



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: C 07 F 9/65  
A 01 N 57/16  
A 01 N 57/24



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

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

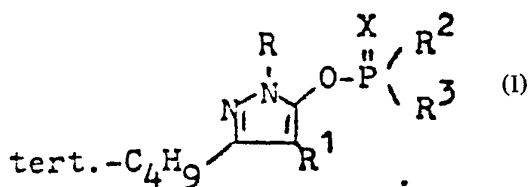
⑪

**629 817**

<p>⑳ Gesuchsnummer: 10576/77</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 30.08.1977</p> <p>㉓ Priorität(en): 01.09.1976 DE 2639258</p> <p>㉔ Patent erteilt: 14.05.1982</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 14.05.1982</p>	<p>⑦③ Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)</p> <p>⑦② Erfinder: Dr. Wolfgang Hofer, Wuppertal 1 (DE) Dr. Fritz Maurer, Wuppertal 1 (DE) Dr. Hans-Jochem Riebel, Wuppertal 1 (DE) Dr. Rolf Schröder, Wuppertal 1 (DE) Dr. Wolfgang Behrenz, Overath (DE) Dr. Ingeborg Hammann, Köln 1 (DE) Dr. Bernhard Homeyer, Leverkusen 3 (DE)</p> <p>⑦④ Vertreter: E. Blum &amp; Co., Zürich</p>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

⑤④ **Verfahren zur Herstellung neuer tert.-Butyl-substituierter Pyrazolyl(thiono)(thiol)-phosphor(phosphon)-säureester bzw. -esteramide sowie ein insektizides, akarizides und nematizides Mittel.**

⑤⑦ Es werden neue tert.-Butyl-substituierte Pyrazolyl (thiono) (thiol)-phosphor(phosphon)-säureester bzw. -esteramide der Formel

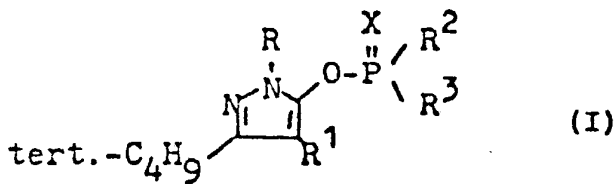


worin die Substituenten in Anspruch 1 definiert sind, hergestellt. Diese Verbindungen werden erhalten, indem man (Thiono)-(Thiol)(Phosphor(phosphon)-säureester- bzw. esteramidhalogenide mit 3-tert.-Butyl-5-hydroxypyrazolen, die auch in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze vorliegen können, umsetzt.

Die neuen Verbindungen der Formel I werden als Wirkstoffkomponente in insektiziden, akariziden und nematiziden Mitteln verwendet.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung neuer tert.-Butylsubstituierter Pyrazolyl(thiono) (thiol)-phosphor(phosphon)säureester bzw. -esteramide der Formel



in welcher

R Wasserstoff, Alkyl, Cyanalkyl oder gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Halogen, Halogenalkyl, Alkyl und/oder Alkylthio substituiertes Phenyl bedeutet,

R<sup>1</sup> für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkylthio,

R<sup>2</sup> für Alkoxy, Alkyl oder Phenyl,

R<sup>3</sup> für Alkoxy, Alkylthio oder Monoalkylamino und

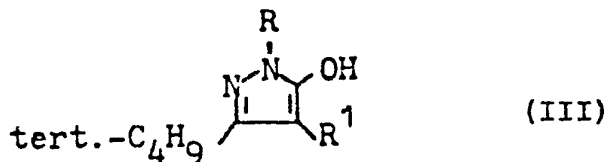
X für Sauerstoff oder Schwefel stehen, dadurch gekennzeichnet, dass man (Thiono)-(Thiol)Phosphor(phosphon)-säureester- bzw. esteramidhalogenide der Formel



in welcher

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und X die weiter oben angegebene Bedeutung haben und

Hal für Halogen steht, mit 3-tert.-Butyl-5-hydroxy-pyrazolen der Formel



in welcher

R und R<sup>1</sup> die weiter oben angegebene Bedeutung haben, gegebenenfalls in Form der entsprechenden Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze, umgesetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Verbindungen der Formel II Hal für Chlor steht.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart von Säureakzeptoren umsetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in Anwesenheit von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln umsetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel I herstellt, worin

R für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl bzw. Cyanalkyl mit je 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2, Kohlenstoffatomen oder Phenyl, das gegebenenfalls ein- bis 5-fach, gleich oder verschieden substituiert sein kann durch Chlor, Methyl, Ethyl und/oder Trifluormethyl,

R<sup>1</sup> für Wasserstoff, Chlor, Brom oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4, Kohlenstoffatomen,

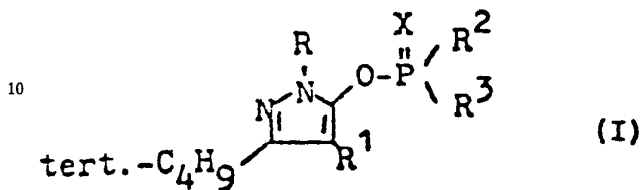
R<sup>2</sup> für geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy bzw. Alkyl mit je 1 bis 8, insbesondere je 1 bis 5, Kohlenstoffatomen oder Phenyl,

R<sup>3</sup> für geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy bzw. Alkyl-

2

thio oder Monoalkylamino mit je 1 bis 6, insbesondere je 1 bis 4, Kohlenstoffatomen und X für Schwefel stehen.

6. Verwendung von neuen tert.-Butyl-substituierten Pyrazolyl (thiono)(thiol)-phosphor(phosphon)-säureestern bzw. -esteramiden der Formel



15 in welcher

R Wasserstoff, Alkyl, Cyanalkyl oder gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Halogen, Halogenalkyl, Alkyl und/oder Alkylthio substituiertes Phenyl bedeutet,

R<sup>1</sup> für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkylthio,

R<sup>2</sup> für Alkoxy, Alkyl oder Phenyl,

R<sup>3</sup> für Alkoxy, Alkylthio oder Monoalkylamino und

X für Sauerstoff oder Schwefel stehen,

als insektizide, akarizide und nematizide Mittel.

7. Verwendung nach Anspruch 6 einer Verbindung der Formel I, worin

R für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl bzw. Cyanalkyl mit je 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2, Kohlenstoffatomen oder Phenyl, das gegebenenfalls ein- bis 5-fach, gleich oder verschieden substituiert sein kann durch Chlor, Methyl, Ethyl und/oder Trifluormethyl,

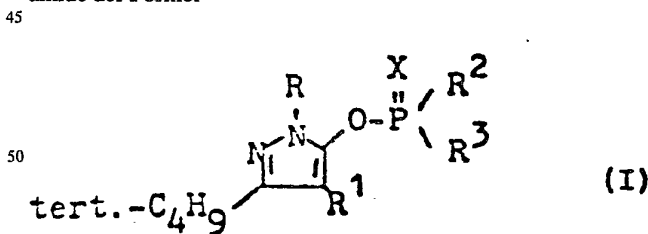
R<sup>1</sup> für Wasserstoff, Chlor, Brom oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4, Kohlenstoffatomen,

R<sup>2</sup> für geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy bzw. Alkyl mit je 1 bis 8, insbesondere je 1 bis 5, Kohlenstoffatomen oder Phenyl,

R<sup>3</sup> für geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy bzw. Alkylthio oder Monoalkylamino mit je 1 bis 6, insbesondere je 1 bis 4, Kohlenstoffatomen und

X für Schwefel stehen.

8. Insektizides, akarizides und nematizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es neue tert.-Butyl-substituierte Pyrazolyl(thiono)(thiol)-phosphor(phosphon)-säureester bzw. -esteramide der Formel



55 in welcher

R Wasserstoff, Alkyl, Cyanalkyl oder gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Halogen, Halogenalkyl, Alkyl und/oder Alkylthio substituiertes Phenyl bedeutet,

R<sup>1</sup> für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkylthio,

R<sup>2</sup> für Alkoxy, Alkyl oder Phenyl,

R<sup>3</sup> für Alkoxy, Alkylthio oder Monoalkylamino und

X für Sauerstoff oder Schwefel stehen, als Wirkstoffkomponente enthält.

9. Insektizides, akarizides und nematizides Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Verbindung der Formel I, worin

R für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl bzw. Cyanalkyl mit je 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2, Kohlen-

stoffatomen oder Phenyl, das gegebenenfalls ein- bis 5-fach, gleich oder verschieden substituiert sein kann durch Chlor, Methyl, Ethyl und/oder Trifluormethyl,

R<sup>1</sup> für Wasserstoff, Chlor, Brom oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4, Kohlenstoffatomen,

R<sup>2</sup> für geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy bzw. Alkyl mit je 1 bis 8, insbesondere je 1 bis 5, Kohlenstoffatomen oder Phenyl,

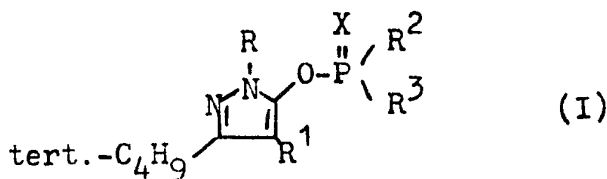
R<sup>3</sup> für geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy bzw. Alkylthio oder Monoalkylamino mit je 1 bis 6, insbesondere je 1 bis 4, Kohlenstoffatomen und

X für Schwefel stehen, als Wirkstoffkomponente enthält.

Die vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer tert.-Butyl-substituierter Pyrazolyl(thiono)-(thiol)-phosphor(phosphon)-säureester bzw. -esteramide sowie ein insektizides, akarizides und nematizides Mittel.

Es ist bereits bekannt, dass methyl-substituierte Pyrazolylthiono-phosphorsäureester, z.B. 0,0-Diethyl-0-[3-methyl-pyrazol(5)yl]-thionophosphorsäureester, insektizide und akarizide Eigenschaften besitzen (vergleiche USA-Patentschrift 2 754 244).

Es wurde nun gefunden, dass die neuen tert.-butyl-substituierten Pyrazolyl(thiono)(thiol)-phosphor(phosphon)-säureester bzw. -esteramide der Formel

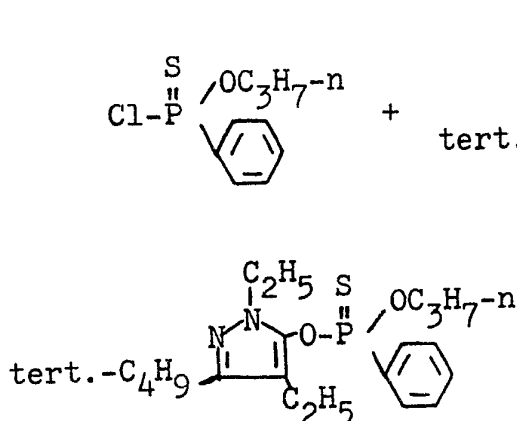


in welcher

R für Wasserstoff, Alkyl, Cyanalkyl oder Phenyl steht, wobei der Phenylring gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierte sein kann durch Halogen, Halogenalkyl, Alkyl und/oder Alkylthio,

R<sup>1</sup> für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkylthio,

R<sup>2</sup> für Alkoxy, Alkyl oder Phenyl,



Die zu verwendenden Ausgangsmaterialien sind durch die Formeln (II) und (III) allgemein definiert. Vorzugsweise stehen darin jedoch

R für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl bzw. Cyanalkyl mit je 1 bis 4, insbesondere 1 bis 2, Kohlenstoffatomen oder Phenyl, das gegebenenfalls ein- bis 5-fach gleich

R<sup>3</sup> für Alkoxy, Alkylthio oder Monoalkylamino und

X für Sauerstoff oder Schwefel stehen,

eine ausgezeichnete insektizide, akarizide und nematizide

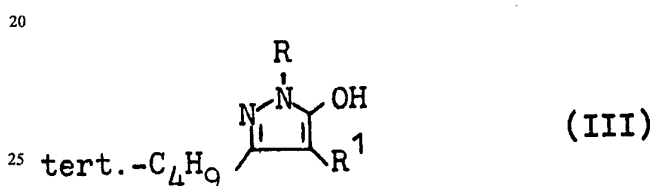
Wirkung besitzen.

Die neuen tert.-butyl-substituierten Pyrazolyl(thiono)-(thiol)-phosphor(phosphon)-säureester bzw. -esteramide der Formel (I) werden erfindungsgemäss erhalten, wenn man (Thiono)-(Thiol)Phosphor(phosphon)-säureester- bzw. -esteramidhalogenide der Formel



in welcher

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und X die oben angegebene Bedeutung haben und Hal für Halogen, vorzugsweise Chlor, steht, mit 3-tert.-Butyl-5-hydroxy-pyrazolen der Formel

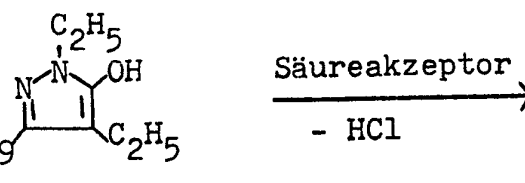


in welcher

R und R<sup>1</sup> die oben angegebene Bedeutung haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines säureakzeptors, gegebenenfalls in Form der Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels, umgesetzt.

Überraschenderweise zeigen die neuen tert.-butyl-substituierten Pyrazolyl(thiono)(thiol)-phosphor(phosphon)-säureester bzw. -esteramide eine bessere insektizide, akarizide und nematizide Wirkung als die vorbekannten methylsubstituierten Pyrazolylthionophosphorsäureester analoger Konstitution und gleicher Wirkungsrichtung. Die erfindungsgemässen Verbindungen stellen somit eine echte Bereicherung der Technik dar.

Verwendet man beispielsweise 0-n-Propylthionophenylphosphon-säureesterchlorid und 1,4-Diäthyl-3-tert.-butyl-5-hydroxypyrazol als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsverlauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



oder verschieden substituiert sein kann durch Chlor, Methyl, Äthyl und/oder Trifluormethyl,

R<sup>1</sup> für Wasserstoff, Chlor, Brom oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4, Kohlenstoffatomen,

R<sup>2</sup> für geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy bzw. Alkyl mit je 1 bis 8, insbesondere je 1 bis 5, Kohlenstoffatomen oder Phenyl,

R<sup>3</sup> für geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy bzw. Alkylthio oder Monoalkylamino mit je 1 bis 6, insbesondere je 1 bis 4, Kohlenstoffatomen und

X für Schwefel.

Die als Ausgangsstoffe zu verwendenden (Thiono)(Thiol)-Phosphor(phosphon)-säureester- bzw. -esteramidhalogenide

(II) sind bekannt und nach literaturbekanntem Verfahren auch technisch gut herzustellen. Als Beispiel dafür seien im einzelnen genannt:

O,O-Dimethyl-, O,O-Diäthyl-, O,O-Di-n-propyl-, O,O-Di-iso-butyl-, O,O-Di-n-butyl-, O,O-Di-iso-butyl-, O,O-Di-sec-butyl-, O-Methyl-O-äthyl-, O-Methyl-O-n-propyl-, O-Methyl-O-iso-propyl-, O-Methyl-O-n-butyl-, O-Methyl-O-iso-butyl-, O-Methyl-O-sec-butyl-, O-Äthyl-O-n-propyl-, O-Äthyl-O-iso-propyl-, O-Äthyl-O-n-butyl-, O-Äthyl-O-sec-butyl-, O-Äthyl-O-iso-butyl-, O-n-Propyl-O-butyl-, O-iso-Propyl-O-n-butyl-, O-Äthyl-O-n-pentyl- und O-n-Propyl-O-n-pentylthionophosphorsäurediesterchlorid, ferner

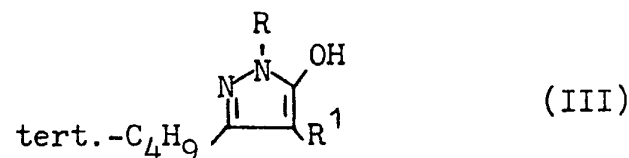
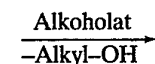
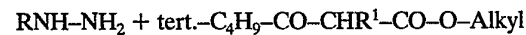
O,S-Dimethyl-, O,S-Diäthyl-, O,S-Di-n-propyl-, O,S-Di-iso-propyl-, O,S-Di-n-butyl-, O,S-Di-iso-butyl-, O,S-Di-n-pentyl-, O-Äthyl-S-n-propyl-, O-Äthyl-S-iso-propyl-, O-Äthyl-S-n-butyl-, O-Äthyl-S-sec-butyl-, O-n-Propyl-S-äthyl-, O-n-Propyl-S-iso-propyl-, O-n-Butyl-S-n-propyl- und O-sec-Butyl-S-äthylthiono-thiolphosphorsäurediesterchlorid,

O-Methyl-, O-Äthyl-, O-n-Propyl-, O-iso-Propyl-, O-n-Butyl-, O-iso-Butyl-, O-sec-Butyl- und O-n-Pentylmethan- bzw. -äthan-, -n-propan-, -iso-propan-, -n-butan-, -iso-butan-, -sec-butan-, -n-pentan- bzw. -phenylthionophosphorsäureesterchlorid, ausserdem

S-Methyl-, S-Äthyl-, S-n-Propyl-, S-iso-Propyl-, S-n-Butyl-, S-iso-Butyl-, S-sec-Butyl- und S-n-Pentylmethan- bzw. -äthan-, -n-propan-, -iso-propan-, -n-butan-, -iso-butan-, -sec-butan- und -phenylthionothiolphosphorsäureesterchlorid und

O-Methyl-N-methyl-, O-Methyl-N-äthyl-, O-Methyl-N-n-propyl-, O-Methyl-N-iso-propyl-, O-Äthyl-N-methyl-, O-Äthyl-N-äthyl-, O-Äthyl-N-n-propyl-, O-Äthyl-N-iso-propyl-, O-n-Propyl-N-methyl-, O-n-Propyl-N-äthyl-, O-n-Propyl-N-n-propyl-, O-n-Propyl-N-iso-propyl-, O-iso-Propyl-N-methyl-, O-iso-Propyl-N-äthyl-, O-iso-Propyl-N-n-propyl-, O-iso-Propyl-N-iso-propyl-, O-n-Butyl-N-methyl-, O-n-Butyl-N-äthyl-, O-n-Butyl-N-n-propyl-, O-n-Butyl-N-iso-propyl-, O-iso-Butyl-N-methyl-, O-iso-Butyl-N-äthyl-, O-iso-Butyl-N-n-propyl-, O-iso-Butyl-N-iso-propyl-, O-sec-Butyl-N-methyl-, O-sec-Butyl-N-äthyl-, O-sec-Butyl-N-n-propyl-, O-sec-Butyl-N-iso-propyl-, O-Methyl-N-n-butyl-, O-Äthyl-N-n-butyl-, O-n-Propyl-N-n-butyl-, O-Äthyl-N-sec-butyl-, O-n-Propyl-N-sec-butyl- und O-iso-Propyl-N-sec-butylthiono-phosphorsäureesteramidchlorid.

Die weiteren als Ausgangsstoffe zu verwendenden 3-tert-Butyl-5-hydroxy-pyrazole (III) können nach literaturbekanntem Verfahren hergestellt werden, indem man Pivaloylessigsäurekylesterderivate mit Hydrazinderivaten gegebenenfalls in Gegenwart eines Alkohols nach folgendem Schema umsetzt:



Als Beispiele hierfür seien im einzelnen genannt:

3-tert-Butyl-5-hydroxy-pyrazol, ferner 1-Methyl-, 1-Äthyl-, 1-(2-Cyanäthyl)-, 1-Phenyl-, 1-(3-Chlorphenyl)-, 1-(4-Chlorphenyl)-, 1-(3-Bromphenyl)-, 1-(4-Bromphenyl)-, 1-(4,6-Dichlorphenyl)-, 1-(4,6-Dibromphenyl)-, 1-(4-Methylphenyl)-, 1-(4-Äthylphenyl)-, 1-(3-Trifluormethylphenyl)-, 1-Methyl-4-chlor-, 1-Äthyl-4-chlor-, 1-(2-Cyanäthyl)-4-chlor-, 1-Phenyl-4-chlor-, 1-(3-Chlorphenyl)-4-chlor-, 1-(4-Chlorphenyl)-4-chlor-, 1-(3-Bromphenyl)-4-chlor-, 1-(4-Bromphenyl)-

4-chlor-, 1-(4,6-Dichlorphenyl)-4-chlor-, 1-(4,6-Dibromphenyl)-4-chlor-, 1-(4-Methylphenyl)-4-chlor-, 1-(4-Äthylphenyl)-4-chlor-, 1-(3-Trifluormethylphenyl)-4-chlor-, 1-Methyl-4-brom-, 1-Äthyl-4-brom-, 1-(2-Cyanäthyl)-4-brom-, 1-Phenyl-4-brom-, 1-(3-Chlorphenyl)-4-brom-, 1-(3-Bromphenyl)-4-brom-, 1-(4-Bromphenyl)-4-brom-, 1-(4,6-Dichlorphenyl)-4-brom-, 1-(4,6-Dibromphenyl)-4-brom-, 1-(4-Methylphenyl)-4-brom-, 1-(4-Äthylphenyl)-4-brom-, 1-(3-Trifluormethylphenyl)-4-brom-, 1,4-Dimethyl-, 1-Äthyl-4-methyl-, 1-(2-Cyanäthyl)-4-methyl-, 1-Phenyl-4-methyl-, 1-(3-Chlorphenyl)-4-methyl-, 1-(4-Chlorphenyl)-4-methyl-, 1-(3-Bromphenyl)-4-methyl-, 1-(4-Bromphenyl)-4-methyl-, 1-(4,6-Dichlorphenyl)-4-methyl-, 1-(4,6-Dibromphenyl)-4-methyl-, 1-(4-Methylphenyl)-4-methyl-, 1-(4-Äthylphenyl)-4-methyl-, 1-(3-Trifluormethylphenyl)-4-methyl-, 1-Methyl-4-äthyl-, 1,4-Diäthyl-, 1-(2-Cyanäthyl)-4-äthyl-, 1-Phenyl-4-äthyl-, 1-(3-Chlorphenyl)-4-äthyl-, 1-(4-Chlorphenyl)-4-äthyl-, 1-(3-Bromphenyl)-4-äthyl-, 1-(4-Bromphenyl)-4-äthyl-, 1-(4,6-Dichlorphenyl)-4-äthyl-, 1-(4,6-Dibromphenyl)-4-äthyl-, 1-(4-Methylphenyl)-4-äthyl-, 1-(4-Äthylphenyl)-4-äthyl-, 1-(3-Trifluormethylphenyl)-4-äthyl-, 1-Methyl-4-n-propyl-, 1-Äthyl-4-n-propyl-, 1-(2-Cyanäthyl)-4-n-propyl-, 1-Phenyl-4-n-propyl-, 1-(3-Chlorphenyl)-4-n-propyl-, 1-(4-Chlorphenyl)-4-n-propyl-, 1-(3-Bromphenyl)-4-n-propyl-, 1-(4-Bromphenyl)-4-n-propyl-, 1-(4,6-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-, 1-(4,6-Dibromphenyl)-4-n-propyl-, 1-(4-Methylphenyl)-4-n-propyl-, 1-(4-Äthylphenyl)-4-n-propyl-, 1-(3-Trifluormethylphenyl)-4-n-propyl-, 1-Methyl-4-iso-propyl-, 1-Äthyl-4-iso-propyl-, 1-(2-Cyanäthyl)-4-iso-propyl-, 1-Phenyl-4-iso-propyl-, 1-(3-Chlorphenyl)-4-iso-propyl-, 1-(4-Chlorphenyl)-4-iso-propyl-, 1-(3-Bromphenyl)-4-iso-propyl-, 1-(4-Bromphenyl)-4-iso-propyl-, 1-(4,6-Dichlorphenyl)-4-iso-propyl-, 1-(4,6-Dibromphenyl)-4-iso-propyl-, 1-(4-Methylphenyl)-4-iso-propyl-, 1-(4-Äthylphenyl)-4-iso-propyl-, 1-(3-Trifluormethylphenyl)-4-iso-propyl-, 1-Methyl-4-n-butyl-, 1-Äthyl-4-n-butyl-, 1-(2-Cyanäthyl)-4-n-butyl-, 1-Phenyl-4-n-butyl-, 1-(3-Chlorphenyl)-4-n-butyl-, 1-(4-Chlorphenyl)-4-n-butyl-, 1-(3-Bromphenyl)-4-n-butyl-, 1-(4-Bromphenyl)-4-n-butyl-, 1-(4,6-Dichlorphenyl)-4-n-butyl-, 1-(4,6-Dibromphenyl)-4-n-butyl-, 1-(4-Methylphenyl)-4-n-butyl-, 1-(4-Äthylphenyl)-4-n-butyl-, 1-(3-Trifluormethylphenyl)-4-n-butyl-3-tert-butyl-5-hydroxy-pyrazol.

Das Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindungen wird bevorzugt unter Mitverwendung geeigneter Lösungs- und Verdünnungsmittel durchgeführt. Als solche kommen praktisch alle inerten organischen Solventien infrage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische und aromatische, gegebenenfalls chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Benzin, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol, oder Äther, z.B. Diäthyl- und Dibutyläther, Dioxan, ferner Ketone, beispielsweise Aceton, Methyläthyl-, wie Aceto- und Propionitril.

Als Säureakzeptoren können alle üblichen Säurebindemittel Verwendung finden. Besonders bewährt haben sich Alkalicarbonate und -alkoholate, wie Natrium- und Kaliumcarbonat, -methylat bzw. -äthylat, ferner aliphatische, aromatische oder heterocyclische Amine, beispielsweise Triäthylamin, Trimethylamin, Dimethylanilin, Dimethylbenzylamin und Pyridin.

Die Reaktionstemperatur kann innerhalb eines grösseren Bereichs variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0 und 120 °C, vorzugsweise bei 10 bis 60 °C.

Die Umsetzung lässt man im allgemeinen bei Normaldruck ablaufen.

Zur Durchführung des Verfahrens setzt man die Ausgangsstoffe meist in äquimolarem Verhältnis ein. Ein Überschuss der einen oder anderen Komponente bringt keine wesentlichen Vorteile. Die Reaktionspartner werden z.B. meist in einem der oben angeführten Lösungsmittel, vereinigt und bei erhöhter Temperatur zur Vervollständigung der Umsetzung eine oder

mehrere Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen der Mischung versetzt man diese gewöhnlich mit einem organischen Lösungsmittel, z.B. Toluol, und die organische Phase kann in üblicher Weise durch Waschen, Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels aufgearbeitet werden.

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

Wie bereits mehrfach erwähnt, zeichnen sich die neuen, tert.-Butyl-substituierten Pyrazolyl(thiono)(thiol)-phosphor-(phosphon)-säureester bzw. -esteramide durch eine hervorragende insektizide, akarizide und nematizide Wirksamkeit auf. Einige Verbindungen weisen auch fungizide Eigenschaften auf. Sie wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorrats-schädlinge, sondern können auch auf dem veterinär-medizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) verwendet werden. Sie besitzen bei geringer Phytotoxizität sowohl eine gute Wirkung gegen saugende als auch fressende Insekten und Milben.

Aus diesem Grunde können die neuen Verbindungen mit Erfolg im Pflanzenschutz sowie auf dem Hygiene-, Vorrats-schutz- und Veterinärsektor als Schädlingsbekämpfungsmittel eingesetzt werden.

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblüttoxizität 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*, *Procellio 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*, *Pteriplaneta 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 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 pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus spp.*, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca spp.*, *Euscelis bilobatus*, *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 blancarcella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysochea*, *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*, *Ephesthia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizophthera 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 psylloides*, *Tribolium spp.*, *Tenebrio molitor*, *Agriotes spp.*, *Conoderus spp.*, *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Dirpion spp.*, *Hopllocampa 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.*, *Hyppobosca spp.*, *Stomoxys spp.*, *Oestrus spp.*, *Hypoderma spp.*, *Tabanus spp.*, *Tannia spp.*, *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia spp.*, *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.

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

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

Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Acarus siro*, *Argas spp.*, *Ornithodoros spp.*, *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptera oleivora*, *Boophilus spp.*, *Rhipicephalus spp.*, *Amblyomma spp.*, *Hyalomma spp.*, *Ixodes spp.*, *Psoroptes 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 Anwendung der neuen Wirkstoffe kann in Form ihrer handelsüblichen Formulierungen und/oder den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen erfolgen.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 100 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 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 gekälkten Unterlagen aus.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Schäume, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Aerosole, Suspensions-Emulsionskonzentra-

te, Saatgutpuder, 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 der Regel 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 schaumzeugenden 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 infrage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chloräthylene oder Methylchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfractionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Äther und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, 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-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe: natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerde, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate: 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 Sägemehle, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumzeugende Mittel: nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Poly-

oxyäthylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyäthylen-Fettalkohol-Äther, z.B. Alkylaryl-polyglykol-äther, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel: z.B. Lignin, Sulfitablauge 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-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 %.

#### Beispiel A

LD<sub>100</sub>-Test

Testtiere: *Blatta orientalis*

Lösungsmittel: Aceton

2 Gewichtsteile Wirkstoff werden in 1000 Volumenteilen Lösungsmittel aufgenommen. Die so erhaltene Lösung wird mit weiterem Lösungsmittel auf die gewünschten Konzentrationen verdünnt.

2,5 ml Wirkstofflösung werden in eine Petrischale pipettiert. Auf dem Boden der Petrischale befindet sich ein Filterpapier mit einem Durchmesser von etwa 9,5 cm. Die Petrischale bleibt so lange offen stehen, bis das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist. Je nach Konzentration der Wirkstofflösung ist die Menge Wirkstoff pro m<sup>2</sup> Filterpapier verschieden hoch. Anschließend gibt man etwa 10 Testtiere in die Petrischale und bedeckt sie mit einem Glasdeckel.

Der Zustand der Testtiere wird 3 Tage nach Ansetzen der Versuche kontrolliert. Bestimmt wird die Abtötung in %. Dabei bedeutet 100%, dass alle Testtiere abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Testtiere abgetötet wurden.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen, Testtiere und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle 1 hervor:

Tabelle 1  
(LD<sub>100</sub>-Test/*Blatta orientalis*)

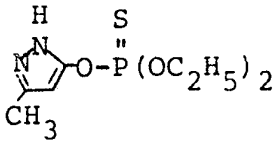
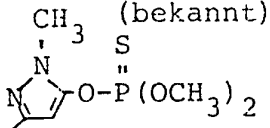
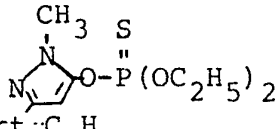
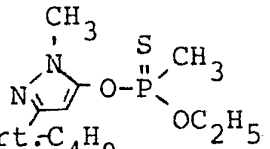
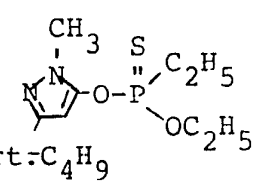
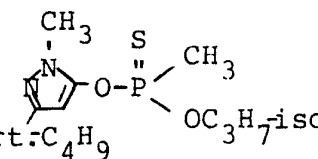
Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration der Lösung in %	Abtötungsgrad in %
	0,02	0
tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  (bekannt)	0,02	100
tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> 	0,02	100
tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> 	0,02	100

Tabelle 1  
(LD<sub>100</sub>-Test/Blatta orientalis)

Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration der Lösung in %	Abtötungsgrad in %
 tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0,02	100
 tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0,02	100

Beispiel B

LT<sub>100</sub>-Test für Dipteren  
 Testtiere: Aedes aegypti  
 Lösungsmittel: Aceton  
 2 Gewichtsteile Wirkstoff werden in 1000 Volumenteilen Lösungsmittel aufgenommen. Die so erhaltene Lösung wird mit weiterem Lösungsmittel auf die gewünschten geringeren Konzentrationen verdünnt.  
 2,5 ml Wirkstofflösung werden in eine Petrischale pipettiert. Auf dem Boden der Petrischale befindet sich ein Filterpapier mit einem Durchmesser von etwa 9,5 cm. Die Petrischale bleibt

20 so lange offen stehen, bis das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist. Je nach Konzentration der Wirkstofflösung ist die Menge Wirkstoff pro m<sup>2</sup> Filterpapier verschieden hoch. Anschließend gibt man etwa 25 Testtiere in die Petrischale und bedeckt sie mit einem Glasdeckel.  
 25 Der Zustand der Testtiere wird laufend kontrolliert. Es wird diejenige Zeit ermittelt, welche für eine 100%ige Abtötung notwendig ist.  
 Testtiere, Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Zeiten, bei denen eine 100%ige Abtötung vorliegt, gehen aus der nachfolgenden Tabelle 2 hervor: 30

Tabelle 2  
(LT<sub>100</sub>-Test für Dipteren/Aedes aegypti)

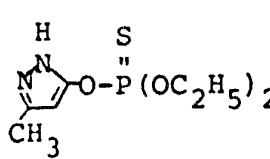
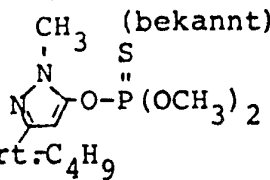
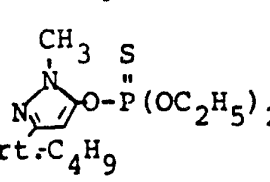
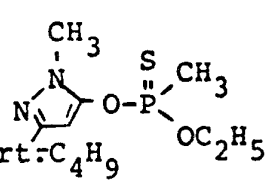
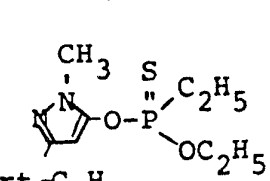
Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration der Lösung in %	LT <sub>100</sub> in Minuten (')
 tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0,2	180'
 tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (bekannt)	0,02	60'
 tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0,02	60'
 tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0,02	60'
 tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0,02	60'

Tabelle 2

(LT<sub>100</sub>-Test für Dipteren/Aedes aegypti)

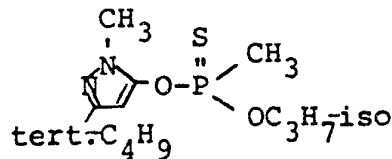
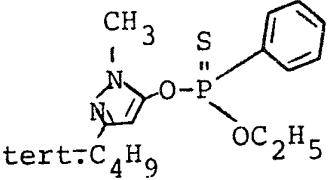
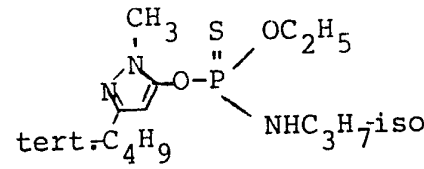
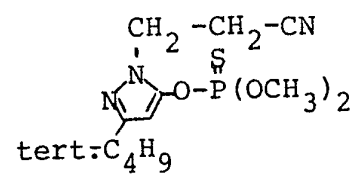
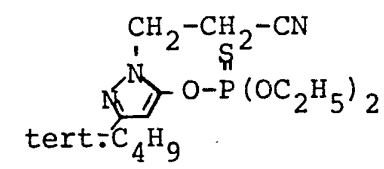
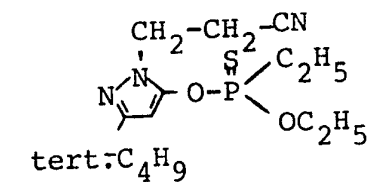
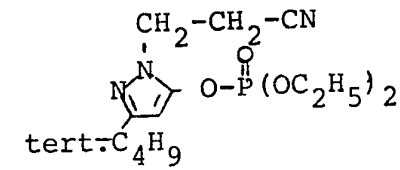
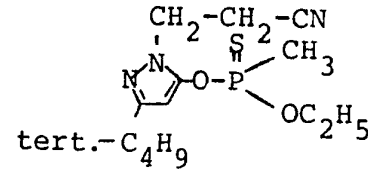
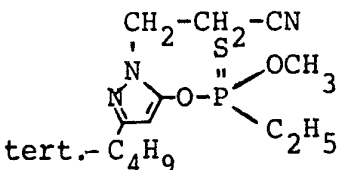
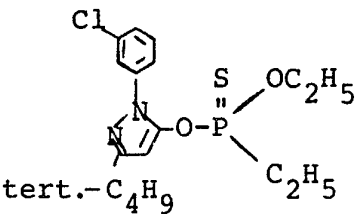
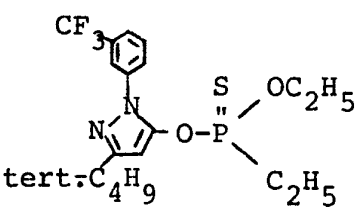
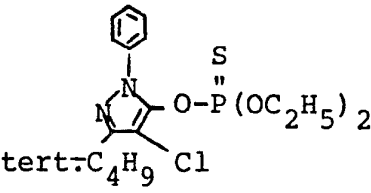
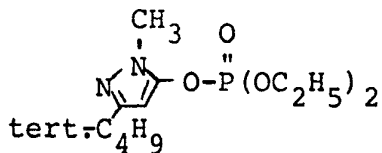
Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration der Lösung in %	LT <sub>100</sub> in Minuten (')
 tert-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0,02	60'
 tert-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0,2	120'
 tert-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0,2	120'
 tert-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0,2	120'
 tert-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0,2	120'
 tert-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0,2	180'
 tert-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0,2	60'
 tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0,2	60'



Tabelle 2  
(LT<sub>100</sub>-Test für Dipteren/Aedes aegypti)

Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration der Lösung in %	LT <sub>100</sub> in Minuten (')
 <p>tert.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub></p>	0,2	120'
 <p>tert.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub></p>	0,2	120'
 <p>tert.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub></p>	0,2	60'
 <p>tert.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub></p>	0,2	60'
 <p>tert.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub></p>	0,2	60'

Beispiel C

Myzus-Test (Kontakt-Wirkung)

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton  
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoläther

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

50

Mit der Wirkstoffzubereitung werden Kohlpflanzen (*Brassica oleracea*), welche stark von der Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*) befallen sind, tropfnass besprüht.

Nach den angegebenen Zeiten wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen, Auswertungszeiten und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle 3 hervor:

Tabelle 3  
(Myzus-Test)

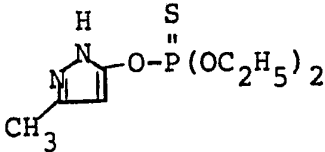
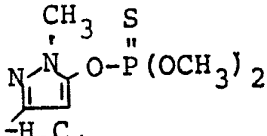
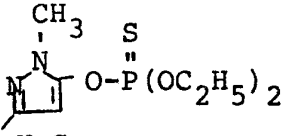
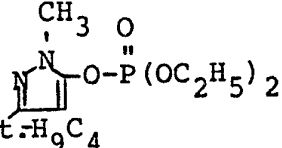
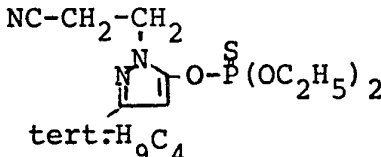
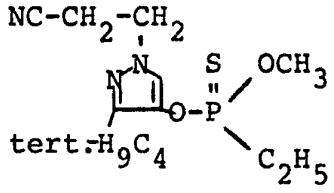
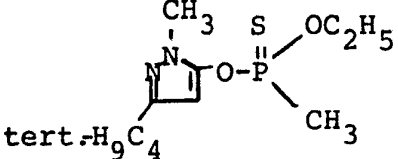
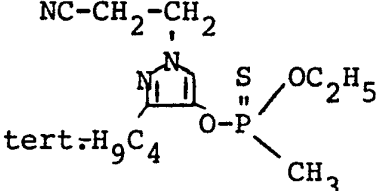
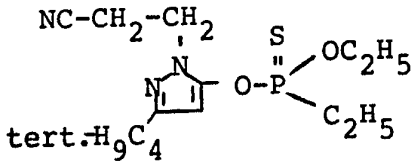
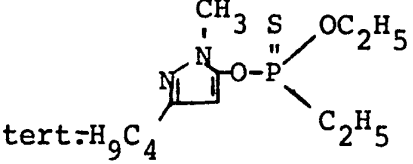
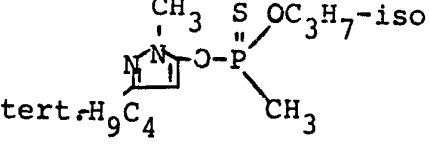
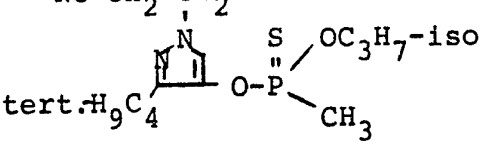
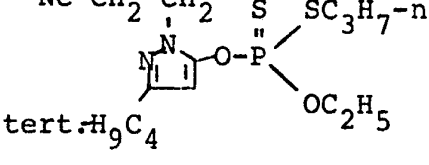
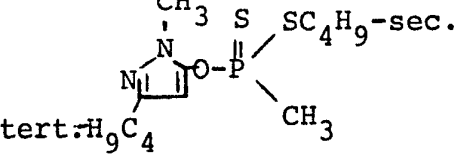
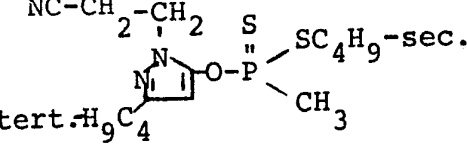
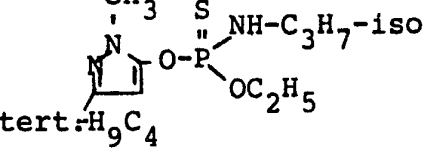
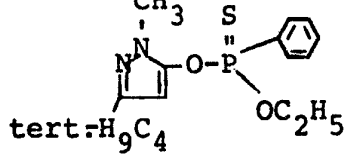
Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 1 Tag
 <p>(bekannt)</p>	0,1 0,01 0,001	99 40 0
 <p>tert.-H<sub>9</sub>C<sub>4</sub></p>	0,1 0,01 0,001	100 100 40
 <p>tert.-H<sub>9</sub>C<sub>4</sub></p>	0,1 0,01 0,001	100 100 85
 <p>tert.-H<sub>9</sub>C<sub>4</sub></p>	0,1 0,01 0,001	100 100 75
 <p>tert.-H<sub>9</sub>C<sub>4</sub></p>	0,1 0,01 0,001	100 100 70
 <p>tert.-H<sub>9</sub>C<sub>4</sub></p>	0,1 0,01 0,001	100 100 99
 <p>tert.-H<sub>9</sub>C<sub>4</sub></p>	0,1 0,01 0,001	100 100 100
 <p>tert.-H<sub>9</sub>C<sub>4</sub></p>	0,1 0,01 0,001	100 100 99

Tabelle 3  
(Myzus-Test)

Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 1 Tag
 <p>tert.-H<sub>9</sub>C<sub>4</sub></p>	0,1 0,01 0,001	100 100 70
 <p>tert.-H<sub>9</sub>C<sub>4</sub></p>	0,1 0,01 0,001	100 100 100
 <p>tert.-H<sub>9</sub>C<sub>4</sub></p>	0,1 0,01 0,001	100 100 100
 <p>tert.-H<sub>9</sub>C<sub>4</sub></p>	0,1 0,01 0,001	100 100 95
 <p>tert.-H<sub>9</sub>C<sub>4</sub></p>	0,1 0,01 0,001	100 100 99
 <p>tert.-H<sub>9</sub>C<sub>4</sub></p>	0,1 0,01 0,001	100 100 100
 <p>tert.-H<sub>9</sub>C<sub>4</sub></p>	0,1 0,01 0,001	100 100 100
 <p>tert.-H<sub>9</sub>C<sub>4</sub></p>	0,1 0,01 0,001	100 100 99
 <p>tert.-H<sub>9</sub>C<sub>4</sub></p>	0,1 0,01 0,001	100 100 100

*Beispiel D*

## Tetranychus-Test (resistent)

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton  
 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoläther

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

Mit der Wirkstoffzubereitung werden Bohnenpflanzen

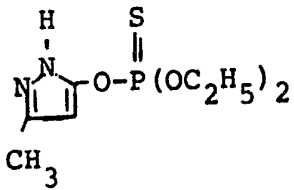
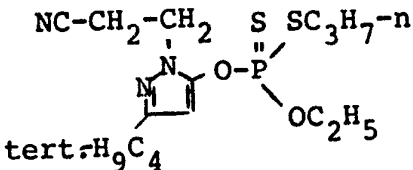
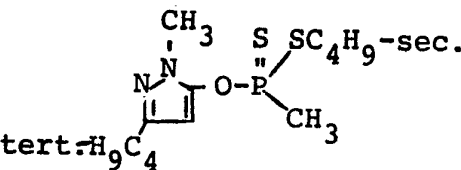
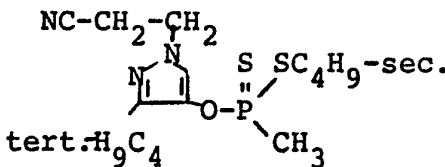
(*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Entwicklungsstadien der gemeinen Spinnmilbe oder Bohnen-spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, tropfnass besprüht.

Nach den angegebenen Zeiten wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Spinnmilben abgetötet wurden.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen, Auswertungszeiten und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle 4 hervor:

10

Tabelle 4  
 (Tetranychus-Test resistent)

Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 2 Tagen
 (bekannt)	0,1 0,01	50 0
 tert.-H <sub>9</sub> C <sub>4</sub>	0,1 0,01	100 95
 tert.-H <sub>9</sub> C <sub>4</sub>	0,1 0,01	100 20
 tert.-H <sub>9</sub> C <sub>4</sub>	0,1 0,01	100 99

*Beispiel E*

## Grenzkonzentrations-Test/Bodeninsekten I

Testinsekt: *Phorbia antiqua*-Maden im Boden  
 Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton  
 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoläther

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

<sup>55</sup> 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.

<sup>60</sup> 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.

Wirkstoffe, Aufwandmengen und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle 5 hervor:

Tabelle 5  
(Grenzkonzentrationstest/Bodeninsekten I)  
(Phorbia antiqua-Maden im Boden)

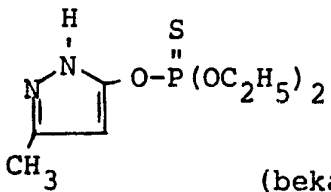
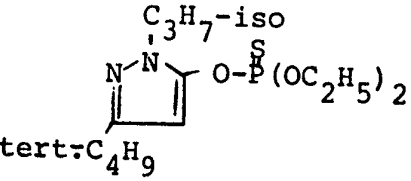
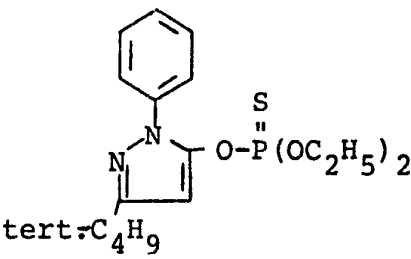
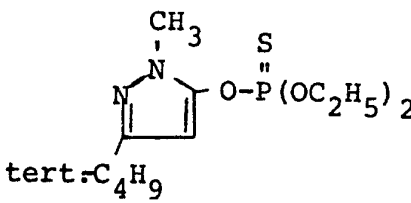
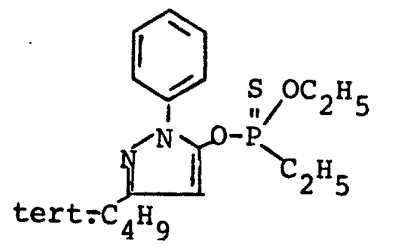
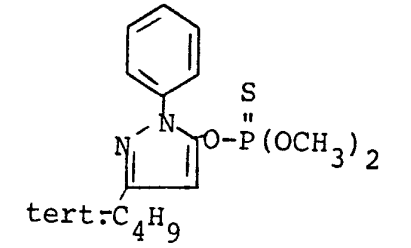
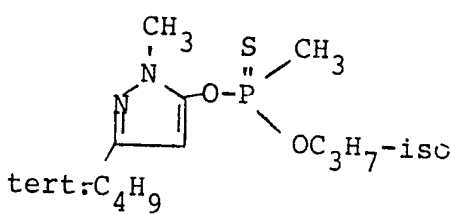
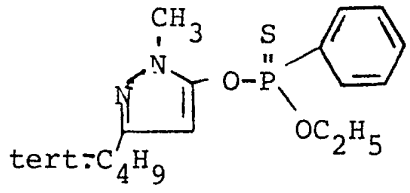
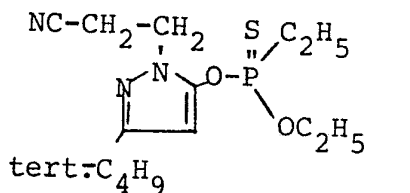
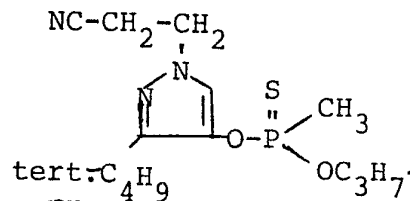
Wirkstoff	Abtötungsgrad in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 5 ppm
 <p>CH<sub>3</sub> (bekannt)</p>	0
 <p>tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-iso</p>	100
 <p>tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub></p>	100
 <p>tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> CH<sub>3</sub></p>	100
 <p>tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub></p>	100
 <p>tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub></p>	100
 <p>tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> CH<sub>3</sub> OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-iso</p>	100

Tabelle 5  
(Grenzkonzentrationstest/Bodeninsekten I)  
(Phorbia antiqua-Maden im Boden)

Wirkstoff	Abtötungsgrad in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 5 ppm
 <p>tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub></p>	100
 <p>tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub></p>	100
 <p>tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub></p>	100

*Beispiel F*  
Grenzkonzentrations-Test/Bodeninsekten II

Testinsekt: Tenebrio molitor-Larven im Boden  
Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton  
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykoläther

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.

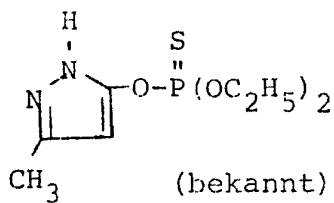
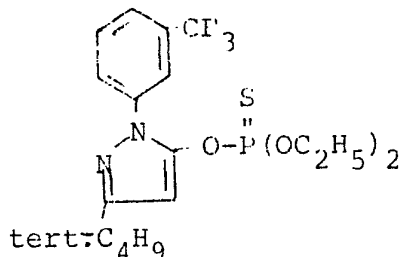
Die Wirkstoffzubereitung wird innig mit dem Boden ver-

mischt. 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.

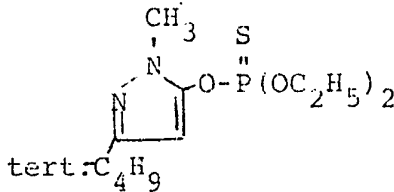
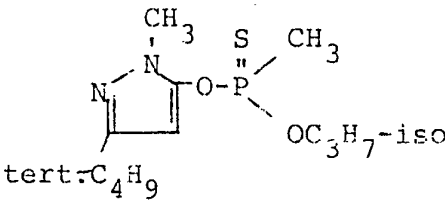
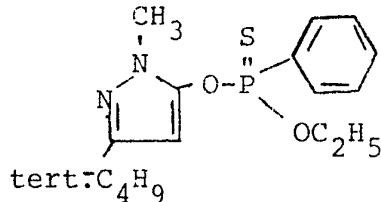
Nach 24 Stunden werden die Testtiere in den behandelten Boden gegeben und nach weiteren 2 bis 7 Tagen wird der Wirkungsgrad des Wirkstoffs durch Auszählen der toten und lebenden Testinsekten in % bestimmt. Der Wirkungsgrad ist 100%, wenn alle Testinsekten abgetötet worden sind, er ist 0%, wenn noch genau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

Wirkstoffe, Aufwandmengen und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle 6 hervor:

Tabelle 6  
(Grenzkonzentrationstest/Bodeninsekten II)  
(Tenebrio molitor-Larven im Boden)

Wirkstoff	Abtötungsgrad in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 5 ppm
 <p>CH<sub>3</sub> (bekannt)</p>	100
 <p>tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub></p>	100

**Tabelle 6**  
(Grenzkonzentrationstest/Bodeninsekten II)  
(Tenebrio molitor-Larven im Boden)

Wirkstoff	Abtötungsgrad in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 5 ppm
 <p>tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub></p>	100
 <p>tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub></p>	100
 <p>tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub></p>	100

*Beispiel G*

Grenzkonzentrations-Test/Nematoden

Testnematode: Meloidogyne incognita  
 Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton  
 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykol-äther

Zur Herstellung einer zweckmässigen Wirkstoffzubereitung 40  
 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, 45

der mit den Testnematoden stark verseucht ist. Dabei spielt die  
 Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch kei-  
 ne Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffmenge pro Volu-  
 meneinheit 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 Nematoden-  
 befall (Wurzelgallen) untersucht und der Wirkungsgrad des  
 Wirkstoffs in % bestimmt. Der Wirkungsgrad ist 100%, wenn  
 der Befall vollständig vermieden wird, er ist 0%, wenn der Be-  
 fall genau so hoch ist wie bei den Kontrollpflanzen in unbehan-  
 deltem, aber in gleicher Weise verseuchtem Boden.

Wirkstoffe, Aufwandmengen und Resultate gehen aus der  
 nachfolgenden Tabelle 7 hervor:

**Tabelle 7**  
(Grenzkonzentrationstest/Nematoden)  
(Meloidogyne incognita)

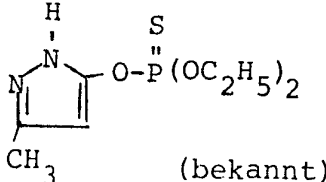
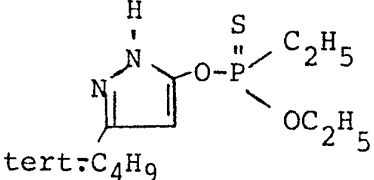
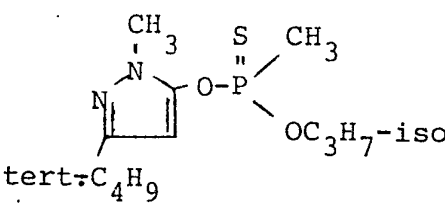
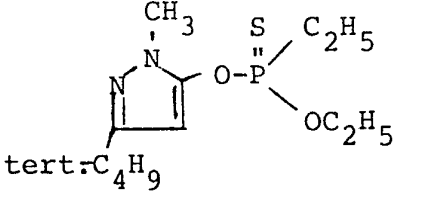
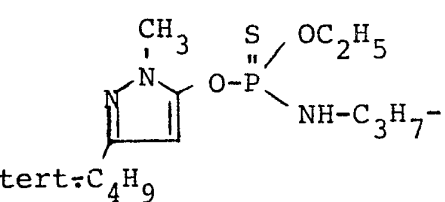
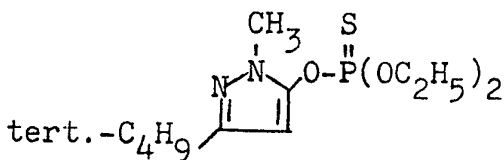
Wirkstoff	Abtötungsgrad in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 5 ppm
 <p>CH<sub>3</sub> (bekannt)</p>	0
 <p>tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub></p>	100

Tabelle 7  
(Grenzkonzentrationstest/Nematoden)  
(Meloidogyne incognita)

Wirkstoff	Abtötungsgrad in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 5 ppm
 <p>tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub></p>	100
 <p>tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub></p>	100
 <p>tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub></p>	100

#### Herstellungsbeispiele

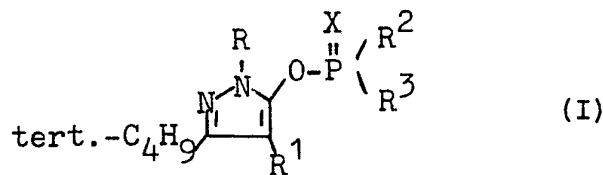
##### Beispiel 1



Zu einer Mischung aus 15,4 g (0,1 Mol) 1-Methyl-3-tert-butyl-5-hydroxy-pyrazol, 200 ml Acetonitril und 14,5 g (0,105





Mol) Kaliumcarbonat werden 18,8 g (1 Mol) O,O-Diäthylthionophosphorsäurediesterchlorid getropft. Man rührt die Mischung 3 Stunden bei 40 °C nach, kühlt sie dann ab und giesst das Reaktionsgemisch in 300 ml Toluol. Die Toluollösung wird mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Nach dem Abdestillieren erhält man 24 g (78% der Theorie) O,O-Diäthyl-O-[1-methyl-3-tert.-butyl-pyrazol(5)yl]-thionophosphorsäureester in Form eines gelben Öls mit dem Brechungsindex  $n_D^{23}:1,4832$ .

In analoger Weise können die folgenden Verbindungen der Formel









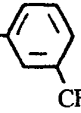
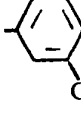
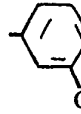






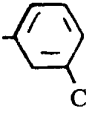
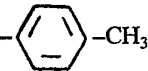
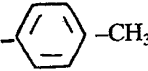
hergestellt werden:

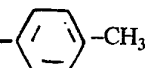
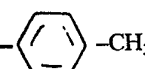
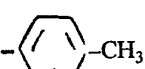
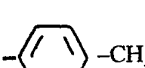
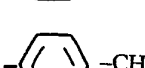
Beispiel

Nr.	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	Ausbeute (% der Theorie)	Bre- chungs- index:
2		H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	87	$n_D^{23}:1,5298$
3		H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	82	$n_D^{21}:1,5429$
4		H	CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	74	$n_D^{21}:1,5458$
5		H	CH <sub>3</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	S	74	$n_D^{21}:1,5438$

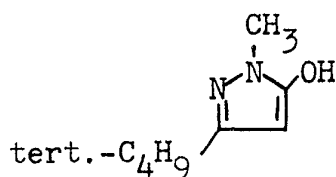


Beispiel Nr.	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	Ausbeute (% der Theorie)	Brechungsindex:
6		H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	74	n <sub>D</sub> <sup>21</sup> :1,5105
7		H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	67	n <sub>D</sub> <sup>21</sup> :1,5433
8		H		OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	50	n <sub>D</sub> <sup>21</sup> :1,5746
9		H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NH-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	S	63	n <sub>D</sub> <sup>21</sup> :1,5442
10		Cl	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	60	n <sub>D</sub> <sup>21</sup> :1,5395
11		Cl	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	S	56	n <sub>D</sub> <sup>21</sup> :1,5600
12	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	S	65	n <sub>D</sub> <sup>21</sup> :1,4940
13	CH <sub>3</sub>	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	62	n <sub>D</sub> <sup>21</sup> :1,4590
14	CH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	47	n <sub>D</sub> <sup>21</sup> :1,4957
15	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	51	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> :1,5016
16	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	62	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> :1,4980
17	CH <sub>3</sub>	H		OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	52	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> :1,5462
18	CH <sub>3</sub>	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NH-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	S	68	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> :1,5068
19		H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	78	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> :1,4964
20		H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	S	77	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> :1,5148
21		H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	77	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> :1,5027
22	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S		
23	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S		
24	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S		
25	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S		
26	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	S		
27	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S		
28	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S		
29	CH <sub>3</sub>	Br	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S		
30	CH <sub>3</sub>	Br	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S		

Beispiel Nr.	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	Ausbeute (% der Theorie)	Brechungsindex:
31	CH <sub>3</sub>	Br		OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S		
32	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S		
33	CH <sub>3</sub>	Br	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SC <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	S		
34	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	SC <sub>4</sub> H <sub>9-sec.</sub>	S	95	$n_D^{23}:1,5231$
35	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	SC <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	S	95	$n_D^{23}:1,5326$
36	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SC <sub>4</sub> H <sub>9-sec.</sub>	S	82	$n_D^{23}:1,5221$
37	CH <sub>3</sub>	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SC <sub>4</sub> H <sub>9-sec.</sub>	S	61	$n_D^{23}:1,5085$
38	CH <sub>3</sub>	Cl	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	99	$n_D^{27}:1,4892$
39	CH <sub>3</sub>	Cl	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	72	$n_D^{23}:1,5098$
40	CH <sub>3</sub>	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	93	$n_D^{23}:1,4905$
41	CH <sub>3</sub>	Cl	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SC <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	S	94	$n_D^{23}:1,5207$
42	CH <sub>3</sub>	Cl		OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	95	$n_D^{23}:1,5419$
43	CH <sub>3</sub>	Cl	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	94	$n_D^{23}:1,4730$
44	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	89	$n_D^{23}:1,5168$
45	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	76	$n_D^{22}:1,4930$
46	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	91	$n_D^{22}:1,4908$
47	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	92	$n_D^{22}:1,5032$
48	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SC <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	S	93	$n_D^{22}:1,5177$
49	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	91	$n_D^{22}:1,4669$
50	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	H	CH <sub>3</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7-iso</sub>	S	84	$n_D^{22}:1,5018$
51	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	H	CH <sub>3</sub>	SC <sub>4</sub> H <sub>9-sec.</sub>	S	82	$n_D^{22}:1,5292$
52	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	H		OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	92	$n_D^{22}:1,5393$
53	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	H	CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	71	$n_D^{22}:1,5051$
54	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	86	$n_D^{22}:1,5050$
55	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	S	81	$n_D^{22}:1,4892$
56	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	H	C <sub>4</sub> H <sub>9-sec.</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	84	$n_D^{22}:1,4990$
57		H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	69	$n_D^{23}:1,5440$
58	C <sub>3</sub> H <sub>7-iso</sub>	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	65	$n_D^{23}:1,4740$
59		H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	89	$n_D^{23}:1,5290$
60		H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	S	81	$n_D^{23}:1,5260$

Beispiel Nr.	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	Ausbeute (% der Theorie)	Brechungsindex:
61		H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NH-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	O	74	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> :1,5060
62		H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	S	75	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> :1,5490
63		H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NH-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	S	68	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> :1,5390
64		H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	81	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> :1,5400
65		H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	S	89	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> :1,5370
66	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	75	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> :1,5283
67	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	98	n <sub>D</sub> <sup>27</sup> :1,5083
68	H	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	S	64	n <sub>D</sub> <sup>27</sup> :1,4938

Die als Ausgangsmaterialien benötigten 3-tert.-Butyl-5-hydroxy-pyrazole (III) können z.B. wie im folgenden beschrieben hergestellt werden:

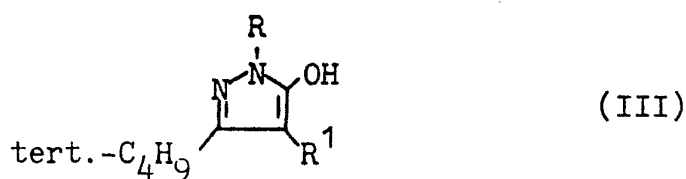


Zu einer Mischung von 34,4 g (0,2 Mol) Pivaloylessigsäure-



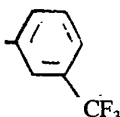
äthylester, 10,8 g (0,2 Mol) Natriummethylat und 100 ml Methanol werden bei 20 °C 9,2 g (0,2 Mol) Methylhydrazin getropft. Nachdem die exotherme Reaktion abgeklungen ist, wird das Reaktionsgemisch 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt, dann eingengt, der Rückstand in 200 ml Wasser aufgenommen und diese Lösung mit konzentrierter Salzsäure bis zu einem pH= 6 angesäuert. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet und aus Isopropanol umkristallisiert. Man erhält 27 g (87% der Theorie) 1-Methyl-3-tert.-butyl-5-hydroxy-pyrazol in Form farbloser Kristalle vom Schmelzpunkt 150 °C.

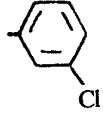
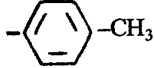
In analoger Weise können die folgenden Verbindungen der Formel

40



synthetisiert werden:

R	R <sup>1</sup>	Ausbeute (% der Theorie)	Schmelzpunkt (°C)
	H	76	111
	Cl	48	
	H	28	81

R	R <sup>1</sup>	Ausbeute (% der Theorie)	Schmelzpunkt ( °C)
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	35	152
CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso		
CH <sub>3</sub>	Br		
CH <sub>3</sub>	Cl	49	140
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡N	H	61	107
	H	36	56
	H	41	163
H	H	71	202