

**Ausschliessungspatent**

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes  
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

**0153 845**

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) C 07 F 9/40

A 01 N 57/20

**AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) AP C 07 F/ 223 616  
(31) 071,464

(22) 29.08.80  
(32) 31.08.79

(44) 03.02.82  
(33) US

(71) MOBIL OIL CORPORATION;US;  
(72) STRONG, JERRY G.;US;  
(73) MOBIL OIL CORPORATION;US;  
(74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN, 1020 BERLIN, WALLSTR. 23/24

**(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG UNSYMMETRISCHER THIOPHOSPHONATVERBINDUNGEN**

(57) Ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel, worin R und R<sub>1</sub> jeweils ein Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind, R<sub>2</sub> ein verzweigtes Alkyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet und R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> verschieden sind, deren Anwendung als Insektizide und Nematizide, zum Beispiel bei der Bekämpfung des Getreidewurzelwurmes, werden offenbart. - Formel -

Berlin, den 16.2.1981  
AP <sup>U</sup> 07 F/223 616  
58 012 / 11/36

Verfahren zur Herstellung von unsymmetrischen Thiophosphat-  
verbindungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung un-  
symmetrischer Thiophosphatverbindungen und ihren Einsatz  
als Insektizide und Nematozide.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Eine Anmeldung mit dem Titel "Verzweigte S-Alkylphosphono-  
dithiohalogenidzwischenverbindungen und Verfahren zu deren  
Herstellung", USA-Patentanmeldung 017 465, die am gleichen  
Tag, d. h. am 31. August 1979, eingereicht wurde wie  
die vorliegende Anmeldung, im Namen von Mohamed G. Fahmy,  
offenbart bestimmte Zwischenverbindungen, die bei der Her-  
stellung von Insektiziden und Nematoziden dieser Erfindung  
nützlich sind, und das Verfahren zu deren Herstellung.

Im US-PS 3 162 570 sind bestimmte Thiophosphatinsektizide  
ausführlich beschrieben. Sie verfügen über eine bedeutende  
Aktivität gegen den Getreidewurzelwurm, wirken aber phyto-  
toxisch auf Getreide.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer Verbindungen  
mit verbesserter insektizider und nematizider Wirkung sowie

16.2.1981

AP C 07 F/223 616

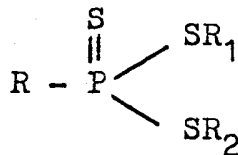
58 012 /11/36

günstiger Phytotoxizität.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Thiophosphatverbindungen mit verbesserten insektiziden und nematiziden Eigenschaften aufzufinden, welche eine günstige Phytotoxizität aufweisen und Verfahren zu deren Herstellung zur Verfügung zu stellen.

Erfindungsgemäß werden Verbindungen der Formel



hergestellt, worin R ein Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist; R<sub>1</sub> bedeutet ein Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und R<sub>2</sub> ist ein verzweigtes Alkyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, das sich von R<sub>1</sub> unterscheidet.

Diese Verbindungen weisen eine große insektizide Wirksamkeit auf und sind von besonderem Interesse bei der Kontrolle des Getreidewurzelwurmes, da sie über eine außerordentliche Wirksamkeit gegen diesen Schädling und über eine geringe Phytotoxizität gegenüber Getreidepflanzen verfügen.

Ein wichtiges Strukturmerkmal der erfindungsgemäßen Verbindungen ist deren Asymmetrie. "Asymmetrie" bedeutet, daß R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> in der obigen Formel verschieden sind. Bestimmte

16.2.1981

AP C 07 F/223 616

58 012 / 11 / 36

symmetrische Thiophosphatinsektizide werden im US-PS 3 162 570 ausführlich beschrieben. Individuelle Arten, die in dem Patent beschrieben werden, entsprechen der obigen Formel, worin R Methyl ist und  $R_1$  und  $R_2$  beide n-Propyl oder beide n-Butyl sind. Es wurde festgestellt, daß die unsymmetrischen Verbindungen dieser Erfindung unerwartet günstige Eigenschaften haben. Insbesondere weisen sie eine geringere Phytotoxizität gegenüber Getreide auf als die entsprechenden symmetrischen Verbindungen. Die symmetrischen Verbindungen verfügen über eine bedeutende Aktivität gegen den Getreidewurzelwurm, wirken aber phytotoxisch auf Getreide. Da die Wirksamkeit der unsymmetrischen Verbindungen gegen den Getreidewurzelwurm genauso hoch oder höher als die der symmetrischen Verbindungen ist und ihre Phytotoxizität geringer ist, sind die Verbindungen dieser Erfindung von besonderem Interesse für die Bekämpfung des Getreidewurzelwurmes. Besonders gute Eigenschaften werden in Verbindungen erzielt, in denen  $R_1$  und  $R_2$  unterschiedliche Alkylgruppen sind und  $R_2$  ein verzweigtes Alkyl ist.

Die hier offenbarten Verbindungen können mit Hilfe von verschiedenen Verfahren hergestellt werden. Beispielsweise kann die in Beispiel 3 veranschaulichte Reaktion verwendet werden, bei der ein Alkylphosphonotrithioanhydrid mit einem Alkylthioalkohol in Anwesenheit eines Tertiäramins zur Reaktion gebracht wird und das Produkt anschließend mit einem Alkylhalogenid reagiert.

Vorzugsweise werden die Verbindungen dieser Erfindung aus einem Ausgangsstoff hergestellt, der ein S-Alkylalkylphospho-

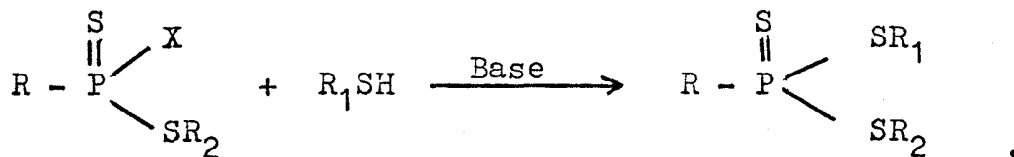
16.2.1981

AP C 07 F/223 616

58 012 /11/36

nodithiohalogenid ist und dessen Herstellung in Beispiel 1 veranschaulicht wird. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung dieser Ausgangsstoffe ist in einer Anmeldung von M. Fahmy, US-Patentanmeldung 071 465, die in den Vereinigten Staaten am gleichen Tag eingereicht wurde wie diese Anmeldung, enthalten; auf diese Anmeldung wird in dieser Beschreibung Bezug genommen.

Das S-Alkylalkylphosphonodithiohalogenid wird dann mit einem Alkylthioalkohol in Anwesenheit einer Base zur Reaktion gebracht, um die Verbindungen dieser Erfindung zu erhalten. Das bevorzugte Reaktionsschema sieht folgendermaßen aus:



wobei R ein Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist; R<sub>1</sub> ein Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen; R<sub>2</sub> ist ein verzweigtes Alkyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen und X ist ein Halogen, vorzugsweise Cl.

Die Reaktion findet vorzugsweise bei einer Temperatur von etwa 20 °C bis 100 °C in einem organischen Lösungsmittel in Anwesenheit eines Tertiäramins oder einer wäßrigen Base, wie beispielsweise wäßriges NaOH, statt.

Geeignete organische Lösungsmittel sind zum Beispiel Benzol, Toluol, Zyklohexan und 2-Butanon.

Zu geeigneten Tertiäraminen zählen Trimethylamin, Triäthylamin, Dimethylanilin, Diäthylanilin und Pyridin.

Besonders bevorzugte Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise solche, in denen

R<sub>1</sub> ein unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist;

R<sub>2</sub> Tertiäralkyl ist;

R<sub>2</sub> t-Butyl ist;

R Methyl oder Äthyl ist;

R Methyl oder Äthyl ist, R<sub>1</sub> unverzweigt ist und R<sub>2</sub> mit dem an S gebundenen Kohlenstoffatom verzweigt ist;

R Methyl oder Äthyl ist, R<sub>1</sub> unverzweigt ist und R<sub>2</sub> Tertiäralkyl ist;

R Äthyl ist, R<sub>1</sub> n-Propyl ist und R<sub>2</sub> Isopropyl ist;

R Äthyl ist; R<sub>1</sub> n-Propyl ist und R<sub>2</sub> t-Butyl ist;

R Äthyl ist; R<sub>1</sub> n-Propyl ist und R<sub>2</sub> Isobutyl ist;

R Äthyl ist; R<sub>1</sub> n-Propyl ist und R<sub>2</sub> sekundäres Butyl ist;

R Äthyl ist; R<sub>1</sub> Äthyl ist und R<sub>2</sub> Isopropyl ist.

Die unsymmetrischen Thiophosphonatverbindungen dieser Erfindung sind in geringen Konzentrationen als Insektizide und/oder Nematozide wirksam. Da bei der wirksamen Bekämpfung der Schädlinge nur geringe Mengen der Verbindungen erforderlich sind, ist es im allgemeinen nicht nötig, die Verbindungen direkt als solche anzuwenden. Deshalb ist die Verwendung der Verbindungen in Form von flüssigen Zusammensetzungen oder in Verbindung mit anderen Lösungsmitteln oder Streckmitteln wünschenswert.

Die Zusammensetzungen, die die aktiven Verbindungen dieser Erfindung enthalten, können Dispersionen oder Emulsionen

16.2.1981

AP C 07 F/223 616

58 012 /11/36

sein. Da die aktiven Verbindungen im wesentlichen nicht im Wasser löslich sind, ist es günstig, eine geringe Menge eines inerten, nicht phytotoxischen organischen Lösungsmittels zuzusetzen, das in einem wäßrigen Medium leicht dispergieren kann, um eine gleichmäßige Dispersion der aktiven Komponente zu erzielen. Beispielsweise kann eine wirksame flüssige Zusammensetzung mit der aktiven Komponente, Äzeton oder Äthanol, Wasser und einem oberflächenaktiven Mittel, wie zum Beispiel Tween 20 (Polyoxyäthylensorbitanmonolaurat) oder ein anderes bekanntes oberflächenaktives Mittel, hergestellt werden. Die Zusammensetzungen, die die aktiven Verbindungen enthalten, können auch puderförmig oder gekörnt sein. Die aktive Verbindung kann beispielsweise mit einer geeigneten festen Trägersubstanz wie Kaolinit, Bentonit, Talk o. ä. in Mengen von ca. 5 bis 20 Gew.-% gemischt werden.

Zur Bekämpfung von Insekten kommen die aktiven Ingredienzen in Konzentrationen von 0,01 bis ca. 1 Gew.-% der gesamten Formulierung zum Einsatz. Die aktive Komponente ist als Nematocid im Bereich von ca. 0,56 bis 5,6 kg/ha (0,5 bis 5 lbs/acre) wirksam. In Abhängigkeit von dem zu bekämpfenden Schädling kann die niedrigere Rate bei idealen Bedingungen den gleichen Schutz gewährleisten. Andererseits können ungünstige Wetterbedingungen, die Widerstandsfähigkeit des Schädlings und andere Faktoren den Einsatz der aktiven Ingredienz in einem größeren Verhältnis erforderlich machen.

Wenn sich der Schädling im Boden befindet, wird die Formulierung, die die aktive Ingredienz enthält, gleichmäßig über die zu behandelnde Fläche verteilt. Die aktive Komponente gelangt in den Boden, indem sie mit Wasser über der Fläche

16.2.1981

AP C 07 F/223 616

58 012 /11 / 36

verteilt oder in den Boden gelangt, wenn es regnet. Nach der Anwendung kann die Formulierung im Boden verteilt werden, indem er mit dem Pflug oder der Scheibenegge bearbeitet wird. Die Formulierung kann vor oder nach dem Pflanzen, darf aber nicht vor oder nach dem Keimen angewendet werden.

#### Ausführungsbeispiel

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen und ihre pestiziden Eigenschaften. Es versteht sich, daß alle hier offenbarten Verbindungen durch Verfahren hergestellt werden können, die denen, die im folgenden beschrieben werden, gleichen. Die homologen Verbindungen der Verbindungen, die im folgenden beschrieben werden, worin R Methyl anstelle von Äthyl ist, die hergestellt wurden, weisen pestizide Eigenschaften auf, die denen der Äthylverbindungen gleichen.

#### Beispiel 1

##### Herstellung von S-Tert.-Butyläthylphosphonodithiochlorid (Zwischenverbindung)

Zu einer Lösung aus Äthylphosphonothiodichlorid (80 g, 0,5 Mol) in 500 ml trockenem Toluol wurde 2-Methyl-2-propan-Äthioalkohol (50 g, 0,55 Mol) gegeben. Die Lösung wurde gerührt, während Triäthylamin (60 g, 0,6 Mol) tropfenweise zugesetzt wurde. Nachdem das Amin vollständig zugesetzt wurde, wurde die Mischung drei Stunden gerührt und auf 80 °C erhitzt und blieb über Nacht stehen. Die Reaktionsmischung wurde mit 5%iger kalter HCl-Lösung (100 ml), anschließend mit 5%iger kalter NaOH-Lösung (100 ml) und dann zweimal mit

16.2.1981

AP C 07 F/223 616

58 012 /11/36

Wasser (jeweils 100 ml) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Toluol wurde unter einem Wasserstrahlpumpenvakuum verdampft und der Ölrückstand wurde destilliert. Das Produkt destillierte bei 78 bis 80 °C/0,2 mm. Der Gewinn betrug 60 g (55,4 % des theoretischen Gewinnes). Die Struktur wurde durch NMR bestätigt.

### Beispiel 2

#### Herstellung von S-n-Propyl S-tert.-butyläthylphosphonotri-thioat

Zu einer Lösung aus S-Tert.-butyläthylphosphonodithiochlorid (15 g, 0,07 Mol) in 50 ml 2-Butanon wurden 1-Propanäthioalkohol (6,6 g, 0,09 Mol) und Triäthylamin (10 g, 0,1 Mol) gegeben. Die Mischung wurde unter Stickstoffrückfluß drei Stunden erhitzt und blieb dann über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Das Aminhydrochlorid wurde filtriert und das Lösungsmittel unter Vakuum verdampft. Es wurde Äther zugesetzt, die Lösung wurde mit 50 ml Wasser, dann mit 5%iger NaOH-Lösung (50 ml) und anschließend zweimal mit Wasser (jeweils 50 ml) gewaschen. Die Ätherlösung wurde über wäßrigem Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter Vakuum verdampft. Das restliche Öl wurde destilliert, damit die Titelverbindung, Siedepunkt 102 °C/0,4 mm, entsteht. Das Produkt hatte ein Gewicht von 14,5 g (81 % der theoretischen Ausbeute). Die Struktur wurde durch NMR bestätigt.

### Beispiel 3

#### Herstellung von S-n-Propyl S-iso-butyläthylphosphonotri-thi-

16.2.1981

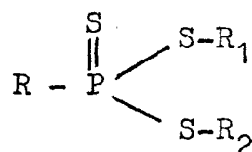
AP C 07 F/223 616

58 012 /11/36

onat

In eine 250-ml-Druckflasche wurden 6,2 g (0,025 Mol) Äthylphosphonotrithioanhydrid [hergestellt aus Äthylphosphonothiodichlorid nach P.E. Newallis et. al J. Org. Chem. 27, 3829 (1962)], 4,5 g (0,05 Mol) 2-Methyl-1-propanäthioalkohol, 5,0 g (0,05 Mol) Triäthylamin und 50 ml Benzol gegeben. Die Flasche wurde fest verschlossen und im Dampfbad 3 Stunden erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde ein 4,0 g (0,05 Mol)-Anteil 1-Chlorpropan zugesetzt, die Mischung wurde im Dampfbad wieder 3 Stunden erwärmt. Die Inhalte wurden abgekühlt, filtriert, um Hydrochloridsalze zu entfernen, an der Wasserpumpe verdichtet, und der Rückstand wurde in einem Kugelrohr (Siedepunkt 150 °C 130 °C/0,6 mm) destilliert, damit 4,5 g nach einem geringen Vorlauf entstehen. Diese Struktur wurde durch NMR bestätigt.

Die folgenden Verbindungen wurden nach dem Verfahren des Beispiels 3 hergestellt.



Beispiele 4 bis 11

<u>Beispiel</u>	<u>R</u>	<u>R<sub>1</sub></u>	<u>R<sub>2</sub></u>
4	Äthyl	n-Propyl	Isopropyl
5	Äthyl	n-Propyl	n-Butyl

16.2.1981

AP C 07 F/223 616

58 012 /11/36

<u>Beispiel</u>	<u>R</u>	<u>R<sub>1</sub></u>	<u>R<sub>2</sub></u>
6	Äthyl	n-Propyl	Sekundäres Butyl
7	Äthyl	n-Propyl	Methyl
8	Äthyl	n-Propyl	Äthyl
9	Äthyl	Äthyl	Isopropyl
10	Äthyl	Isopropyl	Isobutyl
11	Äthyl	n-Propyl	Isobutyl

Die Struktur jeder Verbindung wurde durch NMR bestätigt.

### Beispiel 12

Untersuchung der eigentlichen Wirksamkeit des Getreidewurzelwurmes und der Getreidephytotoxizität.

#### A. Getreidewurzelwurmeigenaktivität

Die Versuchsverbindung wird in einer 1%igen Lösung mit Azeton oder Äthanol hergestellt. Die Vorratslösung wird dann mit einer wässrigen Tween 20-Lösung und Wasser verdünnt, damit eine geeignete Konzentration (d. h. 100, 10, 1, 0,1, 0,01 ppm) entsteht. Zwei ml dieser Lösung wurden in eine 9 cm-Petri-schale pipettiert, die zwei Schichten Filterpapier enthielt. Larven werden eingeführt, die Schale wurde verschlossen. Nach zwei Tagen (48 Stunden) wurden Beobachtungen über die Sterblichkeit und die sterbenden Larven gemacht. Insektizide Aktivität ist in erster Linie Kontakt und Dampfeinwirkung mit minimaler Ingestion. Die Ergebnisse werden in TABELLE I dargestellt.

16.2.1981

AP C 07 F/223 616

58 012 /11/36

### B. Getreidenphytotoxizität

Die Versuchsverbindungen werden in Azeton gelöst, damit Konzentrationen von 0,5 und 1,0 % des Wirkstoffes verfügbar sind. Getreidesamen werden in Doppelreihen in 9"X 7" Faseranflächungen, die pasteurisierten Boden enthalten, gesät. In jede Furche kommen fünf Samen und werden mit etwas Boden bedeckt. 5 ml Versuchslösung werden pro Reihe direkt über die Getreidepflanzen auf den Boden der Furche gegeben. Die 0,5%igen und 1,0%igen Lösungen schaffen eine Anwendungsrate, die 1 und 2 Pfund Wirkstoff/Acre entsprechen. Nach dem Verschluß der Furchen werden die Anflächungen entfernt und ins Gewächshaus gebracht, gegossen und zur Beobachtung der Ernte aufbewahrt. Drei zurückgebogene Anflächungen wurden für jede Behandlung verwendet.

Die Getreidetoleranz nach 8 Tagen wurde eingeschätzt, indem die Empfindlichkeit der einzelnen Samen auf einer 0 - 10 Skala (0 = keine Wirkung und 10 = vollständige Vernichtung) geschätzt wurde. 2 Wochen nach der Behandlung werden Gesamteinschätzungen für jede zurückgeschlagene Anflächung vorgenommen. Die Einschätzung der Getreidetoleranz erfolgt ebenfalls auf der Grundlage des Frischgewichtes von Sprössen, die nach der zweiwöchigen visuellen Bewertung geerntet werden. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 dargestellt.

TABELLE I

Verbindung Beispiel	Rate (PPM)	Vernichtung %	kg/ha	Aktivität Getreidewurzelwurm		Getreidephytotoxizität Phytotoxizität Bewertungen	
				Emergenz %	By Plant (8 Tage)	By Rep. (2 Wochen)	
2	1	100	1,12	-	-	-	
	0,1	100	2,24	90	1,6	0,6	
	0,01	45					
	0,005	10					
3	1	100	1,12	100	0,2	0	
	0,1	50	2,27	80	1,3	1,0	
4	1	95	1,12	63	0,3	1,0	
	0,5	100	2,24	87	1,8	1,3	
	0,1	65					
5	1	100	1,12	87	0,1	0,3	
	0,1	40	2,24	97	1,9	0,6	

AP C 07 F/223 616  
58 012 / 11/36

TABELLE I - FORTSETZUNG

Verbindung Beispiel	Rate (PPM)	Vernichtung %	kg/ha	Emergenz %	By Plant (8 Tage)	By Rep. (2 Wochen)	Getreidephytotoxizität	
							Phytotoxizität	Bewertungen
6	1	100	1,12	57	0,2	1,0		
	0,1	95	2,24	73	2,0	1,6		
7	1	100	-	-	-	-		
	0,1	30	-	-	-	-		
	0,01	0	-	-	-	-		
8	1	100	-	-	-	-		
	0,1	100	-	-	-	-		
	0,01	10	-	-	-	-		
10	1	95	-	-	-	-		
	0,1	65	-	-	-	-		

TABELLE I - FORTSETZUNG

Aktivität-Getreidewurzel-  
wurm

Getreidephytotoxizität

Pytotoxizität

Bewertungen

By Rep.

(2 Wochen)

Emergenz  
%

By Plant  
(8 Tage)

Vernichtung  
%

Rate  
(PPM)

kg/ha

Verbindung  
Beispiel

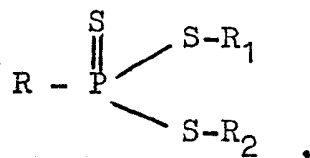
11	1	100	-	-	-	-	-	-
	0,1	85	-	-	-	-	-	-
	0,01	0	-	-	-	-	-	-
A	1	100	1,12	77	0,6	0	0	0
	0,5	100	2,24	87	2,8	2,3	2,3	2,3
	0,1	65	2,24					
B	1	100	1,12	67	0,9	1,0	1,0	1,0
	0,1	85	2,24	83	3,2	2,3	2,3	2,3

Vergleichsverbindung A ist eine symmetrische Verbindung, in der R in der Formel oben Äthyl ist, und R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> jeweils n-Propyl sind.

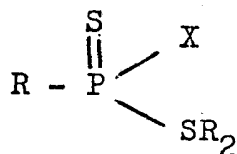
Vergleichsverbindung B ist eine symmetrische Verbindung mit Verzweigung, worin R in der Formel oben Äthyl ist, und R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> jeweils Isopropyl bedeuten.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel



worin R ein Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist; R<sub>1</sub> ein Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist; R<sub>2</sub> ein verzweigtes Alkyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen ist und R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> verschieden sind, gekennzeichnet dadurch, daß ein S-Alkylalkylphosphonodithiohalogenid der Formel



mit einem Thioalkohol der Formel R<sub>1</sub>SH reagiert, wobei R, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> wie vorstehend definiert sind, und X Halogen ist, die Reaktion in Anwesenheit eines Amins oder einer wäßrigen anorganischen Base erfolgt; oder ein Alkylphosphonotrithioanhydrid, bei dem die Alkylgruppe 1 bis 6 Kohlenstoffatome hat, in Anwesenheit eines Tertiäramins mit einem Alkylthioalkohol der Formel R<sub>2</sub>SH reagiert, worin R<sub>2</sub> wie vorstehend definiert ist, und anschließend das so erhaltene Produkt mit einem Alkylhalogenid der Formel

16.2.1981

AP C 07 F/223 616

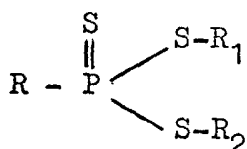
58 012 / 11/36

$R_1$ -X reagiert, worin  $R_1$  und X wie vorstehend definiert sind.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß X Chlor ist.
3. Verfahren nach Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Reaktion in einem organischen Lösungsmittel abläuft.
4. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß das Lösungsmittel Benzol, Toluol, Zyklohexan oder 2-Butanon ist.
5. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß die Aminbase Trimethylamin, Triäthylamin, Dimethylanilin, Diäthylanilin oder Pyridin ist.
6. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß die anorganische Base Natriumhydroxid ist.
7. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß die Reaktion bei einer Temperatur von 20 bis 100 °C abläuft.
8. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß  $R_1$  ein unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist.
9. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 8, gekennzeichnet dadurch, daß  $R_2$  Tertiäralkyl ist.

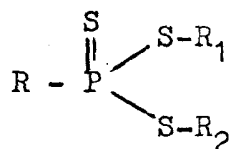
10. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 9, gekennzeichnet dadurch, daß  $R_2$  t-Butyl ist.
11. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 10, gekennzeichnet dadurch, daß R Methyl oder Äthyl ist.
12. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß R Methyl oder Äthyl ist,  $R_1$  unverzweigt ist und  $R_2$  mit dem an S gebundenen Kohlenstoffatom verzweigt ist.
13. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß R Methyl oder Äthyl ist,  $R_1$  unverzweigt ist und  $R_2$  Tertiäralkyl ist.
14. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß R Äthyl ist;  $R_1$  n-Propyl ist und  $R_2$  Isopropyl ist.
15. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß R Äthyl ist;  $R_1$  n-Propyl ist und  $R_2$  t-Butyl ist.
16. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß R Äthyl ist;  $R_1$  n-Propyl ist und  $R_2$  Isobutyl ist.
17. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß R Äthyl ist;  $R_1$  n-Propyl ist und  $R_2$  sekundäres Butyl ist.

18. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß R Äthyl ist;  $R_1$  Äthyl ist und  $R_2$  Isopropyl ist.
19. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten und Nematoden, gekennzeichnet dadurch, daß eine pestizide Menge einer Verbindung der Formel



angewendet wird, worin R ein Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist;  $R_1$  ein Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist;  $R_2$  ein verzweigtes Alkyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen ist;  $R_1$  und  $R_2$  verschieden sein.

20. Verfahren zur Bekämpfung des Getreidewurzelwurmes, gekennzeichnet dadurch, daß eine pestizide Menge einer Verbindung der Formel



im Boden zur Verfügung gestellt wird, worin R ein Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist; ein Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist;  $R_2$  ein verzweigtes Alkyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen ist;  $R_1$  und  $R_2$  verschieden sind.

-19-

16.2.1981

AP C 07 F/223 616

58 012 /11/36

21. Verfahren nach Punkt 19 oder 20, gekennzeichnet dadurch, daß die Verbindung wie in einem der Punkte 8 bis 18 definiert ist.