



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 07 F 9/65
A 01 N 43/56

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

PATENT A5

11

643 859

21 Gesuchsnummer: 8425/79

22 Anmeldungsdatum: 18.09.1979

30 Priorität(en): 19.09.1978 JP 53-115536

24 Patent erteilt: 29.06.1984

45 Patentschrift
veröffentlicht: 29.06.1984

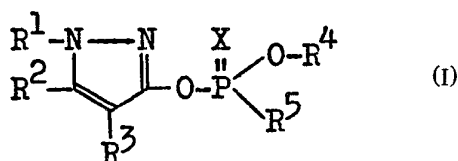
73 Inhaber:
Takeda Chemical Industries, Ltd.,
Higashi-ku/Osaka-shi/Osaka (JP)

72 Erfinder:
Yoshiyuki Okada, Suita/Osaka (JP)
Yasuo Sato, Sakyo-ku/Kyoto (JP)

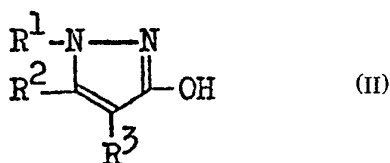
74 Vertreter:
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG,
Patentanwälte, Basel

54 Pyrazolylthiolphosphorsäureester und -thionothiolphosphorsäureester.

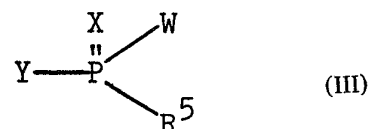
57 Die neuen Ester entsprechen der Formel:



In Formel I haben R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und X die im Patentanspruch 1 angegebenen Bedeutungen. Sie werden durch Umsetzung einer Verbindung der Formel:



oder eines Salzes davon mit einer Verbindung der Formel:

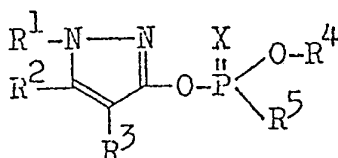


hergestellt. In Formel III steht W für OR^4 oder Y und Y für Halogen. Falls W Halogen bedeutet, werden die erhaltenen Verbindungen weiter mit einer Verbindung der Formel R^4OH umgesetzt.

Die neuen Verbindungen haben eine ausgeprägte insektizide und/oder akarizide Aktivität gegen Haushaltsschädlinge, Pflanzenschädlinge und Milben. Sie haben keine wesentliche Toxizität für warmblütige Tiere und Fische.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verbindungen der Formel:



worin R¹ Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Phenyl, das gegebenenfalls durch Halogen und/oder Niederalkyl substituiert ist, bedeutet, R² Wasserstoff oder Niederalkyl bedeutet, R³ Wasserstoff, Halogen, Nitro, Niederalkyl oder eine Gruppe der Formel -COOR⁶ bedeutet, wobei R⁶ Niederalkyl bedeutet, R⁴ Niederalkyl bedeutet, R⁵ Niederalkylthio bedeutet und X Sauerstoff oder Schwefel bedeutet.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R⁴ Äthyl bedeutet und R⁵ n-Propylthio bedeutet.

3. Verbindungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass X Sauerstoff bedeutet.

4. Verbindungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass X Schwefel bedeutet.

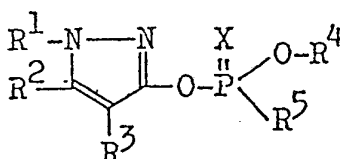
5. Verbindungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ Alkyl, Cycloalkyl, Benzyl oder Phenyl, das gegebenenfalls durch Halogen und/oder Niederalkyl substituiert ist, vorzugsweise Methyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, Isobutyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl, 4-Chlorphenyl oder 4-Methylphenyl, bedeutet, R² Wasserstoff bedeutet und R³ Wasserstoff, Niederalkyl oder Halogen, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl, Chlor oder Brom, bedeutet.

6. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ Alkyl oder Cycloalkyl bedeutet.

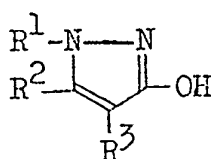
7. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ Phenyl, das gegebenenfalls durch Halogen und/oder Niederalkyl substituiert ist, bedeutet.

8. O-Äthyl-S-n-propyl-O-(1-phenyl-4-chlorpyrazol-3-yl)-thiolphosphorsäureester, O-Äthyl-S-n-propyl-O-(1-phenyl-4-brompyrazol-3-yl)-thiolphosphorsäureester und O-Äthyl-S-n-propyl-O-[1-(4-chlorphenyl)-pyrazol-3-yl]-thionthiolphosphorsäureester nach Anspruch 1.

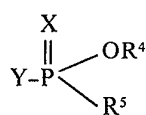
9. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel:



worin R¹ Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Phenyl, das gegebenenfalls durch Halogen und/oder Niederalkyl substituiert ist, bedeutet, R² Wasserstoff oder Niederalkyl bedeutet, R³ Wasserstoff, Halogen, Nitro, Niederalkyl oder eine Gruppe der Formel -COOR⁶ bedeutet, wobei R⁶ Niederalkyl bedeutet, R⁴ Niederalkyl bedeutet, R⁵ Niederalkylthio bedeutet und X Sauerstoff oder Schwefel bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel:

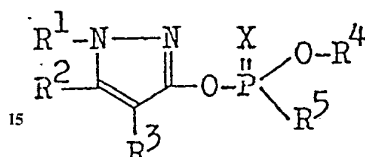


worin R¹, R² und R³ die obigen Bedeutungen haben, oder ein Salz davon mit einer Verbindung der Formel:

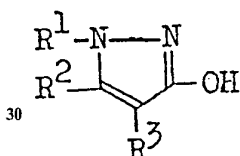


worin Y Halogen darstellt und R⁴, R⁵ und X die obigen Bedeutungen haben, umgesetzt.

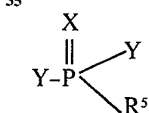
10. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel:



worin R¹ Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Phenyl, das gegebenenfalls durch Halogen und/oder Niederalkyl substituiert ist, bedeutet, R² Wasserstoff oder Niederalkyl bedeutet, R³ Wasserstoff, Halogen, Nitro, Niederalkyl oder eine Gruppe der Formel -COOR⁶ bedeutet, wobei R⁶ Niederalkyl bedeutet, R⁴ Niederalkyl bedeutet, R⁵ Niederalkylthio bedeutet und X Sauerstoff oder Schwefel bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel:



worin R¹, R² und R³ die obigen Bedeutungen haben, oder ein Salz davon mit einer Verbindung der Formel:



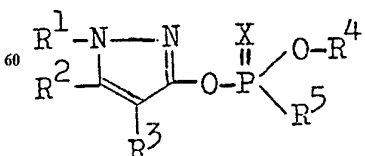
worin Y Halogen darstellt und R⁵ und X die obigen Bedeutungen haben, umgesetzt und die so erhaltene Verbindung weiter mit einer Verbindung der Formel R⁴OH, worin R⁴ die obige Bedeutung hat, umgesetzt.

11. Insektizides und/oder akarizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es als Wirkstoff eine insektizid und/oder akarizid wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel I enthält.

50

Die Erfindung bezieht sich auf neue Pyrazolythiolphosphorsäureester und -thionthiolphosphorsäureester, Verfahren zur Herstellung derselben und insektizide und/oder akarizide Mittel, die dieser Ester enthalten.

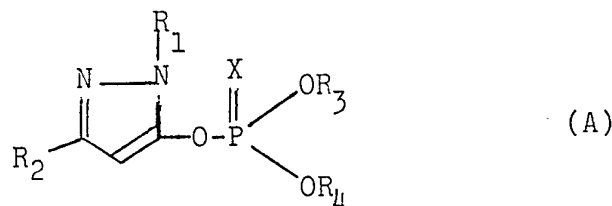
Die erfindungsgemässen Ester entsprechen der Formel:



worin R¹ Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Phenyl, das gegebenenfalls durch Niederalkyl und/oder Halogen substituiert ist, bedeutet, R² Wasserstoff oder Niederalkyl bedeutet, R³ Wasserstoff, Halogen, Nitro, Niederalkyl oder eine Gruppe

der Formel $-\text{COOR}^6$ bedeutet, wobei R^6 Niederalkyl darstellt, R^4 Niederalkyl bedeutet, R^5 Niederalkylthio bedeutet und X Sauerstoff oder Schwefel bedeutet.

Aus der US-PS Nr. 2.754.244 sind Verbindungen der Formel:



bekannt, worin R_1 Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder monocyclisches Aryl bedeutet, R_2 Wasserstoff oder Methyl bedeutet, R_3 und R_4 Niederalkyl bedeuten und X Sauerstoff oder Schwefel bedeutet. Die Verbindungen der Formel A haben insektizide und akarizide Wirkung. Sie unterscheiden sich jedoch von den erfindungsgemässen Verbindungen dadurch, dass bei den erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I das vom Phosphoratom am weitesten entfernte Stickstoffatom durch den Rest R^1 substituiert sein muss, während dieses Stickstoffatom bei den Verbindungen der Formel A unsubstituiert ist, und dass bei den erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I die Niederalkylthiogruppe R^5 an das Phosphoratom gebunden sein muss, während bei den Verbindungen der Formel A zwei Niederalkoxygruppen an das Phosphoratom gebunden sind.

Um ein Insektizid und/oder Akarizid zu entwickeln, das rentabel in technischem Massstab hergestellt werden kann und ohne wesentliche Toxizität für Menschen, warmblütige Tiere und Fische risiko- und gefahrlos angewendet werden kann, ohne dass es irgendwelche wesentlichen Vergiftungsschädigungen bei Pflanzen hervorruft, wurden viele organische Verbindungen synthetisiert und durch Ausführung biologischer und anderer Tests untersucht. Dabei wurde gefunden, dass die Verbindungen der obigen Formel I eine ausgeprägte insektizide und/oder akarizide Wirkung gegen Haushaltsschädlinge, Pflanzenschädlinge und Milben haben und rentabel in technischem Massstab hergestellt werden können.

In der Formel I ist R^1 eine unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl, n-Pentyl, Isopentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl oder n-Decyl, eine Cycloalkylgruppe mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen, wie Cyclopentyl oder Cyclohexyl, eine Aralkylgruppe, wie Benzyl oder Phenyläthyl, oder eine Phenylgruppe, die durch Niederalkyl und/oder Halogen substituiert sein kann. Die allfälligen Niederalkylsubstituenten der Phenylgruppe R^1 sowie die Niederalkylgruppen R^2 , R^3 , R^4 und R^6 , die gleich oder verschieden sind, sind unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl oder sek.-Butyl. Die Niederalkylthiogruppe R^5 kann z.B. Methylthio, Äthylthio, n-Propylthio, Isopropylthio, n-Butylthio, Isobutylthio oder sek.-Butylthio sein, obgleich n-Propylthio besonders bevorzugt wird. Die allfälligen Halogensubstituenten am Phenylrest R^1 und die Halogenatome R^3 , die gleich oder verschieden sind, können Fluor, Chlor, Brom oder Jod sein, obgleich Fluor, Chlor oder Brom bevorzugt werden.

Wenn der substituierte Phenylrest R^1 mehrere Substituenten hat, können diese gleich oder verschieden sein. Beispiele solcher substituierten Phenylreste sind 2,4-Dichlorphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 3,5-Dichlorphenyl, 2,4,5-Trichlorphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, 2,4-Dibromphenyl, 4-Brom-2-chlorphenyl, 4-Chlor-2-fluor-

phenyl, 2,3-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 3-Chlor-4-methylphenyl, 3-Chlor-2-methylphenyl, 4-Chlor-2-methylphenyl, 5-Chlor-2-methylphenyl, 2-Brom-4-methylphenyl, 4-Brom-2-methylphenyl, 4-Brom-2,6-dimethylphenyl usw.

Besonders wichtige erfindungsgemässe Verbindungen der Formel I sind diejenigen, worin R^4 Äthyl darstellt, R^5 n-Propylthio darstellt und R^1 , R^2 , R^3 sowie X die obigen Bedeutungen haben.

Besonders interessante erfindungsgemässe Verbindungen der Formel I sind diejenigen, worin R^4 Äthyl bedeutet, R^5 n-Propylthio bedeutet, X Sauerstoff darstellt und R^1 , R^2 sowie R^3 die obigen Bedeutungen haben.

Eine weitere bevorzugte Klasse von Verbindungen der Formel I umfasst diejenigen, worin R^4 Äthyl bedeutet, R^5 n-Propylthio bedeutet, X Sauerstoff bedeutet, R^1 Methyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, Isobutyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl, 4-Chlorphenyl oder 4-Methylphenyl bedeutet, R^2 Wasserstoff bedeutet und R^3 Wasserstoff, Methyl, Chlor oder Brom bedeutet.

Die wichtigsten erfindungsgemässen Verbindungen sind diejenigen, worin R^4 Äthyl bedeutet und R^5 n-Propylthio bedeutet. Diese Verbindungsklasse ist dadurch gekennzeichnet, dass sie eine ausgeprägte insektizide und/oder akarizide Wirkung und eine verhältnismässig geringe orale akute Toxizität für warmblütige Tiere hat. Diese Neigung zu geringer Toxizität ist besonders ausgeprägt, wenn R^1 Phenyl oder substituiertes Phenyl darstellt.

Überdies hat diese Verbindungsklasse nicht nur ein breites insektizides Wirkungsspektrum, das die verschiedensten Insekten umfasst, sondern zeigt auch eine besonders ausgeprägte Bekämpfungswirkung gegen Insekten der Ordnung Lepidoptera und gegen Milben. Diese Aktivität zeigt sich nicht nur, wenn die erfindungsgemässen Verbindungen direkt auf Schädlinge aufgebracht werden, beispielsweise durch Aufsprühen auf Wirtspflanzen, sondern auch dann, wenn die von den Pflanzen durch die Wurzeln, Blätter, Stengel oder dergleichen absorbierten Verbindungen der Formel I mit den Schädlingen in Berührung kommen, wenn die letzteren z.B. die Pflanze aussaugen oder annagen. Diese eindringende insektizide Wirkung ist besonders ausgeprägt, wenn R^1 Alkyl darstellt.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden. So werden sie erfindungsgemäss hergestellt, indem man eine Verbindung der Formel:



worin R^1 , R^2 und R^3 die obigen Bedeutungen haben, oder ein Salz davon mit einer Verbindung der Formel:



worin W für OR^4 oder Y steht, Y Halogen bedeutet und R^4 und R^5 die obigen Bedeutungen haben, verestert.

Diese Veresterungsreaktion wird vorzugsweise in Gegenwart eines Säureakzeptors ausgeführt. Beispiele solcher Säureakzeptoren sind tertiäre Amine, z.B. Trialkylamine,

Pyridin, γ -Collidin usw., die Hydroxyde, Oxyde, Carbonate und Bicarbonate von Alkalimetallen oder Erdalkalimetallen und die Alkoholate von Alkalimetallen, z.B. Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxid, Natriummethylat, Natriumäthylat usw.

Als Salze eines 3-Hydroxypyrazolderivates der Formel II verwendet man zweckmässig ein Alkalimetallsalz, wie z.B. das Natriumsalz oder Kaliumsalz. Im allgemeinen wird die Reaktion vorzugsweise in einem inerten Lösungsmittel ausgeführt; zweckmässige inerte Lösungsmittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, Xylol usw., halogenierte Kohlenwasserstoffe, z.B. Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff usw., Äther, z.B. Äthyläther, Dioxan, Tetrahydrofuran usw., Ketone, z.B. Aceton, Methyläthylketon usw., Nitrile, z.B. Acetonitril usw., Säureamide, z.B. Dimethylformamid usw., Ester, z.B. Äthylacetat usw., und Sulfoxyde, z.B. Dimethylsulfoxyd usw.

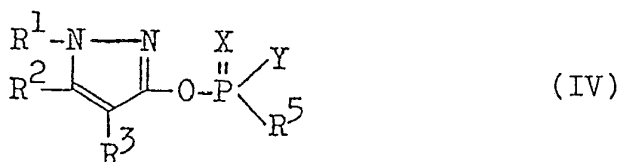
Die Reaktion kann bei einer geeigneten Temperatur von -20 bis +150°C ausgeführt werden. Normalerweise liegt eine solche geeignete Temperatur irgendwo zwischen 0 und 100°C.

Die Reaktion ist in der Regel in 30 Minuten bis 6 Stunden beendet. Der Endpunkt der Reaktion kann mit Hilfe eines bekannten Verfahrens, wie der Dünnschichtchromatographie, festgestellt werden.

Nach Beendigung der Reaktion kann die gewünschte Verbindung nach an sich bekannten Verfahren isoliert werden.

Z.B. wird das Reaktionsgemisch als solches mit Wasser gewaschen, oder der durch Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wird mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert und der Extrakt mit Wasser gewaschen. Dann kann das gewaschene Reaktionsgemisch oder der gewaschene Extrakt getrocknet werden, z.B. über wasserfreiem Natriumsulfat, und das Lösungsmittel abdestilliert werden. Die gewünschte Verbindung kann dann durch Destillation, Umkristallisation, Säulenchromatographie usw. weiter gereinigt werden.

Wenn man bei der vorstehenden Reaktion eine Verbindung der Formel III verwendet, worin das Symbol W für Y steht, wird eine Verbindung der Formel:



erhalten, worin R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , X und Y die obigen Bedeutungen haben; die Verbindung der Formel IV wird weiter mit einer Verbindung der Formel R^4OH , worin R^4 die obige Bedeutung hat, umgesetzt, um eine Verbindung der Formel I zu erhalten.

Die in diesen Reaktionen verwendeten Reaktionsteilnehmer können leicht nach bekannten Reaktionsverfahren oder nach analogen Verfahren hergestellt werden.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I sind wirksam bei der Bekämpfung von Haushaltsschädlingen, Insekten, die Pflanzenparasiten sind, sowie Milben.

Insbesondere sind die Verbindungen der Formel I sowie beliebige geeignete Mittel, die Verbindungen der Formel I enthalten, besonders wirksam bei der Bekämpfung von Schädlingen, zu denen beispielsweise Insekten der Ordnung Hemiptera, wie *Eurydema rugosa*, *Scotinophara lurida*, *Ripitortus claratus*, *Stephanitis nashi*, *Laodelphax striatellus*, *Nephotettix cincticeps*, *Unaspis yanonensis*, *Aphis glycines*, *Lipaphis pseudobrassicae*, *Brevico ynerbrassicae* und *Aphis gossypii*; Insekten der Ordnung Lepidoptera, wie *Spodoptera*

litura, *Plutella maculipennis*, *Pieris rape crucivora*, *Chilo suppressalis*, *Plusia nigrisigna*, *Helicoverpa assulta* Guenec, *Leucania separata*, *Mamestra brassicae*, *Adoxophyes orana*, *Sylepta derogata*, *Cnaphalocrocis medinalis* und *Phthorimaea operculella*; Insekten der Ordnung Coleoptera, wie *Epilachna vigintioctopunctata*, *Aulacophora femoralis*, *Phyllotreta striolata*, *Oulema oryzae* und *Echinocnemus squameus*; Insekten der Ordnung Diptera, wie *Musca domestica vicina*, *Culex pipiens pallens*, *Tabanus trigonus*, *Hylemya antiqua* und *Hylemya platura*; Insekten der Ordnung Orthoptera, wie *Locusta migratoria* und *Gryllotalpa africana*; Insekten der Ordnung Blattariae, wie *Blattella germanica* und *Periplaneta fuliginosa*; Milben, wie *Tetranychus urticae*, *Panonychus citri*, *Tetranychus kanzawai*, *Tetranychus cinnabarinus*, *Panonychus ulmi* und *Aculops pelekassi*; und Nematoden, wie *Aphelenchoides besseyi* usw.; gehören.

Für die Verwendung als insektizide und/oder akarizide Mittel können die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I in beliebige bekannte für die Anwendung bestimmte Formulierungen von landwirtschaftlichen Chemikalien übergeführt werden. Z.B. können eine oder mehrere Verbindungen der Formel I in einem geeigneten flüssigen Träger gelöst oder dispergiert oder mit einem geeigneten festen Träger gemischt oder auf einem solchen festen Träger adsorbiert werden, um emulgierbare Konzentrate, Öllösungen, Spritzpulver, Stäubemittel, Granulate, Tabletten, Spritzlösungen oder dergleichen herzustellen. Erforderlichenfalls können in solche Mittel auch Emulgatoren, Suspendierhilfsmittel, Ausbreitungsmittel, Eindringmittel, Netzmittel, Verdickungsmittel, Stabilisatoren usw. einverleibt werden. Diese Präparate können nach bekannten Herstellungsverfahren hergestellt werden.

Die Konzentration der Wirkstoffe der Formel I in einem solchen insektiziden und/oder akariziden Mittel kann je nach dem Verwendungszweck verschieden sein. Somit liegt die Konzentration in der Regel zwar im Falle von emulgierbaren Konzentraten, Spritzpulvern usw. im Bereich von ca. 10 bis 90 Gew.-%, im Falle von Öllösungen, Stäubemitteln usw. im Bereich von ca. 0,1 bis 10 Gew.-% und im Falle von Granulaten im Bereich von ca. 1 bis 20 Gew.-%, aber diese Konzentrationen können je nach der beabsichtigten Anwendung modifiziert werden. Was die emulgierbaren Konzentrate, Spritzpulver usw. angeht, so werden sie gewöhnlich an Ort und Stelle unter Verwendung eines Verdünnungsmittels, wie Wasser, verdünnt, z.B. auf das 100-fache bis 100 000-fache, und in dieser Form angewendet.

Beispiele von flüssigen Trägern sind Wasser, Alkohole, z.B. Methylalkohol, Äthylalkohol, Äthylenglycol usw., Ketone, z.B. Aceton, Methyläthylketon usw., Äther, z.B. Dioxan, Tetrahydrofuran, Cellosolve usw., aliphatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzin, Kerosin, Petroleum, Heizöl, Maschinenöl usw., aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Solventnaphtha, Methylnaphthalin usw., halogenierte Kohlenwasserstoffe, z.B. Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff usw., Säureamide, z.B. Dimethylformamid usw., Ester, z.B. Äthylacetat, Butylacetat, Fettsäureglyceride usw., Nitrile, z.B. Acetonitril usw. Diese Lösungsmittel können einzeln oder in Form von Gemischen aus mindestens zwei Lösungsmitteln verwendet werden.

Beispiele von festen Trägern sind pflanzliche Pulver, z.B. Sojabohnenpulver, Tabakpulver, Weizenmehl, Sägemehl usw., mineralische Pulver, z.B. Tone, wie Kaolin, Bentonit, saurer Ton usw., verschiedene Arten von Talkum, wie Talkumpulver, Algamatolith usw., Diatomeenerde, Glimmerpulver und andere siliciumhaltige Materialien, Aluminiumoxyd, Schwefelpulver, Aktivkohle usw. Diese festen Träger können einzeln oder in Form eines Gemisches aus mindestens zwei Trägern verwendet werden.

Man kann auch Salbengrundlagen, wie Polyäthylenglycol, Pectin, Ester aus mehrwertigen Alkoholen und höheren Fettsäuren, z.B. Glycerinmonostearat, Cellulosederivate, z.B. Methylcellulose, Natriumalginat, Bentonit, höhere Alkohole, mehrwertige Alkohole, z.B. Glycerin, Vaseline, weisse Vaseline, flüssiges Paraffin, Schweineschmalz, pflanzliche Öle, Lanolin, wasserfreies Lanolin, hydrierte Öle, Harze usw. verwenden. Diese Salbengrundlagen können verschiedene oberflächenaktive Mittel und andere Additive enthalten.

Zu den oberflächenaktiven Mitteln, die als Emulgatoren, Streckmittel, Eindringmittel, Dispergiermittel usw. verwendet werden können, gehören Seifen, Polyoxyalkylenarylester (z.B. Nornal[®], Takemoto Yushi K.K., Japan), Alkylsulfate (z.B. Emal 10[®] und Emal 40[®], Kao-Atlas K.K., Japan), Alkylsulfonate (z.B. Neogen[®] und Neogen T[®], Diichi Kogyo Seiyaku K.K., Japan; Neoperex[®], Kao-Atlas K.K., Japan), Polyäthylenglycoläther (z.B. Nonipol 85[®], Nonipol 100[®] und Nonipol 160[®], Sanyo Chemical Industries, Ltd., Japan); Ester mehrwertiger Alkohole (z.B. Tween 20[®] und Tween 80[®], Kao-Atlas K.K., Japan). Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I können auch im Gemisch mit anderen Insektiziden, z.B. solchen vom Typ der Pyrethroide, Organophosphorverbindungen oder Carbamate, natürliche und andere Insektizide, Mitiziden, Nematiziden, Herbiziden, Pflanzenhormonen, Pflanzenwachstumsregulatoren, Fungiziden, z.B. solchen vom Typ der Kupferverbindungen, Organochlorverbindungen, Organoschwefelverbindungen oder phenolischen Verbindungen und andere Fungizide, Synergisten, Anlockmitteln, Repellents, Färbemitteln, Düngemitteln usw. verwendet werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung mehr im einzelnen, sollen aber den Umfang der Erfindung in keiner Weise einschränken.

Beispiel 1

O-Äthyl-S-n-propyl-O-(1-isopropyl-4-methylpyrazol-3-yl)-thiophosphorsäureester (Verbindung Nr. 13)

3,2 g (0,02 Mol) des Natriumsalzes von 1-Isopropyl-3-hydroxy-4-methylpyrazol werden in 60 ml Methyläthylketon suspendiert, worauf 4,0 g (0,02 Mol) O-Äthyl-S-n-propylchlorothiophosphorsäureester zugesetzt werden. Das Gemisch wird 3 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Umsetzung wird das Methyläthylketon abdestilliert, der Rückstand mit Toluol versetzt und die Toluolschicht mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Toluol wird abdestilliert und der Rückstand durch Chromatographie über Kieselgel (Eluiermittel: Chloroform) gereinigt. Nach dem obigen Verfahren werden 4,3 g eines farblosen, klaren Öls erhalten. n_D^{25} 1,4860.

Beispiel 2

O-Äthyl-S-n-propyl-O-(1-phenyl-4-chlorpyrazol-3-yl)-thiophosphorsäureester (Verbindung Nr. 30)

4,3 g (0,02 Mol) des Natriumsalzes von 1-Phenyl-3-hydroxy-4-chlorpyrazol werden in 100 ml Aceton suspendiert, worauf 4,0 g (0,02 Mol) O-Äthyl-S-n-propylchlorothiophosphorsäureester zugesetzt werden. Das Gemisch wird 3 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Aceton abdestilliert. Danach wird der Rückstand wie in Beispiel 1 behandelt. Nach dem obigen Verfahren erhält man 5,4 g eines farblosen klaren Öls. n_D^{20} 1,5615.

In der folgenden Tabelle I sind die Verbindungen aufgeführt, die allgemein in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 oder 2 beschrieben hergestellt wurden, und zwar einschliesslich der in den Beispielen 1 und 2 erzeugten Verbindungen.

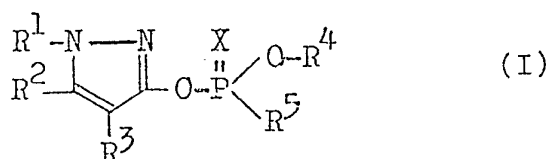
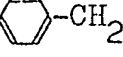
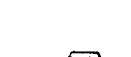
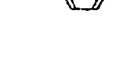
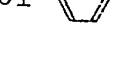
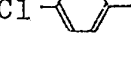
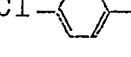
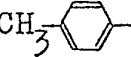
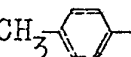


Tabelle I

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X	Physikalische Konstante
1	CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	O	n_D^{20} 1,4966
2	CH ₃	H	CH ₃	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	O	n_D^{20} 1,4960
3	CH ₃	H	CH ₃	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	S	n_D^{24} 1,5325
4	C ₂ H ₅	H	H	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	O	n_D^{20} 1,4952
5	C ₂ H ₅	H	Br	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	O	n_D^{24} 1,5143
6	C ₂ H ₅	H	Cl	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	O	n_D^{20} 1,5005
7	C ₂ H ₅	H	CH ₃	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	O	n_D^{21} 1,4919
8	C ₃ H ₇ (n)	H	CH ₃	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	O	n_D^{24} 1,4880
9	C ₃ H ₇ (i)	H	CH ₃	C ₂ H ₅	SC ₂ H ₅	O	n_D^{20} 1,4896
10	C ₃ H ₇ (i)	H	H	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	O	n_D^{20} 1,4870
11	C ₃ H ₇ (i)	H	Br	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	O	n_D^{27} 1,5042
12	C ₃ H ₇ (i)	H	Cl	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	O	n_D^{27} 1,4952
13	C ₃ H ₇ (i)	H	CH ₃	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	O	n_D^{25} 1,4860
14	C ₃ H ₇ (i)	H	CH ₃	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	S	n_D^{20} 1,5195
15	C ₃ H ₇ (i)	H	-COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	O	n_D^{20} 1,4919
16	C ₄ H ₉ (s)	H	H	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	O	n_D^{24} 1,4846
17	C ₄ H ₉ (s)	H	Br	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	O	n_D^{21} 1,5052
18	C ₄ H ₉ (s)	H	CH ₃	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	O	n_D^{24} 1,4865
19	C ₄ H ₉ (i)	H	H	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	S	n_D^{24} 1,5195
20	C ₄ H ₉ (i)	H	Br	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	O	n_D^{25} 1,5033
21	C ₄ H ₉ (i)	H	CH ₃	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	O	n_D^{24} 1,4837
22		H	H	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	O	n_D^{23} 1,4986

Tabelle I (Fortsetzung)

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X	Physikalische Konstante
23		H	Br	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	O	n _D ²³ 1,5269
24		H	CH ₃	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	O	n _D ²⁴ 1,5014
25		H	H	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	O	n _D ²⁷ 1,5308
26		H	Br	C ₂ H ₅	SC ₂ H ₅	O	n _D ²² 1,5780
27		H	H	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	O	n _D ²⁷ 1,5542
28		H	H	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	S	n _D ²⁸ 1,5830
29		H	Br	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	O	n _D ²⁷ 1,5682
30		H	Cl	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	O	n _D ²⁰ 1,5616
31		H	Cl	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	S	n _D ³⁰ 1,5834
32		CH ₃	H	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	O	n _D ³⁰ 1,5475
33		CH ₃	H	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	S	n _D ²⁸ 1,5748
34		H	CH ₃	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	O	n _D ²⁴ 1,5538
35		H	NO ₂	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	O	Smp. 80–81°C
36		H	H	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	O	n _D ²⁵ 1,5635
37		H	H	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	O	n _D ²⁷ 1,5599
38		H	H	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	S	n _D ²⁸ 1,5922
39		H	Cl	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	O	n _D ²⁵ 1,5654
40		H	Cl	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	S	n _D ²⁵ 1,5777
41		H	H	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	O	n _D ³⁰ 1,5525
42		H	Cl	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ (n)	O	n _D ²⁰ 1,5581

Beispiel 3**Emulgierbares Konzentrat**

Verbindung Nr. 30	20 Gew.-%
Xylol	75 Gew.-%
Polyoxyäthylenglycoläther (Nonipol 85 ³)	5 Gew.-%

Die obigen Bestandteile wurden gemischt, um ein emulgierbares Konzentrat herzustellen.

Beispiel 4**Spritzpulver**

Verbindung Nr. 29	30 Gew.-%
Natriumligninsulfonat	5 Gew.-%
Polyoxyäthylenglycoläther (Nonipol 85 ³)	5 Gew.-%
Ton	60 Gew.-%

Die obigen Bestandteile wurden gemischt, um ein Spritzpulver herzustellen.

Beispiel 5**Stäubemittel**

Verbindung Nr. 28	3 Gew.-%
Ton	96,6 Gew.-%
Silicon	0,3 Gew.-%
Polyäthylenglycoläther (Nonipol 85 ³)	0,1 Gew.-%

Die obigen Bestandteile wurden gemischt, um ein Stäubemittel herzustellen.

Beispiel 6**Granulat**

Verbindung Nr. 13	10 Gew.-%
Natriumligninsulfonat	5 Gew.-%
Bentonit	85 Gew.-%

Die obigen Bestandteile wurden mit Wasser geknetet, um ein Granulat herzustellen.

Testbeispiel 1**Wirkung gegen Laodelphax striatellus**

Jede der Testverbindungen wurde wie in Beispiel 3 beschrieben formuliert; das so erhaltene emulgierbare Konzentrat wurde mit Wasser verdünnt, um eine Emulsion mit einer Konzentration von 40 ppm herzustellen. Ein Reagensglas (1,7 cm Durchmesser, 4 cm tief) wurde mit 2,5 ml der obigen Emulsion gefüllt, worauf die Wurzeln von drei Sumpfreissämlingen 7 Tage nach dem Auflaufen 2 Stunden lang eingetaucht wurden. Die Sämlinge wurden dann in ein Reagensglas übergeführt, das 1 ml Wasser enthielt, worauf 10 Larven von Laodelphax striatellus in der dritten Erscheinungsform in das Reagensglas losgelassen wurden. Man liess das Reagensglas in einer Kammer bei 28°C stehen und zählte die toten Insekten. Der Test wurde ein zweites Mal wiederholt. Die Ergebnisse, ausgedrückt in % Mortalität, sind in Tabelle II zusammengefasst.

Tabelle II

Verbindung Nr.	% Mortalität	Verbindung Nr.	% Mortalität
3	90	23	70
8	60	25	70
17	75	29	95
18	95	30	100
19	100	34	90
20	89	37	90
22	95	Unbehandelt Vergleich	0

Die Nummern der Verbindungen in Tabelle II entsprechen den in Tabelle I verwendeten Nummern.

Testbeispiel 2**Wirkung gegen Spodoptera litura**

a) Emulgierbare Konzentrate der einzelnen Testverbindungen nach Beispiel 3 wurden mit Dyne[®] als Ausbreitungsmittel auf das 3000-fache verdünnt, um wässrige Verdünnungen mit einer Konzentration von 500 ppm herzustellen. Je 20 ml dieser Verdünnungen wurden 10 Tage nach dem Auflaufen unter Verwendung einer Spritzpistole mit einem Düsendruck von 1 kg/cm² in einer Spritzkabine über Sojabohnensämlinge gespritzt, die unter Wasser in einem Papierbecher gezüchtet worden waren. 2 Tage nach dem Besprühen wurden zwei Blätter abgeschnitten und jedes in einen Papierbecher (6 cm Durchmesser, 4 cm tief) gebracht. 10 Larven von Spodoptera litura in der zweiten Erscheinungsform wurden in den Becher losgelassen, der dann in eine Kammer von 25°C gestellt wurde. Nach 48 Stunden wurden die toten Insekten gezählt. Der Test wurde ein zweites Mal wiederholt. Die Ergebnisse, ausgedrückt als % Mortalität, sind in Tabelle III in der Spalte I aufgeführt.

b) Je 100 mg von Granulaten gemäss Beispiel 8 der einzelnen Testverbindungen wurden in der Nähe der Wurzeln einer Sojabohnenpflanze, die sich in einem Topf (9 cm Durchmesser) befanden, in die Erde gemischt. Der Topf wurde dann in eine Glaskammer von 28°C gestellt. 5 Tage nach der Behandlung wurden zwei Blätter der Sojabohnenpflanze abgeschnitten; jedes Blatt wurde in einen Papierbecher getan. 10 Larven von Spodoptera litura in der zweiten Erscheinungsform wurden in den Becher losgelassen. Man liess den Becher 48 Stunden lang in einem Raum bei 25°C stehen; danach wurden die toten Insekten gezählt. Der Test wurde ein zweites Mal wiederholt. Die Testergebnisse, ausgedrückt in % Mortalität, sind in Tabelle III in der Spalte II dargestellt.

Tabelle III

Verbindung Nr.	% Mortalität I	% Mortalität II	Verbindung Nr.	% Mortalität I	% Mortalität II
1	100	100	21	100	70
2	100	100	22	100	0
3	100	30	23	100	0
4	100	100	24	100	30
5	100	100	25	100	5
6	100	20	26	100	0
7	100	100	27	100	0
8	100	100	28	100	0
9	100	45	29	100	0
10	100	100	30	100	0
11	100	100	31	100	0
12	100	100	32	100	0
13	100	100	33	100	0
14	100	0	34	100	0
16	100	20	35	100	0
17	100	5	37	100	0
18	100	100	38	100	0
19	100	0	41	100	0
20	100	0	Unbehandelt Vergleich	0	0

Die Nummern der Verbindungen in Tabelle III entsprechen den in Tabelle I verwendeten Nummern.

*Testbeispiel 3*Wirkung gegen *Unaspis yanonensis*

Jede der Testverbindungen wurde wie in Beispiel 4 formuliert, um ein Spritzpulver herzustellen. Dieses wurde dann unter Verwendung von Dyne® als Ausbreitmittel auf das 3000-fache verdünnt, wobei man eine wässrige Suspension mit einer Konzentration von 500 ppm erhielt. Je 20 ml dieser wässrigen Suspension wurden über 10 bis 50 Larven von *Unaspis yanonensis* in der zweiten Erscheinungsform gesprüht, die sich auf einem dreiblättrigen Orangensämling (2 Monate nach dem Auflaufen) in einem Topf (9 cm Durchmesser) befanden. Der Topf wurde dann in ein Gewächshaus von 25 bis 30°C gestellt. 20 Tage nach dem Besprühen wurden die ausgewachsenen Insekten gezählt. Der Test wurde ein zweites Mal wiederholt. Die Ergebnisse, ausgedrückt als % Mortalität, sind in Tabelle IV zusammengefasst. Die Mortalität wurde mit Hilfe der folgenden Gleichung berechnet:

$$\% \text{ Mortalität} = 100 - \frac{A}{L} \times 100$$

wobei A die Anzahl der ausgewachsenen Insekten bedeutet und L die Anzahl der Larven in der zweiten Erscheinungsform bedeutet.

Tabelle IV

Verbindung Nr.	% Mortalität	Verbindung Nr.	% Mortalität
2	79	23	100
5	100	24	91
6	100	25	70
7	93	27	84
10	94	29	100
15	92	30	83
17	93	34	90
20	82	37	80,3
21	89	Unbehandelt	0
		Vergleich	

Die Nummern der Verbindungen in Tabelle IV entsprechen den in Tabelle I verwendeten Nummern.

*Testbeispiel 4*Wirkung gegen *Tetranychus urticae*

Jede der Testverbindungen wurde wie in Beispiel 3 formuliert, um ein emulgierbares Konzentrat herzustellen. Dieses wurde dann unter Verwendung von Dyne® als Ausbreitungs- mittel mit Wasser auf das 3000-fache verdünnt, um eine wässrige Lösung mit einer Konzentration von 500 ppm herzustellen. Ein Gartenbohnen sämling, der unter Wasser in einem Eiscremebecher gezüchtet war, wurde künstlich mit 10 weiblichen ausgewachsenen *Tetranychus urticae* verseucht,

worauf man den Becher 24 Stunden lang in einer Glaskammer bei 28°C stehen liess. Dann wurden 20 ml der obigen wässrigen Lösung über die Gartenbohnenpflanze gesprüht. Nach dem Besprühen wurde der Becher wieder in die Glaskammer zurückgestellt. Die Larven und die ausgewachsenen Insekten, die auf den Blättern lebten, wurden 2 Tage bzw. 7 Tage nach dem Besprühen gezählt. Der Test wurde ein zweites Mal wiederholt. Die prozentuale Abnahme wurde mit Hilfe der folgenden Gleichung berechnet:

$$\% \text{ Abnahme} = \frac{TM - (L+A)}{TM} \times 100$$

wobei TM die Anzahl der Testmilben bedeutet und (L+A) die Anzahl der lebendigen Larven und der ausgewachsenen Milben bei der Zählung bedeutet. Die Ergebnisse wurden folgendermassen bewertet:

Bewertung der Wirkung	% Abnahme
0	≤ 20
1	21–50
2	51–89
3	≥ 90

Tabelle V

Verbindung Nr.	Bewertung der Wirkung Tag 2	Verbindung Nr.	Bewertung der Wirkung Tag 7
1	3	22	3
2	3	23	3
3	3	24	3
5	3	25	3
6	3	27	3
7	3	28	3
8	3	29	3
9	3	30	3
11	3	31	3
12	3	32	3
13	3	33	3
15	3	34	3
16	3	35	3
17	3	37	3
18	3	38	3
19	3	41	3
20	3		
21	3	Unbehandelt	0
		Vergleich	0

Die Nummern der Verbindungen in Tabelle V entsprechen den in Tabelle I verwendeten Nummern.