



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 07 F 9/165
C 07 F 9/40
A 01 N 57/14

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



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

627 476

⑲ Gesuchsnummer: 1984/77

⑳ Anmeldungsdatum: 17.02.1977

③① Priorität(en): 21.02.1976 DE 2607176

⑳ Patent erteilt: 15.01.1982

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.01.1982

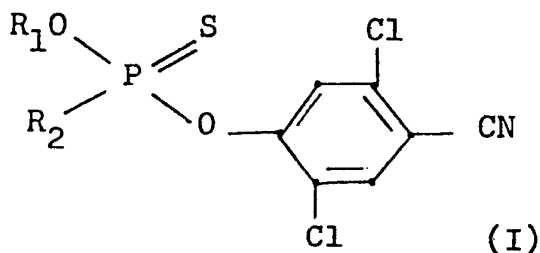
⑦③ Inhaber:
Cela Merck Gesellschaft mit beschränkter Haftung
& Co. KG, Ingelheim a.Rh. (DE)

⑦② Erfinder:
Dr. Richard Sehring, Ingelheim a.Rh. (DE)
Dr. Ricarda Prokic-Immel, Mainz 31 (DE)

⑦④ Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

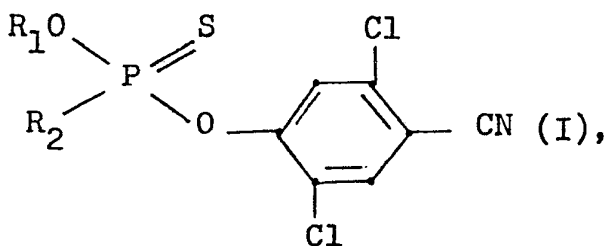
⑤④ **Schädlingsbekämpfungsmittel.**

⑤⑦ Das Schädlingsbekämpfungsmittel enthält einen Thiono- bzw. Thionothiolphosphor- sowie Thionophosphonsäureester der Formel I. In der Formel haben die Substituenten die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung. Die Verbindungen der Formel I sind neu. Sie können durch Umsetzung eines entsprechend substituierten Phosphorsäurechlorids mit 2,5-Dichlor-4-cyanophenol in Form eines Phenolats oder in Gegenwart eines säurebindenden Mittels hergestellt werden.



PATENTANSPRÜCHE

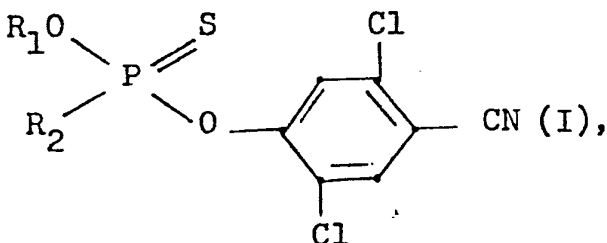
1. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem Thiono- bzw. Thionthiolphosphor- sowie Thionophosphonsäureester der Formel I als Wirkstoff



worin

R₁ einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen; und
R₂ einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, einen Phenylrest, einen Alkoxyrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder einen Alkylthioest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

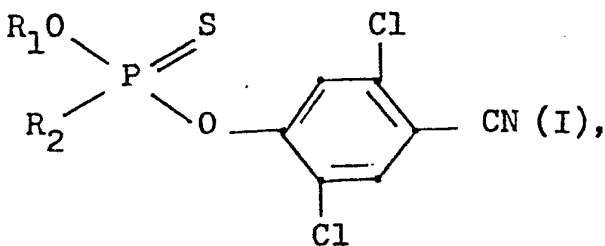
2. Verwendung von Thiono- bzw. Thionthiolphosphor- sowie Thionophosphonsäureestern der Formel I



worin

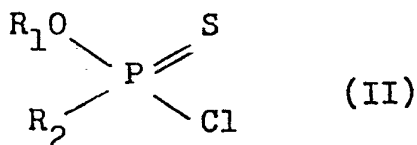
R₁ einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen; und
R₂ einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, einen Phenylrest, einen Alkoxyrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder einen Alkylthioest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, zur Schädlingsbekämpfung.

3. Verfahren zur Herstellung von Thiono- bzw. Thionthiolphosphor- sowie Thionophosphonsäureestern der Formel I



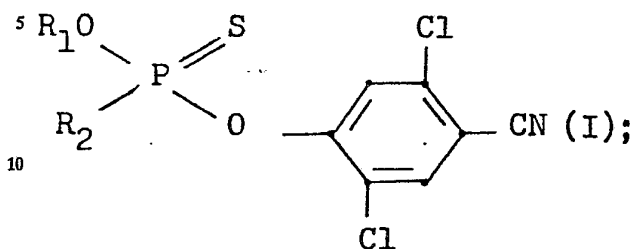
worin

R₁ einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen; und
R₂ einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, einen Phenylrest, einen Alkoxyrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder einen Alkylthioest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel II



mit 2,5-Dichlor-4-cyanophenol in Form eines Phenolats oder in Gegenwart eines säurebindenden Mittels umsetzt.

Die Erfindung betrifft ein Schädlingsbekämpfungsmittel, enthaltend einen Thiono- bzw. Thionthiolphosphor- sowie Thionophosphonsäureester der Formel I



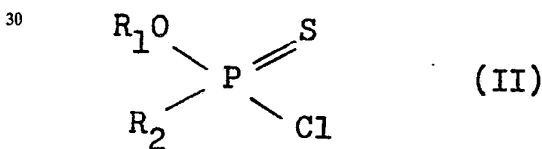
die Verwendung der Verbindung zur Schädlingsbekämpfung und Verfahren zu ihrer Herstellung.

In der Formel I und im folgenden haben die Substituenten R₁ und R₂ die nachstehende Bedeutung:

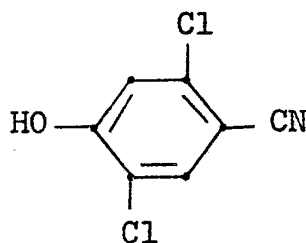
R₁ bedeutet einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen; R₂ bezeichnet einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, einen Phenylrest, einen Alkoxyrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder einen Alkylthioest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Hervorzuheben sind diejenigen Verbindungen der Formel I, in denen die Alkyl-, Alkoxy- und Alkylmercaptogruppen 1 bis 2 C-Atome enthalten.

Die Verbindungen der Formel I erhält man nach üblichen Methoden durch Umsetzung eines Phosphorsäurechlorids der Formel



mit 2,5-Dichlor-4-cyanophenol



in Form eines Phenolats oder in Gegenwart eines säurebindenden Mittels.

Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, z. B. Toluol, Dioxan, Tetrahydrofuran, Methyläthylketon, oder auch in Wasser bei Temperaturen von etwa 30 bis 90°C. Die geeigneten Phenolate können sich z. B. von Alkalibasen oder von organischen Basen, wie Triäthylamin, Äthylpiperidin, Trimethylamin, ableiten.

Die rohen Ester werden in der Regel zur Reinigung in einem geeigneten organischen Lösungsmittel aufgenommen und die Lösung mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet und gegebenenfalls mit Aktivkohle behandelt und eingeeengt.

Die neuen Verbindungen bleiben als farblose bis hellgelbe Öle von genügender Reinheit zurück. Teilweise sind die Ester kristallin. Im allgemeinen sind die Verbindungen im Hochvakuum ohne merkliche Zersetzung destillierbar.

Soweit die Ausgangsstoffe noch nicht beschrieben wurden, können sie nach an sich bekannten Verfahren gewonnen werden. Die Ester der Formel I können als Wirkstoffe in Schädlingsbekämpfungsmitteln verwendet werden. sie wirken stark insektizid und akarizid, beispielsweise auch gegen resistente Spinnmilben,

ausserdem haben sie eine fungizide Wirkung, insbesondere gegen echten Mehltau.

Die gute Wirksamkeit der neuen Verbindungen zeigt sich z. B. beim Vergleich zwischen dem Handelsprodukt 0,0-Diäthyl-O-(4-brom-2,5-dichlorphenyl)-thionophosphat (A) und der erfindungsgemässen Verbindung

0,0-Diäthyl-O-(2,5-dichlor-4-cyanophenyl)-thionophosphat (B)

an orientalischen Schaben (Kontrolle nach 2 Tagen, Abtötung in %):

Wirkstoff	0,6 ppm	1,0 ppm	2,5 ppm
A	0	10	30
B	60	90	100

Für die Anwendung werden Verbindungen der Formel I zu den üblichen Formulierungen verarbeitet, z. B. zu Emulsionen, Suspensionen, Streu- und Stäubemitteln. Die Anwendungskonzentrationen liegen im allgemeinen zwischen etwa 0,01 und 5 Gew.-%. Sie können jedoch auch höher gewählt werden, z. B. für die Anwendung der Wirkstoffe in ULV-Formulierungen, die bis zu etwa 90 Gew.-% Wirkstoff enthalten können.

Formulierungsbeispiele

a) Emulsionskonzentrate

20 Gew.-Teile eines Wirkstoffs gemäss der Erfindung werden in 75 Gew.-Teilen Xylol gelöst und mit 5 Gew.-Teilen Nonylphenolpolyglycoläther versetzt. Diese Lösung wird für die Anwendung mit Wasser emulgiert. Der Wirkstoffgehalt der Emulsionen beträgt im allgemeinen zwischen 0,01 und 0,1 Gew.-%.

b) Stäubemittel

2 Gew.-Teile 0,0-Diäthyl-O-(2,5-dichlor-4-cyanophenyl)-thionophosphat werden auf 98 Gew.-Teile Kaolin aufgedüst und mit diesem homogen vermahlen.

c) Suspensionspulver

25 Gew.-Teile eines erfindungsgemässen Wirkstoffs werden auf 73 Gew.-Teile Kieselgur aufgedüst und nach Zusatz von 2 Teilen Natrium-naphthalinsulfonat homogen vermahlen. Für die Anwendung wird das erhaltene Suspensionspulver mit Wasser bis zur gewünschten Konzentration (vorzugsweise 0,01–0,1 Gew.-% Wirkstoff) vermischt.

Die Herstellung der Verbindungen der Formel I ist in den folgenden Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

0,0-Diäthyl-O-(2,5-dichlor-4-cyanophenyl)-thionophosphat

18,8 g 2,5-Dichlor-4-cyanophenol werden in 100 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 14,0 g Kaliumcarbonat versetzt. Hierbei bildet sich das Kaliumsalz des Phenols. Unter Rühren wird bei 50–60°C langsam 0,0-Diäthyl-thionophosphorsäurechlorid eingetropt und anschliessend 3 Stunden im Wasserbad unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wird filtriert und eingeengt. Der Rückstand wird in 1,2-Dichloräthan gelöst und mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der Dichlor-

äthanlösung mit Natriumsulfat wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt.

Ausbeute 33,5 g (98,5% d. Th.).

Die Substanz ist dünnschichtchromatographisch einheitlich. Aus einer Mischung von Cyclohexan und Methanol kann die Verbindung kristallin erhalten werden; Fp 58°C.

Beispiel 2

0,0-Diäthyl-O-(2,5-dichlor-4-cyanophenyl)-thionophosphat

132 g (0,7 Mol) 2,5-Dichlor-4-cyanophenol werden in 200 m

(0,75 Mol) 15%iger wässriger Natronlauge gelöst, mit 150 ml Dichloräthan versetzt und bei einer Temperatur von 60–65°C unter kräftigem Rühren mit 170 g 0,0-Diäthyl-thionophosphorsäurechlorid umgesetzt. Nach etwa 1,5 Stunden ist die Reaktion beendet. Die organische Phase wird abgetrennt und mit 1 n Natronlauge und Wasser gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird das überschüssige Phosphorsäurechlorid bei ca. 1 Torr abgezogen.

Die Ausbeute beträgt 228 g (96% d. Th.).

Die Verbindung wird entsprechend Beispiel 1 zur Kristallisation gebracht, Fp. 58°C.

Beispiel 3

0,0-Dimethyl-O-(2,5-dichlor-4-cyanophenyl)-thionophosphat

Die Verbindung wird entsprechend Beispiel 1 oder Beispiel 2 aus 0,0-Dimethyl-thionophosphorsäurechlorid und 2,5-Dichlor-4-cyanophenol hergestellt.

Brechungsindex: n_D^{20} 1,6032; Ausbeute: 82% d. Th.

Beispiel 4

0,0-Di-n-propyl-O-(2,5-dichlor-4-cyanophenyl)-thionophosphat

Analog Beispiel 1 wird durch Umsetzung von 0,0-Di-n-propyl-thionophosphorsäurechlorid mit 2,5-Dichlor-4-cyanophenol die Titelverbindung hergestellt.

Brechungsindex: n_D^{20} 1,5834; Ausbeute 81% d. Th.

Beispiel 5

O-Äthyl-O-(2,5-dichlor-4-cyanophenyl)-äthylthionophosphonat

Die Titelverbindung wird entsprechend Beispiel 1 oder Beispiel 2 aus 2,5-Dichlor-4-cyanophenol und O-Äthyl-äthyl-thionophosphorsäurechlorid hergestellt.

Brechungsindex: n_D^{20} 1,5983; Ausbeute 74% d. Th.

Beispiel 6

O-Isopropyl-O-(2,5-dichlor-4-cyanophenyl)-methylthionophosphonat

Analog Beispiel 1 oder Beispiel 2 erhält man aus 2,5-Dichlor-4-cyanophenol und O-Isopropyl-methylthionophosphorsäurechlorid die Titelverbindung.

Brechungsindex: n_D^{20} 1,6023; Ausbeute 78% d. Th.

Beispiel 7

O-Äthyl-O-(2,5-dichlor-4-cyanophenyl)-phenylthionophosphonat

Die Titelverbindung wird analog Beispiel 1 oder 2 aus O-Äthyl-phenylthionophosphorsäurechlorid und 2,5-Dichlor-4-cyanophenol erhalten.

Brechungsindex: n_D^{20} 1,5221; Ausbeute 87% d. Th.

Beispiel 8

O-Äthyl-S-n-propyl-O-(2,5-dichlor-4-cyanophenyl)-thionothiophosphat

Die Titelverbindung wird entsprechend Beispiel 1 durch Umsetzung von O-Äthyl-S-n-propyl-thionothiophosphorsäurechlorid mit 2,5-dichlor-4-cyanophenol erhalten.

Brechungsindex: n_D^{20} 1,5703; Ausbeute 78% d. Th.

Entsprechend den obigen Beispielen können ferner erhalten werden:

O,S-Dimethyl-O-(2,5-dichlor-4-cyanophenyl)-thionthiolphosphat;

O,S-Diäthyl-O-(2,5-dichlor-4-cyanophenyl)-thionthiolphosphat;

O,S-Diisopropyl-O-(2,5-dichlor-4-cyanophenyl)-thionthiolphosphat;

O-Äthyl-S-n-isopropyl-O-(2,5-dichlor-4-cyanophenyl)-thionthiolphosphat;

O-Äthyl-S-n-butyl-O-(2,5-dichlor-4-cyanophenyl)-thionthiolphosphat;

O-Äthyl-S-tert.-butyl-O-(2,5-dichlor-4-cyanophenyl)-thionthiolphosphat.