, S-(2,2-Dimethyl-propyl)-, S-n-Hexyl-, S-(2,3-Dimethyl-butyl)-, S-(2,2-Dimethyl-butyl)-, S-(2-Methyl-pentyl)-n-propandithiophosphonsäurechlorid bzw. -bromid;

S-Methyl-, S-Ethyl-, S-n-Propyl-, S-i-Propyl-, S-n-Butyl-, S-i-Butyl-, S-sec.-Butyl-, S-tert.-Butyl-, S-n-Pentyl-, S-i-Pen-

(3,4-dichlorphenyl)- dithiophosphonsäurechlorid bzw. -bromid;

S-Methyl-, S-Ethyl-, S-n-Propyl-, S-i-Propyl-, S-n-Butyl-, S-i-Butyl-, S-sec.-Butyl-, S-tert.-Butyl-, S-n-Pentyl-, S-i-Pentyl-, S-(2,2-Dimethyl-propyl)-, S-n-Hexyl-, S-(2,3-Dimethyl-butyl)-, S-(2,2-Dimethyl-butyl)-, S-(2-Methyl-pentyl)- (2,6-dimethylphenyl)- dithiophosphonsäurechlorid bzw. -bromid;

S-Methyl-, S-Ethyl-, S-n-Propyl-, S-i-Propyl-, S-n-Butyl-, S-i-Butyl-, S-sec.-Butyl-, S-tert.-Butyl-, S-n-Pentyl-, S-i-Pentyl-, S-(2,2-Dimethyl-propyl)-, S-n-Hexyl-, S-(2,3-Dimethyl-butyl)-, S-(2,2-Dimethyl-butyl)-, S-(2-Methyl-pentyl)- (2,6-dichlorphenyl)- dithiophosphonsäurechlorid bzw. -bromid;

S-Methyl-, S-Ethyl-, S-n-Propyl-, S-i-Propyl-, S-n-Butyl-, S-i-Butyl-, S-sec.-Butyl-, S-tert.-Butyl-, S-n-Pentyl-, S-i-Pentyl-, S-(2,2-Dimethyl-propyl)-, S-n-Hexyl-, S-(2,3-Dimethyl-butyl)-, S-(2,2-Dimethyl-butyl)-, S-(2-Methyl-pentyl)- (2,6-dibromphenyl)- dithiophosphonsäurechlorid bzw. -bromid.

Die Verbindungen der Formel (IV) sind bekannt (vgl. EP 25 270 und DE-OS 2 702 049).

Die ausserdem bei der Verfahrensvariante (b) benötigten Trihalogenethanol-Derivate sind durch die Formel (V) definiert. In dieser Formel steht Y vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom und Z steht vorzugsweise für ein Natrium-, Kalium-, Lithium- oder Ammoniumion.

Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (V) seien genannt: die Natrium-, Kalium-, Lithium- oder Ammonium-trifluor- bzw. -trichlor- oder -tribrom-ethanolate.

Die Verbindungen der Formel (V) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Als Verdünnungsmittel für die erfindungsgemässe Verfahrensvariante (a) kommen praktisch alle inerten organischen Verdünnungsmittel in Frage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Ether, wie Diethyl- und Dibutylether, Glycoldimethylether und Diglycoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone, wie Aceton, Methylethyl-, Methylisopropyl- und Methylisobutylketon, Ester, wie Essigsäuremethylester und -ethylester, Nitrile, wie z.B. Acetonitril und Propionitril, Amide, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon, sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylensulfon und Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Das erfindungsgemässe Verfahren (a) wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 0 °C und 120 °C durchgeführt. Bevorzugt wird der Bereich zwischen 20 °C und 100 °C. Die Umsetzungen werden im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt.

Zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens (a) setzt man auf 1 Mol Thiophosphonsäure-Derivat der Formel (II) 1,2 bis 2 Mol, vorzugsweise 1,4 bis 1,8 Mol Alkylhalogenid der Formel (III) ein.

Die Umsetzung wird im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel durchgeführt. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden. Die neuen Verbindungen fallen zum Teil in Form von Ölen an, die sich zum Teil nicht unzersetzt destillieren lassen, jedoch durch sogenanntes 'Andestillieren', d.h. durch längeres Erhitzen unter vermindertem Druck auf mässig erhöhte Temperaturen von den letzten flüchtigen Anteilen befreit und auf diese Weise gereinigt werden. Zu ihrer Charakterisierung dient der Brechungsindex.

Als Verdünnungsmittel für die erfindungsgemässe Verfahrensvariante (b) können praktisch alle inerten organischen Verdünnungsmittel verwendet werden. Vorzugsweise werden

die Verdünnungsmittel verwendet, die im Zusammenhang mit der Beschreibung des erfindungsgemässen Verfahrens (a) genannt wurden.

Das Verfahren (b) wird insbesondere dann in Gegenwart von Säureakzeptoren durchgeführt, wenn 2,2,2-Trihalogenethanol verwendet wird. Als Säureakzeptoren können alle üblichen Säurebindemittel Verwendung finden. Besonders bewährt haben sich Alkalicarbonat und -alkoholate, wie Natrium- und Kaliumcarbonat, Natrium- und Kaliummethylat bzw. -ethylat, ferner aliphatische, aromatische oder heterocyclische Amine, beispielsweise Triethylamin, Trimethylamin, Dimethylanilin, Dimethylbenzylamin und Pyridin.

Das erfindungsgemässe Verfahren (b) wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen -20 °C und +110 °C durchgeführt. Bevorzugt wird der Bereich zwischen 20 °C und 80 °C.

Die Umsetzungen werden im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt.

Zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens (b) setzt man auf 1 Mol der Verbindung der Formel (IV) 1 bis 1,6 Mol, vorzugsweise 1,1 bis 1,4 Mol Trihalogenethanol-Derivat der Formel (V) ein.

Die Umsetzung wird im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel und in Gegenwart eines Säureakzeptors durchgeführt, wenn 2,2,2-Trihalogenethanol eingesetzt wird. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Die neuen Verbindungen fallen zum Teil in Form von Ölen an, die sich zum Teil nicht unzersetzt destillieren lassen, jedoch durch sogenanntes 'Andestillieren', d.h. durch längeres Erhitzen unter vermindertem Druck auf mässig erhöhte Temperaturen von den letzten flüchtigen Anteilen befreit und auf diese Weise gereinigt werden. Zu ihrer Charakterisierung dient der Brechungsindex.

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

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera immaculata*.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes spp.*

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus spp.*, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*

Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes spp.*, *Damalinea spp.*

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pumi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilcoatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Caecocia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysis ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllodes*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomya* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hypobosca* spp., *Stromoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tripula paludosa*.

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

Aus der Ordnung der Arachnida z.B. *Scorpio maurus*, *Latroectus mactans*.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes* spp., *Phyllocoptruta oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psooptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp.

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören *Pratylenchus* spp., *Radopholus similis*, *Ditylenchus dipsaci*, *Tylenchulus semipenetrans*, *Heterodera* spp., *Meloidogyne* spp., *Aphelenchoides* spp., *Longidorus* spp., *Xiphinema* spp., *Trichodorus* spp.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen,

Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgas, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

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

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

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

Die erfindungsgemässen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

Die erfindungsgemässen Wirkstoffe können ferner in ih-

ren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne dass der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muss.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepassten üblichen Weise.

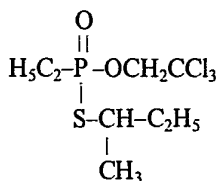
Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnen sich die Wirkstoffe durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekalkten Unterlagen aus.

Die erfindungsgemässen Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von Ekto- und Endoparasiten auf dem Gebiet der Tierhaltung und Viehzucht, wobei durch die Bekämpfung der Schädlinge bessere Ergebnisse, z.B. höhere Milchleistungen, höheres Gewicht, längere Lebensdauer usw. erreicht werden können.

Die Anwendung der erfindungsgemässen Wirkstoffe geschieht auf diesen Gebieten in bekannter Weise, vorzugsweise durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens (Dippen), Sprühens (Sprayen), Aufgiessens (pour-on and spot-on) und des Einpuderns.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Verbindungen soll anhand der folgenden Beispiele erläutert werden:

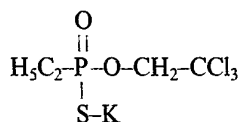
Beispiel 1 (Verfahrensvariante a)



20 g (0,068 Mol) O-2,2,2-Trichlorethyl-ethanthiophosphonsäureester-Kaliumsalz werden in 150 ml Acetonitril mit 13,7 g (0,1 Mol) 2-Brombutan 18 Stunden auf 80 °C erhitzt. Anschliessend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man nimmt in 300 ml Dichlormethan auf, wäscht mit verdünnter Natronlauge und anschliessend mit Wasser. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird durch Vakuumdestillation entfernt.

Man erhält 8,6 g (40% der Theorie) S-1-Methyl-propyl-O-2,2,2-trichlorethyl-ethanthiophosphonsäureester mit einem Brechungsindex n_D^{20} : 1,5325.

Vorprodukte (Verbindungen der Formel II):



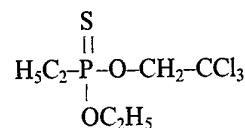
75 g (0,263 Mol) O-Ethyl-O-2,2,2-trichlorethyl-ethanthiophosphonsäureester und 42,1 g (0,263 Mol) Kaliumxan-

10

thogenat werden in 300 ml Acetonitril solange unter Rückfluss erhitzt, bis das Ausgangsprodukt vollständig umgesetzt ist (ca. 48 Stunden). Nach Abkühlung und Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mehrmals mit einer Ether-Hexan-Mischung gewaschen, anschliessend wird andestilliert.

Man erhält 40 g (52% der Theorie) O-2,2,2-Trichlorethyl-ethanthiophosphonsäureester-Kaliumsalz.

10



Zu einem Gemisch von 74,7 g (0,5 Mol) 2,2,2-Trichlorethanol und 500 ml Tetrahydrofuran wird bei -60 °C eine 20%ige Lösung von 33,9 g (0,53 Mol) Butyllithium in n-Hexan getropft. Man erwärmt langsam auf 20 °C und versetzt tropfenweise mit 86 g (0,5 Mol) O-Ethyl-ethanthiophosphonsäureesterchlorid. Nach 18-stündigem Rühren bei 20 °C wird eine Stunde auf 60 °C erwärmt, abgekühlt und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Nach Aufnehmen in 300 ml Dichlormethan wird mit verdünnter Natronlauge und anschliessend mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt.

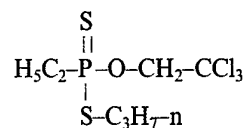
Man erhält 77,5 g (54% der Theorie) O-Ethyl-O-2,2,2-trichlorethylethanthiophosphonsäureester mit einem Brechungsindex n_D^{20} : 1,5128.

30

Die übrigen Verbindungen der Formel II werden entsprechend erhalten.

Beispiel 2 (Verfahrensvariante b)

35



40

Zu einem Gemisch von 16,4 g (0,11 Mol) 2,2,2-Trichlorethanol und 150 ml Tetrahydrofuran wird bei -55 °C 33 g einer 15%igen Butyllithiumlösung getropft und 30 Minuten bei -55 °C nachgerührt. Nach Erwärmung auf +20 °C werden 22 g (0,1 Mol) S-n-Propyl-ethandithiophosphonsäureesterchlorid zugetropft und 18 Stunden bei +20 °C gerührt. Anschliessend wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum entfernt. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und die Lösung wird alkalisch und dann neutral gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum entfernt.

Man erhält 27,2 g (86% der Theorie) S-n-Propyl-O-2,2,2-trichlorethyl-ethandithiophosphonsäureester mit einem Brechungsindex n_D^{20} : 1,5400.

55

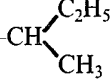
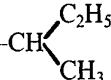
Analog Beispiel 1 und 2 bzw. Verfahrensvariante (a) und (b) werden die folgenden Verbindungen der Formel (I) erhalten:

60



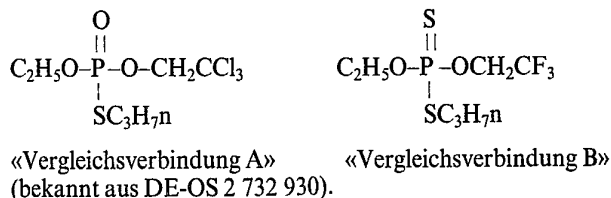
65

Tabelle A

Beisp.- Nr.	R ¹	R ²	X	Y	Brechungs- index 20 n: D
3	CH ₃	n-C ₃ H ₇	S	F	1,4780
4	C ₂ H ₅	sec. C ₄ H ₉	S	F	1,4552
5	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	S	F	1,4711
6		sec. C ₄ H ₉	S	F	1,5308
7	CH ₃	sec. C ₄ H ₉	S	F	1,4750
8	CH ₃	n-C ₃ H ₇	S	Cl	1,5465
9	C ₂ H ₅	sec. C ₄ H ₉	S	Cl	1,5388
10	CH ₃	n-C ₃ H ₇	O	F	1,4425
11	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	O	F	1,5093
12	C ₂ H ₅		O	F	1,4336
13	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	O	Cl	1,5380
14	CH ₃		O	F	1,4672

Die biologische Wirksamkeit der neuen Wirkstoffe der Formel I soll anhand der folgenden biologischen Beispiele erläutert werden.

Als Vergleichsverbindungen wurden die Verbindungen der folgenden Formeln eingesetzt:



Beispiel A

Grenzkonzentrations-Test / Bodeninsekten
 Testinsekt: Phorbia antiqua Maden (im Boden)
 Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton
 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether
 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Die Wirkstoffzubereitung wird innig mit dem Boden vermischt. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (= mg/l) angegeben wird. Man füllt den Boden in Töpfe und lässt diese bei Raumtemperatur stehen.

Nach 24 Stunden werden die Testtiere in den behandelten Boden gegeben und nach weiteren 2 bis 7 Tagen wird der Wirkungsgrad des Wirkstoffs durch Auszählen der toten und lebenden Testinsekten in % bestimmt. Der Wirkungsgrad ist 100%, wenn alle Testinsekten abgetötet worden sind, er ist 0%, wenn noch genau so viele Testinsekten leben wie bei der unbehandelten Kontrolle.

Bei diesem Test zeigten z.B. bei einer Konzentration von 5 ppm die Verbindungen der Herstellungsbeispiele (1), (2), (3), (4), (5), (7), (9), (12) und (13) eine Abtötung von 100%, während die Vergleichsverbindung A keine Abtötung (0%) ergab.

Beispiel B

Plutella-Test

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton

10 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

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

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

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

Bei diesem Test zeigten z.B. bei einer Wirkstoffkonzentration von 0,01% nach 3 Tagen die Verbindungen der Herstellungsbeispiele (1), (2), (8), (9), (10), (12), (13) und (14) eine 25 Abtötung von 100%, während Vergleichsverbindung (B) keine Abtötung (0%) ergab.

Beispiel C

Tetranychus-Test (resistent)

30 Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge

35 Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Bohnenpflanzen (Phaseolus vulgaris), die stark von allen Entwicklungsstadien der gemeinen Spinnmilbe oder Bohnenspinnmilbe (Tetranychus urticae) befallen sind, werden durch

40 Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Spinnmilben abgetötet 45 wurden.

Bei diesem Test zeigten z.B. bei einer Wirkstoffkonzentration von 0,1% nach 2 Tagen die Verbindungen der Herstellungsbeispiele (1), (2), (8) und (13) eine Abtötung von 95 bis 100%, während die Vergleichsverbindung (B) keine Abtö- 50 tung (0%) ergab.

Beispiel D

Test mit parasitierenden Fliegenlarven (Lucilia cuprina)

Lösungsmittel: 35 Gew.-Teile Ethylenglykolmonomethyl- 55 ether

Emulgator: 35 Gew.-Teile Nonylphenolpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 30 Gew.-Teile der betreffenden aktiven Substanz mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, das den 60 obengenannten Anteil Emulgator enthält und verdünnt das so erhaltene Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Etwa 20 Fliegenlarven (Lucilia cuprina) werden in ein Teströhrchen gebracht, welches ca. 2 cm³ Pferdemuskulatur 65 enthält. Auf dieses Pferdefleisch werden 0,5 ml der Wirkstoffzubereitung gebracht. Nach 24 Stunden wird der Abtötungsgrad in % bestimmt. Dabei bedeuten 100%, dass alle, und 0% (Kontrolle), dass keine Larven abgetötet worden sind.

Bei einem Test z.B. mit einer Wirkstoffkonzentration von 100 ppm zeigten beispielsweise die Verbindungen der Herstellungsbeispiele (5) und (7) eine 100%ige Abtötung.

Beispiel E

Grenzkonzentrations-Test/Nematoden

Testnematode: *Meloidogyne incognita*

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

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

Die Wirkstoffzubereitung wird innig mit Boden vermischt, der mit den Testnematoden stark verseucht ist. Dabei

spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm angegeben wird. Man füllt den behandelten Boden in Töpfe, sät Salat ein und hält die Töpfe bei einer Gewächshaus-Temperatur von 27 °C.

Nach vier Wochen werden die Salatwurzeln auf Nematodenbefall (Wurzelgallen) untersucht und der Wirkungsgrad des Wirkstoffs in % bestimmt. Der Wirkungsgrad ist 100%, wenn der Befall vollständig vermieden wird, er ist 0%, wenn der Befall genau so hoch ist wie bei den Kontrollpflanzen in unbehandeltem, aber in gleicher Weise verseuchtem Boden.

Bei diesem Test zeigen z.B. bei einer Wirkstoffkonzentration von 10 ppm die Verbindungen der Herstellungsbeispiele 1 bis 4, 12 und 13 eine Wirksamkeit von 100%.