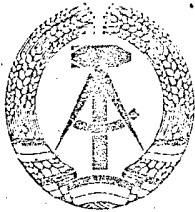


(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäss § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1573 01

Int.Cl.³

3(51) A 01 N 57/20

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP A 01 N/ 2267 01
(31) 107,819

(22) 29.12.80
(32) 28.12.79

(44) 03.11.82
(33) US

(71) siehe (73)
(72) FAHMY, MOHAMED ABDEL HAMID;EG;
(73) RHONE-POULENC INC., NEW YORK;US;
(74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN, 1020 BERLIN, WALLSTR. 23/24

(54) ZUSAMMENSETZUNG ZUR BEKÄMPFUNG VON INSEKTEN ODER NEMATODEN

(57) Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen für die Bekämpfung von Insekten und Nematoden. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Zusammensetzungen mit einem breiten Bereich insektizider Wirksamkeit und geringer Phytotoxizität, die insbesondere auch für die Bekämpfung des Getreidewurzelwurms geeignet sind. Erfindungsgemäß enthalten die neuen Zusammensetzungen als Wirkstoff O-Alkyl-S- α -verzweigte Alkyl-alkyl-phosphondi-thioat-Verbindungen der allgemeinen Formel, worin R Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, R₁ Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und R₂ ein α -verzweigtes Alkyl mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellt sowie ein inertes, nicht phytotoxisches organisches Lösungsmittel oder einen festen Trägerstoff, wobei die wirksame Substanz in einer für die Wirksamkeit erforderlichen Menge als Insektizid oder Nematozid vorliegt. - Formel -

226 701

- 1 -

14. 7. 1981.

AP A01N/226 701
58 575/12

Zusammensetzung zur Bekämpfung von Insekten und Nematoden

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen zur Bekämpfung von Insekten und Nematoden mit einem Gehalt an O-Alkyl-S- α - verzweigten Alkyl-alkyl-phosphondithioat-Verbindungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide und Nematozide.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Einige Insektizide auf Basis von Alkylphosphondithioaten sind aus der US-PS 3 209 020 bekannt. Keine der in dieser US-PS beschriebenen Verbindungen entspricht der Formel der erfindungsgemäßen Verbindungen, worin R_2 verzweigtes Alkyl ist.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von neuen Zusammensetzungen zur Bekämpfung von Insekten und Nematoden mit einem breiten Bereich insektizider Wirksamkeit und niedriger Phytotoxizität, die insbesondere zur Bekämpfung des Getreidewurzelwurms geeignet sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

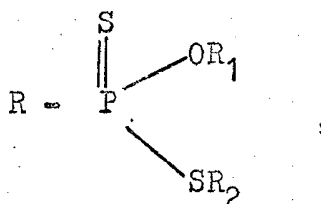
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Alkylphosphondithioate mit den gewünschten Eigenschaften aufzufinden, die als Wirkstoff in Zusammensetzungen zur Bekämpfung von Insekten und Nematoden, insbesondere des Getreidewurzelwurms geeignet sind.

226 701

- 2 -

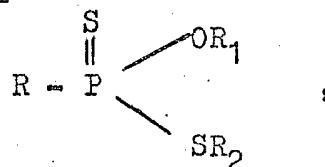
Erfindungsgemäß werden in den neuen Zusammensetzungen als Wirkstoff O-Alkyl-S- α -verzweigte Alkyl-alkyl-phosphondithioat-Verbindungen angewandt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen entsprechen der allgemeinen Formel

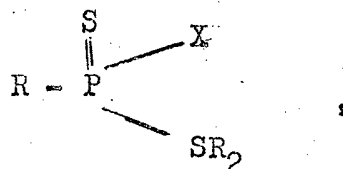


worin R Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen; R₁ Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und R₂ alpha-verzweigtes Alkyl mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellt.

Erfindungsgemäß besteht das Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel



worin R Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, R₁ Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und R₂ alpha-verzweigtes Alkyl mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, darin, daß man ein S- α -Alkylphosphondithiohalogenid der allgemeinen Formel



worin R und R₂ die oben angeführte Bedeutung haben und X

Halogen darstellt, mit einem Alkohol der allgemeinen Formel R_1OH , worin R_1 die oben genannte Bedeutung hat, in Gegenwart einer Base umgesetzt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen einen breiten Bereich insektizider Wirksamkeit auf und sind insbesondere von Interesse bei der Bekämpfung des Getreidewurzelwurms, da sie gegen diesen Schädling eine ausgezeichnete Wirkung bei niedriger Phytotoxizität in Getreidepflanzen entwickeln.

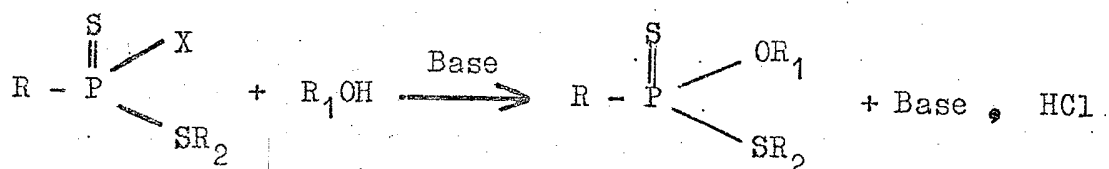
Ein wesentliches strukturelles Merkmal der erfindungsgemäßen Verbindungen ist, daß R_2 in der oben angeführten Formel α -verzweigtes Alkyl ist, d. h., die Verzweigung erfolgt am Kohlenstoff, der direkt an den Schwefel gebunden ist.

Es wurde gefunden, daß die verzweigten Verbindungen der vorliegenden Erfindung unerwartet vorteilhafte Eigenschaften aufweisen. Insbesondere zeigen sie eine niedrige Phytotoxizität bei Getreide. Daher ist die Wirksamkeit der verzweigten Verbindungen gegen den Getreidewurzelwurm gut, und ihre Phytotoxizität gegen Getreide ist niedrig. Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung sind deshalb von besonderem Interesse für die Bekämpfung des Getreidewurzelwurms.

Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung können durch Verfahren hergestellt werden, die in der US-PS 3 209 020 beschrieben worden sind. Vorzugsweise werden die Verbindungen der vorliegenden Erfindung aus einem Ausgangsmaterial hergestellt, das ein S-Alkyl-alkylphosphondithiohalogenid ist, wobei die Herstellung im Beispiel 1 erläutert wird. Das S-Alkyl-alkylphosphondithiohalogenid wird mit einem Alkohol

in Gegenwart einer Base umgesetzt, um zu den Verbindungen der vorliegenden Erfindung zu gelangen.

Der bevorzugte Reaktionsablauf ist folgender:



Dabei ist R Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, R₁ ist Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, R₂ ist alpha-verzweigtes Alkyl mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und X ist Halogen, vorzugsweise Chlor.

Die Reaktion wird vorteilhafterweise durchgeführt bei einer Temperatur von 0 bis 100°C in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines tertiären Amins oder einer wäßrigen Base, wie wäßrige NaOH, oder durch Ausbilden des Alkalisalzes des Alkohols unter Verwendung von Alkalimetallen wie Natrium.

Geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise Benzol, Toluol, Cyclohexan und 2-Butanon oder der Alkohol selbst.

Geeignete tertiäre Amine sind Trimethylamin, Triethylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin und Pyridin.

Die Alkylphosphondithioat-Verbindungen der vorliegenden Erfindung sind als Insektizide und/oder Nematozide bei niedrigen Konzentrationen wirksam. Da für eine wirksame Bekämpfung nur geringe Mengen der Verbindungen einzusetzen sind, ist es im allgemeinen untunlich, die Verbindungen als solche anzuwenden. Die Verbindungen werden daher vorzugsweise als flüssige Zusammensetzungen oder in Verbindung mit anderen Trägerstoffen angewandt.

Die Zusammensetzungen mit den Verbindungen der vorliegenden Erfindung als wirksame Komponente können als Dispersionen

226 701

- 5 -
- 4 -

oder Emulsionen vorliegen. Da die wirksamen Verbindungen im wesentlichen wasserunlöslich sind, sollte eine geringe Menge eines inerten, nicht-phytotoxischen organischen Lösungsmittels hinzugegeben werden, das leicht in wäßrigem Medium dispergiert werden kann, um zu einer gleichmäßigen Dispersion der wirksamen Komponente zu gelangen. Beispielsweise kann eine effektive flüssige Zusammensetzung hergestellt werden mit der aktiven Komponente, Aceton oder Ethanol, Wasser und einem oberflächenaktiven Mittel wie Tween -20 (Polyoxy-ethylensorbitmonolaureat) oder irgendeinem anderen bekannten oberflächenaktiven Mittel.

Die Zusammensetzungen mit den aktiven Verbindungen können auch als Puder oder Granulat vorliegen. So kann die wirksame Verbindung zum Beispiel mit einem geeigneten festen Trägerstoff wie Kaolinit, Bentonit oder Talkum in Mengen von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% vermischt werden.

Für die Insektenbekämpfung werden die aktiven Bestandteile bei Konzentrationen von 0,01 bis etwa 1 Gew.-% der gesamten Formulierung eingesetzt. Als Nematizid ist die aktive Verbindung im Bereich von 0,56 bis 5,60 kg/ha (0,5-5 pounds/acre) wirksam. Unter idealen Bedingungen, abhängig von dem zu bekämpfenden Schädling, bietet die niedrige Aufwandmenge adäquaten Schutz. Andererseits können ungünstige Wetterverhältnisse, Resistenz des Schädlings und andere Faktoren dazu führen, daß der wirksame Bestandteil in höheren Verhältnissen eingesetzt werden muß.

Wenn es sich um einen bodengebundenen Schädling handelt, wird die die aktive Verbindung enthaltene Formulierung gleichmäßig in üblicher Weise über die zu behandelnde Fläche verteilt. Die aktive Verbindung kann in den Boden gespült werden durch Wasserversprühung über der Fläche oder dem natürlichen Werdegang (Regen) überlassen werden. Nach der Applikation kann die Formulierung im Boden durch Pflügen

oder Drillen bzw. Eggen verteilt werden. Die Applikation kann vor dem Pflanzen, nach dem Pflanzen, aber bevor das Keimen eingesetzt hat, oder nach dem Keimen erfolgen.

Ausführungsbeispiel

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der vorliegenden Erfindung.

Beispiel 1

Herstellung von S-tert.-butyl-ethylphosphondithiochlorid (Zwischenprodukt)

Zu einer Lösung von 80 g (0,5 Mol) Ethylphosphonthiochlorid in 500 ml trockenem Toluol wurden 50 g (0,5 Mol) 2-Methyl-2-propanethiol gegeben. Die Lösung wurde unter tropfenweiser Zugabe von 60 g (0,6 Mol) Triethylamin gerührt. Nach vollständiger Zugabe des Amins wurde das Gemisch gerührt, für 3 Stunden auf 80 °C erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde mit 5 %iger kalter HCl-Lösung (100 ml) gewaschen, anschließend mit 5 %iger kalter NaOH-Lösung (100 ml) gewaschen und dann noch zweimal mit jeweils 100 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Toluol unter Wasserstrahl-Vakuum verdampft und der ölige Rest bei 78 bis 80 °C/0,2 mm destilliert. Die Ausbeute betrug 60 g (55,4 % der Theorie). Die Struktur wurde durch das NMR-Spektrum bestätigt.

Beispiel 2

Herstellung von O-Ethyl-S-tert.-butyl-ethylphosphondithioat

1,0 g (0,043 g/Atom) Natrium wurden in 50 ml wasserfreiem Ethanol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 8,0 g (0,037 Mol) S-tert.-Butyl-ethylphosphondithiochlorid auf einmal gegeben. Das Gemisch wurde zwei Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung unter Vakuum eingeeengt und der Rest mit Ether aufgenommen. Die Etherlösung

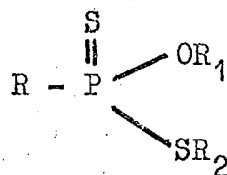
226 701

- 7 -
- 6 -

wurde mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Der Ether wurde unter Vakuum abgetrieben und die verbliebene Flüssigkeit destilliert. Man erhielt 6,5 g des Produkts, Siedepunkt 71-72° C /0,1 mm (77,7 % Ausbeute). Die Struktur wurde durch das NMR-Spektrum bestätigt.

Beispiele 3 - 12

Analog Beispiel 2 wurden die folgenden Verbindungen hergestellt



226 701

58-575 12

<u>Beispiel</u>	<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>Sp. °C/mm</u>	<u>%Ausbeute</u>
3	C ₂ H ₅	CH ₃	<u>tert.-butyl</u>	66-68/0.1	76
4	CH ₃	CH ₃	<u>tert.-butyl</u>	50-52/0.3	86
5	CH ₃	C ₂ H ₅	<u>tert.-butyl</u>	60-62/0.1	75.3
6	CH ₃	C ₃ H ₇	<u>tert.-butyl</u>	74-75/0.07	75.3
7	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	<u>tert.-butyl</u>	84-85/0.07	72
8	CH ₃	<u>iso-propyl</u>	<u>tert.-butyl</u>	68-79/0.1	70
9	C ₂ H ₅	<u>iso-propyl</u>	<u>tert.-butyl</u>	80-82/0.4	62
10	C ₂ H ₅	CH ₃	<u>sec.-butyl</u>	59-60/0.1	75.8
11	C ₂ H ₅	CH ₃	<u>iso-butyl</u>	61/.1	84
12	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	<u>sec.-butyl</u>	56/0.02	81
13	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	<u>sec.-butyl</u>	59-60/0.02	80
14	C ₂ H ₅	<u>sec.-butyl</u>	<u>sec.-butyl</u>	67-69/0.05	74

- eo -

226 701

- ⁹/₈ -Beispiel 15

Versuche hinsichtlich der Getreidewurzelwurm-Eigenaktivität, Getreidephytotoxizität und Wirksamkeit gegen den Südlichen Heereswurm.

A. Getreidewurzelwurm - Eigenaktivität (CRW)

Die Testverbindung wurde in eine einprozentige Lösung mit Aceton oder Ethanol gegeben. Die Stammlösung wurde dann mit einer wäßrigen Lösung von Tween 20 und Wasser bis zur entsprechenden Konzentration verdünnt (z. B. 100, 10, 1, 0,1, 0,05 ppm). Zwei ml dieser Lösung wurden anschließend in eine 9 cm-Petrischale pipettiert, die zwei Schichten Filterpapier enthält.

Larven im 2. Stadium (instar) wurden in die Schale gegeben^b und die Schale zugedeckt. Nachdem die Larven 2 Tage (48 Stunden) dieser Umwelt ausgesetzt waren, wurden die abgetöteten und im Sterben liegenden Larven festgestellt. Die insektizide Wirksamkeit ist in erster Linie auf direkten Kontakt und Einwirkung der Dämpfe bei minimaler Einnahme zurückzuführen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

B. Getreidephytotoxizität

Die Testverbindungen wurden in Aceton gelöst, um zu Konzentrationen von 0,5 und 1,0 % aktivem Wirkstoff zu gelangen. Getreidesamen wurde in Doppelreihen in ca. 23 x 18 cm Pflanzenschalen mit pasteurisiertem Boden gegeben. Fünf Samenkörner wurden in jede Furche gesät und leicht mit Erde zugedeckt. Die Behandlung erfolgte durch Einsatz von 5 ml/Reihe der Testlösung direkt über den Getreidesamen auf den Boden der Furche. Die 0,5 %ige und 1,0 %igen Lösungen entsprachen einer Aufwandmenge von 1,12 und 2,24 kg/ha aktiver Wirkstoff. Nach dem Schließen der Furchen wurden die Schalen im Treibhaus gewässert und dort für die Beobachtung und Ernte .

226 701

- 9 -

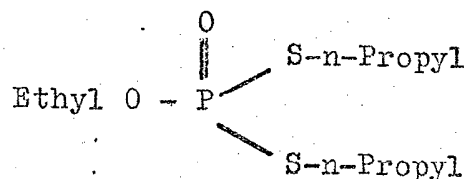
belassen. Für jede Behandlung wurden drei ähnliche Schalen (Parallelfall) verwendet.

Eine Einschätzung der Getreidetoleranz nach 11 Tagen erfolgte durch Bestimmen der Verträglichkeit der Einzelpflanzen nach einer Bewertungstabelle von 0 bis 10 (0 = keine Wirkung; 10 = vollständige Vernichtung). Eine Gesamteinschätzung erfolgte zwei Wochen nach der Behandlung für jede ähnliche Schale. Die Einschätzung der Getreidetoleranz basiert ebenso auf dem Frischgewicht der Keime, die nach der visuellen Einschätzung nach zwei Wochen geerntet wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

C. Südlicher Heerwurm - Eigenaktivität (SAW)

Die Stammlösung (1 %) des Testmaterials wurde mit Aceton hergestellt und bis zur gewünschten Konzentration mit einer 500 ppm wäßrigen Tween 20 Lösung verdünnt. Limabohnen-Blätter wurden in die Lösung kurz eingetaucht und in Petrischalen (100 x 15 mm) gegeben, die zwei Filterpapiere enthielten, die mit 2 ml Wasser angefeuchtet waren. Jede Petrischale enthielt ein Blatt und wurde offen gelassen, um die Lösung auf dem Blatt abtrocknen zu lassen. Fünf Larven im 3. Stadium (instar) des Südlichen Heereswurmes (*Spodoptera eridania*) wurden auf das Blatt gesetzt, und die Petrischale wurde zuletzt zugedeckt. Die Insekten wurden bei 25° C für 72 Stunden gehalten und der Grad der Abtötung aufgezeichnet. Die Ergebnisse sind der Durchschnitt von zwei Versuchen.

Die wirtschaftlich bedeutendste Verbindung weist folgende Struktur auf



226 701

11
- 12 -

58 575 12

Tabelle 1

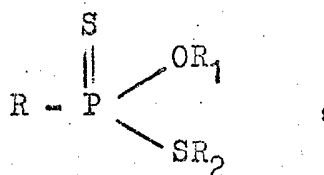
% Abtötung						
CRW				SAW		
Verbindung	Aufwand-					
von	menge (ppm)	1	0.1	0.05	500	100
<u>Beispiel</u>						
2	100	100	55	100	65	
3	100	100	100	100	100	
4	100	100	85	100	100	
5	100	85	65	100	95	
6	100	90	60	100	10	
7	95	50	-	60	0	
10	100	100	100	90	10	
11	95	55	-	60	-	

Tabelle 2Getreidephytotoxizität

Verbindung	Prozent Sichtbarwerden	Aufwand- menge kg/ha	Einschätzung der Pflanze	Parallel- fall
wirtschaft- lichste	53	1,12	6,2	6,0
	57	2,24	6,9	6,7
Beispiel 2a	87	1,12	0.7	2.0
	87	2,24	0.9	2.3
unbehandelt	93	-	0	0

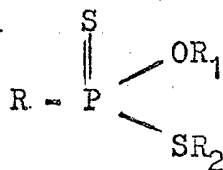
Erfindungsanspruch

1. Zusammensetzung zur Bekämpfung von Insekten oder Nematoden, gekennzeichnet dadurch, daß als aktiver Bestandteil eine Verbindung der allgemeinen Formel



worin R Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, R₁ Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und R₂ ein alpha-verzweigtes Alkyl mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellt, enthalten ist sowie ein inertes, nicht phytotoxisches organisches Lösungsmittel oder ein fester Trägerstoff, wobei die wirksame Substanz in einer für die Wirksamkeit erforderlichen Menge als Insektizid oder Nematozid vorliegt.

2. Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß R₂ tertiäres Alkyl darstellt.
3. Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß R₂ tert.-Butyl darstellt.
4. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten und Nematoden, gekennzeichnet dadurch, daß man eine pestizid wirksame Menge einer Verbindung der Formel



226 701

43
- 12 -

58 575/12

einsetzt, in der R Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, R_1 Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und R_2 alpha-verzweigtes Alkyl mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellen.

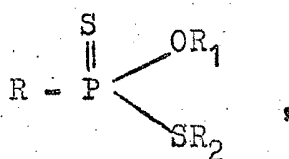
5. Verfahren nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, daß R_1 unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist.
6. Verfahren nach Punkt 4 und 5, gekennzeichnet dadurch, daß R_2 tertiäres Alkyl darstellt.
7. Verfahren nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß R_2 tert.-Butyl ist.
8. Verfahren nach Punkt 7, gekennzeichnet dadurch, daß R Methyl oder Ethyl darstellt.
9. Verfahren nach Punkt 7, gekennzeichnet dadurch, daß R und R_1 Ethyl darstellen.
10. Verfahren nach Punkt 7, gekennzeichnet dadurch, daß R Ethyl und R_1 Methyl darstellen.
11. Verfahren nach Punkt 7, gekennzeichnet dadurch, daß R und R_1 Methyl darstellen.
12. Verfahren nach Punkt 7, gekennzeichnet dadurch, daß R Methyl und R_1 n-Propyl darstellen.

226 701

14 58 575/12
- 13 -

13. Verfahren nach Punkt 7, gekennzeichnet dadurch, daß R Ethyl und R₁ n-Propyl darstellen.

14. Verfahren nach Punkt 4 zur Bekämpfung des Getreide-
wurzelwurms, gekennzeichnet dadurch, daß man eine
pestizid wirksame Menge einer Verbindung der Formel



in der R Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, R₁ Alkyl
mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und R₂ alpha-verzweigtes
Alkyl mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellen, in den
Boden einbringt.

15. Verfahren nach Punkt 14, gekennzeichnet dadurch, daß
R₂ tertiäres Alkyl ist.

16. Verfahren nach Punkt 6 oder 5, gekennzeichnet dadurch,
daß R₂ tert.-Amyl ist.