



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 F 9/40
A 01 N 57/20

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



⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

621 129

⑳① Gesuchsnummer: 8112/76

⑳② Anmeldungsdatum: 24.06.1976

⑳③ Priorität(en): 28.06.1975 DE 2528996
26.09.1975 DE 2528996
03.10.1975 DE 2528996

⑳④ Patent erteilt: 15.01.1981

⑳⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.01.1981

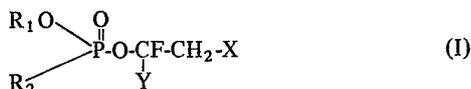
⑳⑦③ Inhaber:
Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)

⑳⑦② Erfinder:
Dieter Arlt, Köln 80 (DE)
Wolfgang Behrenz, Overath-Steinenbrück (DE)
Ingeborg Hammann, Köln (DE)
Bernhard Homeyer, Leverkusen 3 (DE)

⑳⑦④ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑳⑤④ Insektizides, akarizides und nematizides Mittel und Verfahren zu dessen Herstellung.

⑳⑦⑤ Ein insektizides, akarizides und nematizides Mittel, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es eine Verbindung der Formel (I)



worin die Substituenten in Anspruch 1 definiert sind, als mindestens eine aktive Komponente enthält.

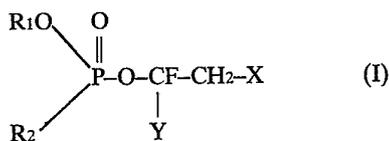
Das insektizide, akarizide und nematizide Mittel wird erhalten, wenn man entweder

(a) Alkylphosphor(phosphon)säureester in einem Einstufenverfahren mit Chlor oder Brom und Vinyl- bzw. Vinylidenfluorid umsetzt oder dass man

(b) Phosphor(phosphon)säure-O-alkylesterhalogenide gleichzeitig mit Chlor oder Brom und Vinyl- bzw. Vinylidenfluorid zur Reaktion bringt und die als Zwischenprodukte erhaltenen 1-Fluor-2-halogen-äthyl-phosphor-(phosphon)säureesterhalogenide entweder mit Alkoholen in Gegenwart von tert. organischen Basen als Säurebindemittel oder mit Epoxiden zur Umsetzung bringt, und dann das erhaltene Reaktionsprodukt der Formel (I) mit Formulierungshilfsmitteln vermischt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Insektizides, akarizides und nematizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Verbindung der Formel (I)



in der

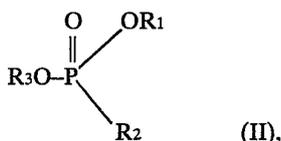
R₁ und R₂ unabhängig voneinander für gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Fluor, Chlor oder Brom substituierte Alkylreste mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen, R₂ darüberhinaus auch einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Fluor, Chlor oder Brom substituierten Alkoxyrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen gegebenenfalls durch Nitro und/oder Halogen substituierten Phenylrest bedeutet,

X ein Chlor- oder Brom- und

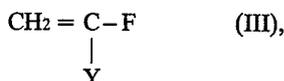
Y ein Wasserstoff- oder Fluoratom ist, als mindestens eine aktive Komponente enthält.

2. Verfahren zur Herstellung des insektiziden, akariziden und nematiziden Mittels gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man entweder

(a) Alkylphosphor(phosphon)säureester der Formel

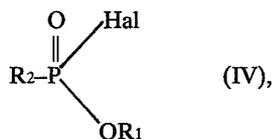


in der R₁ und R₂ in Anspruch 1 definiert sind und R₃ für einen niederen Alkylrest steht, in einem Einstufenverfahren mit Chlor oder Brom und Vinyl- bzw. Vinylidenfluorid der Formel

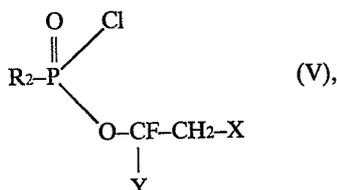


in der Y in Anspruch 1 definiert ist, umgesetzt oder dass man

(b) Phosphor(phosphon)säure-O-alkylesterhalogenide der allgemeinen Formel



in der R₁ und R₂ in Anspruch 1 definiert sind und Hal für ein Halogenatom steht, gleichzeitig mit Chlor oder Brom und Vinyl- bzw. Vinylidenfluorid zur Reaktion bringt und die als Zwischenprodukte erhaltenen 1-Fluor-2-halogen-äthyl-phosphor(phosphon)säureesterhalogenide der allgemeinen Formel



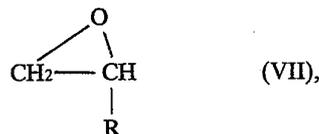
2

worin R₂, X und Y in Anspruch 1 definiert sind, entweder mit Alkoholen der allgemeinen Formel



5

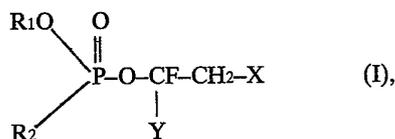
worin R₁ in Anspruch 1 definiert ist, in Gegenwart von tert. organischen Basen als Säurebindemittel oder mit Epoxiden der allgemeinen Formel



10

worin R die gleiche Bedeutung hat wie R₁ aber 2 C-Atome weniger aufweist, zur Umsetzung bringt, und dann das erhaltene Reaktionsprodukt der allgemeinen Formel

20



25

in der R₁, R₂, X und Y in Anspruch 1 definiert sind, mit Formulierungshilfsmitteln vermischt.

30

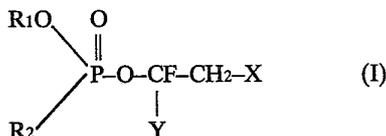
Die vorliegende Erfindung betrifft ein insektizides, akarizides und nematizides Mittel und Verfahren zu dessen Herstellung.

Es ist bereits bekannt, dass Chlor- oder Brom-substituierte Alkylphosphor(phosphon)säureester, z.B. der 0,0-Diäthyl-0-(1,2-dichloräthyl-)phosphorsäureester sich durch eine insektizide Wirksamkeit auszeichnen (vgl. z.B. USA-Patentschriften 2 947 773 und 3 453 348).

Diese Verbindungen weisen jedoch den Nachteil einer sehr hohen Warmblüttoxizität sowie einer geringen Wirkungsdauer auf. Ausserdem sind sie bodeninsektizid unwirksam.

Es wurde nun überraschenderweise ein insektizides, akarizides und nematizides Mittel gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es eine Verbindung der Formel (I)

50



55

in der R₁ und R₂ unabhängig voneinander für gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Fluor, Chlor oder Brom substituierte Alkylreste mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen, R₂ darüberhinaus auch einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Fluor, Chlor oder Brom substituierten Alkoxyrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen gegebenenfalls durch Nitro und/oder Halogen substituierten Phenylrest bedeutet,

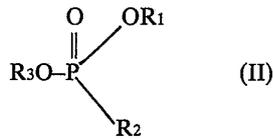
60

X ein Chlor- oder Brom- und Y ein Wasserstoff- oder Fluoratom ist, als mindestens eine aktive Komponente enthält.

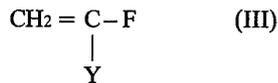
Weiterhin wurde gefunden, dass das insektizide, akarizide

und nematizide Mittel glatt und mit guten Ausbeuten erhalten wird, wenn man entweder

(a) Alkylphosphor(phosphon)säureester der allgemeinen Formel

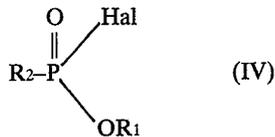


in einem Einstufenverfahren mit Chlor oder Brom und Vinyl- bzw. Vinylidenfluorid der Formel

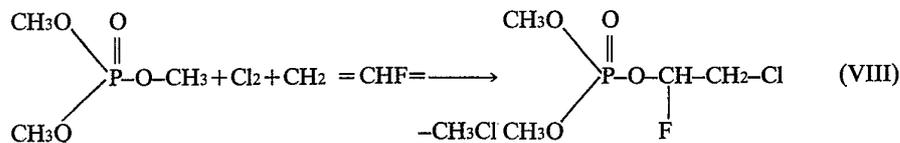


umsetzt oder dass man

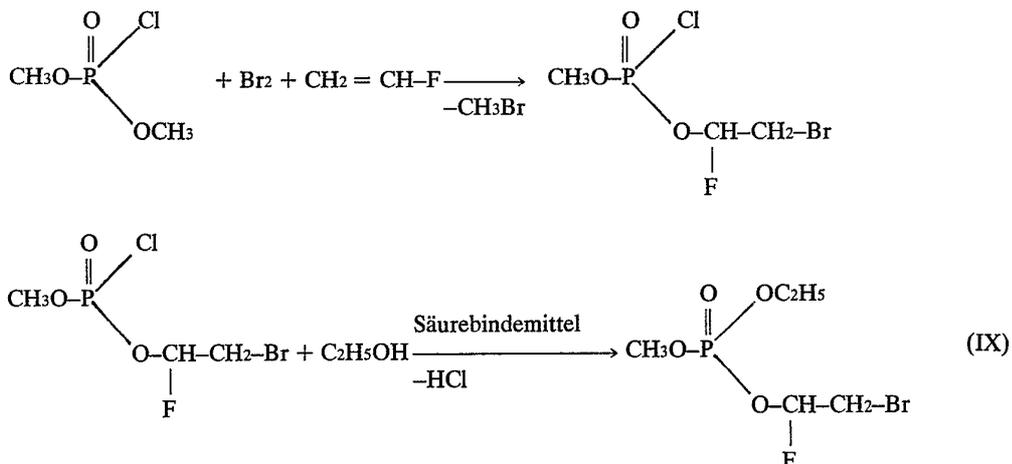
(b) Phosphor(phosphon)säure-0-alkylesterhalogenide der allgemeinen Formel



gleichzeitig mit Chlor oder Brom und Vinyl- bzw. Vinylidenfluorid zur Reaktion bringt und die als Zwischenprodukte erhaltenen 1-Fluor-2-halogen-äthyl-phosphor(phosphon)säure-



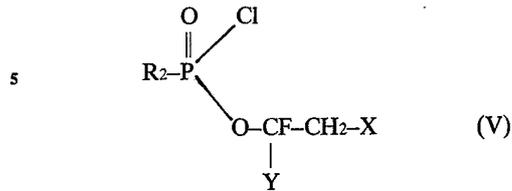
Setzt man beispielsweise gemäss Variante (b) 0,0-Dimethyl-phosphorsäureesterchlorid, Vinylfluorid, Brom und Äthanol um, so verläuft die Reaktion gemäss folgendem Schema:



Sowohl die neuen Fluor-haltigen Phosphor(phosphon)säureester als auch die zu ihrer Herstellung erforderlichen Ausgangsmaterialien sind durch die Formeln (I) bis (VII) eindeutig allgemein definiert.

Vorzugsweise steht in den oben genannten Formeln R₁ jedoch für den Methyl-, Äthyl-, 2-Chlor- bzw. 2-Bromäthyl-, n- oder i-Propyl-, 1-Chlor-isopropyl-, n- oder sec.-Butyl-, 2-Chlor- oder -Brom-1-fluor-äthylrest, R₂ steht vorzugsweise für den Rest -O-R₁, wobei R₁ die

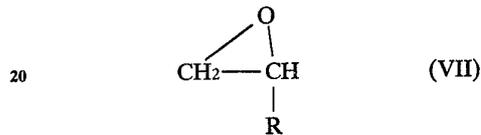
reesterhalogenide der allgemeinen Formel



entweder mit Alkoholen der allgemeinen Formel



15 in Gegenwart von tert. organischen Basen als Säurebindemittel oder mit Epoxiden der allgemeinen Formel



zur Umsetzung bringt, und dann das erhaltene Reaktionsprodukt der Formel (I) mit Formulierungshilfsmitteln vermischt.

In vorgenannten Formeln haben die Symbole R₁, R₂, X und Y die vorstehend angegebene Bedeutung, während R für einen niederen Alkylrest und Hal für ein Halogenatom steht.

Verwendet man beispielsweise gemäss Variante (a) 0,0,0-Trimethylphosphorsäureester, Chlor und Vinylfluorid als Ausgangsmaterialien, so kann der Reaktionsverlauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:

zuletzt angegebenen vorzugsweisen Bedeutungen besitzt oder bedeutet bevorzugt eine Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl- oder 2-Chloräthylgruppe.

Als Beispiele für die neuen Fluor-haltigen Phosphor(phosphon)säureester seien im einzelnen genannt:

0,0-Dimethyl-0-[1-fluor-2-chlor-äthyl]-phosphorsäureester, 0,0-Dimethyl-0-[1-fluor-2-brom-äthyl]-phosphorsäureester, 0,0-Diäthyl-0-[1-fluor-2-chlor-

äthyl-]-phosphorsäureester,
 0,0-Diäthyl-0-[1-fluor-2-brom-
 äthyl-]-phosphorsäureester,
 0,0-Di-[-2-chlor-äthyl-]-0-[-1-fluor-2-chlor-
 äthyl-]-phosphorsäureester,
 0,0-Di-n-propyl-0-[1-fluor-2-chlor-
 äthyl-]-phosphorsäureester,
 0,0-Di-i-propyl-0-[-1-fluor-2-chlor-
 äthyl-]-phosphorsäureester,
 0,0-Di-n-butyl-[-1-fluor-2-chlor-
 äthyl-]-phosphorsäureester,
 0-Methyl-0,0-di[-1-fluor-2-chlor-
 äthyl-]-phosphorsäureester,
 0-Methyl-0-[-2-chlor-äthyl-]-0-[1-fluor-
 2-chlor-äthyl-]-phosphorsäureester,
 0-Äthyl-0-[-2-chlor-äthyl-0-[1-fluor-
 2-chlor-äthyl-]-phosphorsäureester,
 0-Äthyl-0-[1,2-dichlor-äthyl]-0-[1-fluor-
 2-chlor-äthyl-]-phosphorsäureester,
 Methanphosphonsäure-0-methyl-0-
 [1-fluor-2-chlor-äthyl-]ester,
 Methanphosphonsäure-0-äthyl-0-
 (1-fluor-2-chlor-äthyl-)ester,
 Methanphosphonsäure-0-[2-chlor-äthyl-]-0-
 [1-fluor-2-chlor-äthyl-]ester,
 Äthanphosphonsäure-0-äthyl-0-[1-fluor-
 2-chlor-äthyl-]ester,
 Äthanphosphonsäure-0-äthyl-0-[1-fluor-
 2-brom-äthyl-]ester,
 Äthanphosphonsäure-0-[2-chlor-äthyl-] 0-
 [1-fluor-2-chlor-äthyl-]ester,
 Äthanphosphonsäure-0-i-propyl-
 0-[1-fluor-2-chlor-äthyl-]ester,
 2-Chlor-äthanphosphonsäure-0-[2-chlor-
 äthyl-]-0-[1-fluor-2-chlor-äthyl-]ester,
 2-Chlor-äthanphosphonsäure-0-methyl-0-
 [1-fluor-2-chlor-äthyl-]ester,
 2-Chlor-äthanphosphonsäure-0-äthyl-0-
 [1-fluor-2-chlor-äthyl-]ester,
 2-Chlor-äthanphosphonsäure-0-methyl-0-
 [1-fluor-2-brom-äthyl-]ester,
 Propanphosphonsäure-0-methyl-0-
 [1-fluor-2-chlor-äthyl-]ester,
 Propanphosphonsäure-0-methyl-0-
 [1-fluor-2-brom-äthyl-]ester,
 Propanphosphonsäure-0-äthyl-0-[1-fluor-2-chlor-
 äthyl-]ester,
 Propanphosphonsäure-0-n-propyl-0-
 [1-fluor-2-chlor-äthyl-]ester,
 Butanphosphonsäure-0-methyl-0-
 [1-fluor-2-chlor-äthyl-]ester,
 Benzolphosphonsäure-0-methyl-0-
 [1-fluor-2-chlor-äthyl-]ester,
 3-Nitro-benzolphosphonsäure-0-äthyl-
 0-[1-fluor-2-chlor-äthyl-]ester,
 0,0-Dimethyl-0-(1,1-difluor-2-chlor-
 äthyl-)-phosphorsäureester,
 0,0-Dimethyl-0-[1,1-difluor-2-brom-
 äthyl-]-phosphorsäureester,
 0,0-Diäthyl-0-[1,1-difluor-2-chlor-
 äthyl-]-phosphorsäureester,
 0,0-Di-[-2-chlor-äthyl-]-0-[1,1-difluor-
 2-chlor-äthyl-]-phosphorsäureester,
 Methanphosphonsäure-0-methyl-0-[1,1-
 difluor-2-chlor-äthyl-]ester,
 Methanphosphonsäure-0-äthyl-0-[1,1-
 difluor-2-chlor-äthyl-]ester,
 Äthanphosphonsäure-0-äthyl-0-[1,1-
 difluor-2-chlor-äthyl-]ester.

Die Herstellung der neuen 1-Fluor-2-halogen-äthyl-phosphor(phosphon)säureester gemäss Variante (a) erfolgt im allgemeinen durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen von Alkylphosphor(phosphon)säureester (II), Halogen und Fluorolefin (III); jedoch kann zwecks Erzielung besserer Ausbeuten die Verwendung eines Überschusses der Phosphorkomponente von Vorteil sein. Ausserdem ist die Verwendung inerter organischer Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel manchmal zweckmässig. Als solche kommen insbesondere aliphatische oder aromatische, chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Chloroform, Chlorbenzol oder Methylenchlorid und Dichloräthan in Frage.

Man führt die Reaktion im allgemeinen unter Aussenkühlung bei Temperaturen von ca. -20° bis $+40^{\circ}$ sowie unter Normaldruck durch.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt nach üblichen Methoden, insbesondere durch fraktionierte Destillation.

Die neuen Fluor-haltigen Phosphor(phosphon)säureester fallen meist in Form farbloser bis schwach gelb gefärbter, unter vermindertem Druck unzersetzt destillierbarer, wasserunlöslicher Öle an. Sie können durch ihren Siedepunkt bzw. Siedebereich charakterisiert werden.

Wie bereits mehrfach erwähnt zeichnen sich die neuen Produkte durch eine sehr gute insektizide, akarizide und nematizide Wirkung bei im Vergleich zu bekannten Verbindungen analoger Konstitution und gleicher Wirkungsrichtung wesentlich geringerer Warmblüttoxizität aus. Sie finden daher beispielsweise im Pflanzen- und Vorratsschutz sowie auf dem Hygienesektor zur Bekämpfung schädlicher saugender und bissender Insekten, ferner von Milben und Nematoden Verwendung.

Zu den saugenden Insekten gehören im wesentlichen Blattläuse (Aphididae) wie die grüne Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*), die schwarze Bohnen- (*Doralis fabae*), Hafer- (*Rhopalosiphum padi*), Erbsen- (*Macrosiphum pisi*) und Kartoffellaus (*Macrosiphum solanifolii*), ferner die Johannisbeergallen- (*Cryptomyzus korschelti*), mehliges Apfel- (*Sappaphis mali*), mehliges Pflaumen (*Hyalopterus arundinis*) und schwarze Kirschenblattlaus (*Myzus cerasi*), ausserdem Schild- und Schmierläuse (*Coccina*), z. B. die Efeuschild- (*Aspidiotus hederae*) und Napschildlaus (*Lecanium hesperidum*) sowie die Schmierlaus (*Pseudococcus maritimus*); Blasenfüsse (*Thysanoptera*) wie *Hercinothrips femoralis* und Wanzen, beispielsweise die Rüben- (*Piesma quadrata*), Baumwoll- (*Dysdercus intermedius*), Bett- (*Cimex lectularius*), Raub- (*Rhodnius prolixus*) und Chagaswanze (*Triatoma infestans*), ferner Zikaden, wie *Euscelis bilobatus* und *Nephotettix bipunctatus*.

Bei den bissenden Insekten wären vor allem zu nennen Schmetterlingsraupen (Lepidoptera) wie die Kohlschabe (*Plutella maculipennis*), der Schwammspinner (*Lymantria dispar*), Goldafter (*Euproctis chrysorrhoea*) und Ringelspinner (*Malacosoma neustria*), weiterhin die Kohl- (*Mamestra brassicae*) und die Saateule (*Agrotis segetum*), der grosse Kohlweissling (*Pieris brassicae*), kleine Frostspanner (*Cheimatobia brumata*), Eichenwickler (*Tortrix viridana*), der Heer- (*Laphygma frugiperda*) und ägyptische Baumwollwurm (*Prodenia litura*), ferner die Gespinst- (*Hyponomeuta padella*), Mehl- (*Ephestia künniella*) und grosse Wachsmotte (*Galleria mellonella*).

Weiterhin zählen zu den bissenden Insekten Käfer (Coleoptera) z.B. Korn- (*Sitophilus granarius* = *Calandra granaria*), Kartoffel- (*Leptinotarsa decemlineata*), Ampfer- (*Gastrophysa viridula*), Meerrettichblatt- (*Phaedon cochleariae*), Rapsglanz- (*Meligethes aeneus*), Himbeer- (*Byturus tomentosus*), Speisebohnen- (*Bruchidius* = *Acanthoscelides obtectus*), Speck- (*Dermestes frischii*), Khapra- (*Trogoderma granarium*), rotbrauner Reismehl (*Tribolium castaneum*), Mais- (*Calandra* oder *Sitophilus zeamais*), Brot- (*Stegobium*

paniceum), gemeiner Mehl- (*Tenebrio molitor*) und Getreideplattkäfer (*Oryzaephilus surinamensis*), aber auch im Boden lebende Arten z.B. Drahtwürmer (*Agriotes spec.*) und Engerlinge (*Melolontha melolontha*); Schaben wie die Deutsche (*Blattella germanica*), Amerikanische (*Periplaneta americana*), Madeira- (*Leucophaea* oder *Rhyparobia maderae*), Orientale (*Blatta orientalis*), Riesen- (*Blaberus giganteus*) und schwarze Riesenschabe (*Blaberus fuscus*) sowie Henschoutedenia (*flexivitta*); ferner Orthopteren z.B. das Heimchen (*Gryllus domesticus*); Termiten wie die Erdtermiten (*Reticulitermes flavipes*) und Hymenopteren wie Ameisen, beispielsweise die Wiesenameise (*Lasius niger*).

Die Dipteren umfassen im wesentlichen Fliegen wie die Tau- (*Drosophila melanogaster*), Mittelmeerfrucht- (*Ceratitis capitata*), Stuben- (*Musca domestica*), kleine Stuben- (*Fannia canicularis*), Glanz- (*Phormia regina*) und Schmeißfliege (*Calliphora erythrocephala*) sowie den Wadenstecher (*Stomoxys calcitrans*); ferner Mücken, z.B. Stechmücken wie die Gelbfieber- (*Aedes aegypti*), Haus- (*Culex pipiens*) und Malaria- (*Anopheles stephensi*).

Zu den Milben (*Acari*) zählen besonders die Spinnmilben (*Tetranychidae*) wie die Bohnen- (*Tetranychus telarius* = *Tetranychus althaeae* oder *Tetranychus urticae*) und die Obstbaumspinnmilbe (*Paratetranychus pilosus* = *Panonychus ulmi*), Gallmilben, z.B. die Johannisbeergallmilbe (*Eriophyes ribis*) und Tarsonemiden beispielsweise die Triebspitzenmilbe (*Hemitarsonemus latus*) und Cyclamenmilbe (*Tarsonemus pallidus*); schliesslich Zecken wie die Lederzecke (*Ornithodoros moubata*).

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge, besonders Fliegen und Mücken, zeichnen sich die Wirkstoffe im allgemeinen ausserdem durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie eine gute Alkalistabilität auf gekalkten Unterlagen aus.

Die genannten Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten und Granulate. Diese werden 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 in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, Benzol oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chloräthylene oder Methylchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, 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 Halofenkohlenwasserstoffe, z.B. Freon; als feste Trägerstoffe: natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als Emulgier- und/oder schaumzeugende Mittel: nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyäthylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyäthylen-Fettalkohol-Äther, z.B. Alkylaryl-polyglykol-äther, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweisshydrolysate; als Dispergiermittel: z.B. Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose. Die genannten Wirkstoffe können in den Formulierungen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder in den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Emulsionen, Schäume, Suspensionen, Pulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubmittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Verspritzen, Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Verräuchern, Vergasen, Giessen, Beizen oder Inkrustieren.

Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in grösseren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wo es möglich ist, Formulierungen bis zu 95% oder sogar den 100%igen Wirkstoff allein auszubringen.

Beispiel A

Drosophila-Test

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoläther

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

1 cm³ der Wirkstoffzubereitung wird auf eine Filterpapierscheibe mit 7 cm Durchmesser aufpipettiert. Man legt diese nass auf die Öffnung eines Glasgefässes, in dem sich 50 Taufliegen (*Drosophila melanogaster*) befinden und bedeckt sie mit einer Glasplatte.

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

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

Tabelle 1
(Drosophila-Test)

Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 1 Tag
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-\text{P} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \quad \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \quad \quad \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ (bekannt)	0,01	100
	0,001	100
	0,0001	0

Tabelle 1 (Fortsetzung)
(Drosophila-Test)

Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 1 Tag
$\text{Cl-CH}_2\text{-CF}_2\text{-O-P(=O)(OCH}_3\text{)}_2$	0,01	100
	0,001	100
	0,0001	100

Beispiel B

Myzus-Test (Kontakt-Wirkung)

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoläther

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

15 Konzentration.

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.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen, Auswertungszeiten und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle 2 hervor:

Tabelle 2
(pflanzenschädigende Insekten)
Myzus-Test

Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 1 Tag
$\text{P(=O)(OCH}_3\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-CCl}_3$	0,1	50
$\text{P(=O)(OCH}_3\text{)}_2\text{-CH(OH)-CCl}_3$ (bekannt)	0,01	0
$\text{P(=O)(OCH}_3\text{)}_2\text{-O-CF}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$	0,1	100
	0,01	100
$\text{P(=O)(OCH}_3\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$	0,1	100
	0,01	100
$\text{P(=O)(OCH}_3\text{)}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$ F	0,1	100
	0,01	98
$\text{P(=O)(OC}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$ F	0,1	100
	0,01	60

Tabelle 2 (Fortsetzung)
(pflanzenschädigende Insekten)
Myzus-Test

Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 1 Tag
$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{O} \\ // \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{P} \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	0,1	100
	0,01	85
$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{O} \\ // \\ \text{CH}_3-\text{P} \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	0,1	100
	0,01	100

Beispiel C

Doralis-Test (systemische Wirkung)

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoläther

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gew.-Teil 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

25 (*Vicia faba*), die stark von der schwarzen Bohnenlaus (*Doralis fabae*) befallen sind, angegossen, so dass die Wirkstoffzubereitung in den Boden eindringt, ohne die Blätter der Bohnenpflanzen zu benetzen. Der Wirkstoff wird von den Bohnenpflanzen aus dem Boden aufgenommen und gelangt so zu den

30 befallenen Blättern.

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

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

Tabelle 3
(Doralis-Test/syst. Wirkung)

Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 4 Tagen
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{CH}-\text{CCl}_3 \end{array}$	0,1	100
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{CH}-\text{CCl}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ <p>(bekannt)</p>	0,01	0
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl} \\ \\ \text{F} \end{array}$	0,1	100
	0,01	100
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Br} \\ \\ \text{F} \end{array}$	0,1	100
	0,01	95
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_3-\text{P} \\ \quad \\ \text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl} \\ \\ \text{F} \end{array}$	0,1	100
	0,01	100

Tabelle 3 (Fortsetzung)
(Doralis-Test / syst. Wirkung)

Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 4 Tagen
	0,1 0,01	100 100

Beispiel D

Tetranychus-Test (resistent)

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoläther

Zur Herstellung einer zweckmässigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gew.-Teil 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 ungefähr eine Höhe von 10 bis 30 cm haben, tropfnass besprüht. Diese Bohnenpflanzen sind stark mit allen Entwicklungsstadien der gemeinen Spinnmilbe oder 55 Bohnenspinnmilbe (Tetranychus urticae) befallen.

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

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

Tabelle 4
(Tetranychus-Test/resistent)

Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 2 Tagen
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	0,1	60
(bekannt)	0,01	0
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{CH}-\text{CCl}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	0,1	0
(bekannt)		
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{OCH}_3 \\ \parallel \quad / \\ \text{CH}_3-\text{P} \\ \backslash \quad \\ \text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl} \\ \\ \text{F} \end{array}$	0,1	99
	0,01	55

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 Gew.-Teil 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 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 5 hervor:

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

Wirkstoff	Abtötungsgrad in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 5 ppm
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \parallel \quad / \\ \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-\text{P} \\ \quad \backslash \\ \text{Cl} \quad \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	0
(bekannt)	

Tabelle 5 (Fortsetzung)

$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{O} \quad \text{O}-\text{CH}_3 \\ \quad \parallel \quad / \\ \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-\text{P} \\ \backslash \quad \\ \text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$	100
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad / \\ \text{Br}-\text{CH}_2-\text{CHF}-\text{O}-\text{P} \\ \backslash \quad \\ \text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$	100
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad / \\ \text{CH}_3-\text{P} \\ \backslash \quad \\ \text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{F} \end{array}$	100
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \parallel \quad / \\ \text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-\text{P} \\ \quad \backslash \\ \text{F} \quad \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	100
$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{O} \quad \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \parallel \quad / \\ \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-\text{P} \\ \backslash \quad \\ \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	100
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{OCH}_3 \\ \parallel \quad / \\ \text{CH}_3-\text{P} \\ \backslash \quad \\ \text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br} \\ \\ \text{F} \end{array}$	100

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

Wirkstoff	Abtötungsgrad in % bei einer 5 Wirkstoffkonzentration von 10 ppm
	100
	100
	100
	100
	100
	100
	0
	100
	100

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

Wirkstoff	Abtötungsgrad in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 20 ppm
	100
	100
	100
	100

Beispiel G

LT₁₀₀-Test für Dipteren I

Testtiere: Musca domestica

Lösungsmittel: Aceton

2,5 Gew.-Teile 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 so lange offen stehen, bis das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist. Je nach Konzentration der Wirkstofflösung ist die Menge Wirkstoff pro m² Filterpapier verschieden hoch. Anschliessend gibt man etwa 25 Testtiere in die Petrischale und bedeckt sie mit einem Glasdeckel.

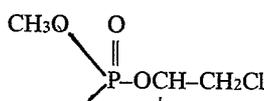
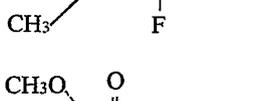
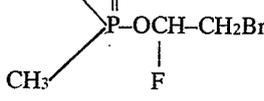
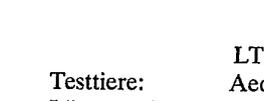
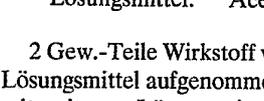
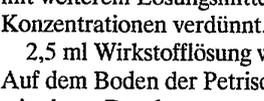
Der Zustand der Testtiere wird laufend kontrolliert. Es wird diejenige Zeit ermittelt, welche für eine 100%ige Abtötung notwendig ist.

Testtiere, Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Zeiten, bei denen eine 100%ige Abtötung vorliegt, gehen aus der nachfolgenden Tabelle 7 hervor:

Tabelle 7
(LT₁₀₀-Test für Dipteren/Musca domestica)

Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration der Lösung in %	LT ₁₀₀ in Minuten (') bzw. Stunden (h)
	0,2	20'
	0,02	40'
	0,002	3 ^h = 0%
	0,2	5'
	0,02	10'
	0,002	30'

Tabelle 7 (Fortsetzung)
(LT₁₀₀-Test für Dipteren/Musca domestica)

Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration der Lösung in %	LT ₁₀₀ in Minuten (') bzw. Stunden (h)
	0,2	15'
	0,02	40'
	0,002	135'
	0,2	5'
	0,02	30'
	0,002	125'

Beispiel H

LT₁₀₀-Test für Dipteren II

Testtiere: Aedes aegypti
Lösungsmittel: Aceton

2 Gew.-Teile 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 so lange offen stehen, bis das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist. Je nach Konzentration der Wirkstofflösung ist die Menge Wirkstoff pro m² Filterpapier verschieden hoch. Anschliessend gibt man etwa 25 Testtiere in die Petrischale und bedeckt sie mit einem Glasdeckel.

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 8 hervor:

Tabelle 8
(LT₁₀₀-Test für Dipteren/Aedes aegypti)

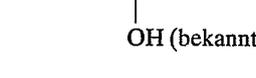
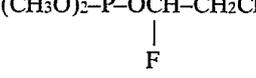
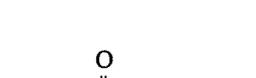
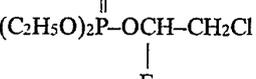
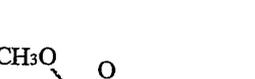
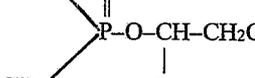
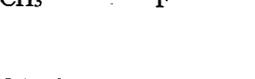
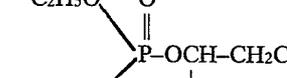
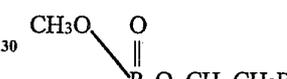
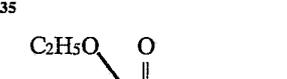
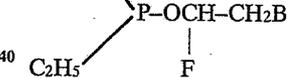
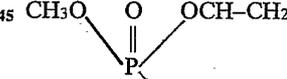
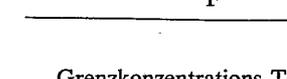
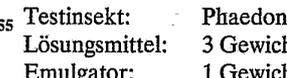
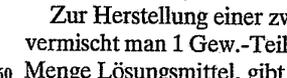
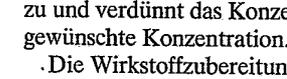
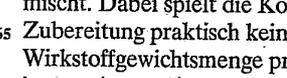
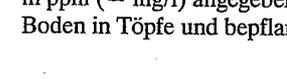
Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration der Lösung in %	LT ₁₀₀ in Minuten (') bzw. Stunden (h)
	0,2	60'
	0,02	90'
	0,002	3 ^h = 0%
	0,2	60'
	0,02	120'
	0,002	180'
	0,2	60'
	0,02	60'
	0,002	3 ^h = 90%

Tabelle 8 (Fortsetzung)
(LT₁₀₀-Test für Dipteren/Aedes aegypti)

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration der Lösung in %	LT ₁₀₀ in Minuten (') bzw. Stunden (h)
	0,2	60'
	0,02	60'
	0,002	60'
	0,0002	60'
	0,00002	120'
	0,2	60'
	0,02	60'
	0,002	120'
	0,2	60'
	0,02	60'
	0,002	180'
	0,2	60'
	0,02	60'
	0,002	180'
	0,2	60'
	0,02	60'
	0,002	180'
	0,2	60'
	0,02	60'
	0,002	180'

Beispiel J

Grenzkonzentrations-Test/Wurzelsystemische Wirkung I

55 Testinsekt: Phaeton cochleariae-Larven
Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoläther

Zur Herstellung einer zweckmässigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gew.-Teil 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 Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (= mg/l) angegeben wird. Man füllt den behandelten Boden in Töpfe und bepflanzt diese mit Kohl (Brassica olera-

cea). Der Wirkstoff kann so von den Pflanzenwurzeln aus dem Boden aufgenommen und in die Blätter transportiert werden.

Für den Nachweis des wurzelsystemischen Effektes werden nach 7 Tagen ausschliesslich die Blätter mit den obengenannten Testtieren besetzt. Nach weiteren 2 Tagen erfolgt die Auswertung durch Zählen oder Schätzen der toten Tiere. Aus den Abtötungszahlen wird die wurzelsystemische Wirkung des Wirkstoffs abgeleitet. Sie ist 100%, wenn alle Testtiere abgetötet sind und 0%, wenn noch genau so viele Testinsekten leben wie bei der unbehandelten Kontrolle.

Wirkstoffe, Aufwandmengen und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle 9 hervor:

Tabelle 9
Wurzelsystemische Wirkung I
(Phaedon cochleariae-Larven)

Wirkstoff	Abtötungsgrad in % bei Wirkstoffkonzentration von 10 ppm
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-\text{P} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \quad \quad \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ (bekannt)	0
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{O}-\text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{F} \end{array}$	100
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{F} \end{array}$	100

Wirkstoff	Abtötungsgrad in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 5 ppm
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{F} \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	100
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{F} \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	100

Tabelle 9 (Fortsetzung)

Wirkstoff	Abtötungsgrad in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 10 ppm
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{F} \\ \text{O}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	100

Beispiel K

Grenzkonzentrations-Test/Wurzelsystemische Wirkung II

Testinsekt:	Phaedon cochleariae-Larven
Lösungsmittel:	3 Gewichtsteile Aceton
Emulgator:	1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoläther

Zur Herstellung einer zweckmässigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gew.-Teil 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 Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (= mg/l) angegeben wird. Man füllt den behandelten Boden in Töpfe und bepflanzt diese mit Kohl (*Brassica oleracea*). Der Wirkstoff kann so von den Pflanzenwurzeln aus dem Boden aufgenommen und in die Blätter transportiert werden.

Für den Nachweis des wurzelsystemischen Effektes werden nach 7 Tagen ausschliesslich die Blätter mit den obengenannten Testtieren besetzt. Nach weiteren 2 Tagen erfolgt die Auswertung durch Zählen oder Schätzen der toten Tiere. Aus den Abtötungszahlen wird die wurzelsystemische Wirkung des Wirkstoffs abgeleitet. Sie ist 100%, wenn alle Testtiere abgetötet sind und 0%, wenn noch genau so viele Testinsekten leben wie bei der unbehandelten Kontrolle.

Wirkstoffe, Aufwandmengen und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle 10 hervor:

Tabelle 10
Wurzelsystemische Wirkung II
(Myzus persicae)

Wirkstoff	Abtötungsgrad in % bei Wirkstoffkonzentration von 5 ppm
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-\text{P} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \quad \quad \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ (bekannt)	0
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{O}-\text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{F} \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	100

Tabelle 10 (Fortsetzung)
Wurzelsystemische Wirkung II
(Myzus persicae)

Wirkstoff	Abtötungsgrad in % bei einer Wirkstoff- konzentration von 5 ppm
	100
	100
	100
	100
Wirkstoff	Abtötungsgrad in % bei einer Wirkstoff- konzentration von 10 ppm
	100

Beispiel L

Grenzkonzentrations-Test/Nematoden

Testnematode:

Lösungsmittel: Gewichtsteile

Emulgator: Gewichtsteil

Zur Herstellung einer zweckmässigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gew.-Teil 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, der mit den Testnematoden stark verseucht ist. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffmenge pro Volumeneinheit 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 Nematodenbefall (Wurzelgallen) untersucht und der Wirkungsgrad des Wirkstoffs in % bestimmt. Der Wirkungsgrad ist 100%, wenn

der Befall vollständig vermieden wird, er ist 0%, wenn der Befall genau so hoch ist wie bei den Kontrollpflanzen in unbehandeltem, aber in gleicher Weise verseuchtem Boden.

Wirkstoffe, Aufwandmengen und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle 11 hervor:

Tabelle 11
Grenzkonzentrationsstest/Nematoden
(Meloidogyne incognita)

Wirkstoff	Abtötungsgrad in % bei Wirkstoffkonzentration von 20 ppm
	0
(bekannt)	
	100
	100
Herstellungsbeispiele	
Beispiel 1	

In 250 g 0,0,0-Trimethylphosphorsäureester werden unter Rühren und Aussenkühlung bei -20°C gleichzeitig 35 g Chlor und 70 g Vinylfluorid eingeleitet. Nach beendeter Reaktion wird durch Erwärmen der Mischung auf 50°C das entstandene Methylchlorid und noch gelöstes Vinylfluorid entfernt und der Ansatz fraktioniert destilliert. Man erhält 99 g (97% der Theorie) 0,0-Dimethyl-0-[1-fluor-2-chlor-äthyl]-phosphorsäureester vom Siedebereich 76 bis 77°C/0,4 Torr.

Beispiel 2

In 212 g 0,0-Dimethyl-phosphorsäureesterchlorid werden bei ca. 0°C unter Rühren und Aussenkühlung gleichzeitig 70 g Vinylfluorid eingeleitet und 117 g Brom zugetropft. Danach wird das Reaktionsgemisch entgast und anschliessend fraktioniert destilliert. Man erhält 120 g (65% der Theorie) 0-Methyl-0-[1-fluor-2-brom-äthyl]-phosphorsäureester-monochlorid der Formel Cl-PO(OCH3)(OCHF-CH2Br) vom Siedebereich 80° bis 83°C/0,2 Torr neben 14 g 0,0-Di-[1-fluor-2-bromäthyl]-phosphorsäureestermonochlorid der Formel Cl-PO(OCHF-CH2Br)2 vom Siedebereich 100° bis 105°C/0,15 Torr. Diese Esterchloride können in an sich bekannter Weise z.B. gemäss USA-Patentschrift 2 610 978 oder Houben-Weyl:

«Methoden der organischen Chemie», Bd. XII/2 mit Alkoholen oder Epoxiden zu den erfindungsgemässen Estern (I) umgesetzt werden.

In analoger Weise wie in den Beispielen 1 bzw. 2 beschrieben können auch die folgenden Verbindungen erhalten werden:

Lfd. Nr.	Konstitution	Physikalische Eigenschaften (Siedebereich)
3	$\text{ClCH}_2\text{-CHF-OPO(OCH}_3)_2$	76–77°C/0,4 Torr
4	$\text{BrCH}_2\text{-CHF-OPO(OCH}_3)_2$	78°C/0,08 Torr
5	$\text{ClCH}_2\text{-CHF-OPO(OC}_2\text{H}_5)_2$	78–80°C/0,1 Torr
6	$\text{BrCH}_2\text{-CHF-OPO(OC}_2\text{H}_5)_2$	75–77°C/0,1 Torr
7	$(\text{ClCH}_2\text{-CHF-O})_2\text{PO(OCH}_3)$	108–112°C/0,15 Torr
8	$\text{CH}_3\text{-PO(OCH}_3)(\text{OCHF-CH}_2\text{Cl})$	110°C/11 Torr
9	$\text{CH}_3\text{-PO(OCH}_3)(\text{OCHF-CH}_2\text{Br})$	90–93°C/0,1 Torr
10	$\text{C}_2\text{H}_5\text{PO(OC}_2\text{H}_5)(\text{OCHF-CH}_2\text{Cl})$	58°C/0,2 Torr
11	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-PO(OC}_2\text{H}_5)(\text{OCHF-CH}_2\text{Br})$	80–85°C/0,5 Torr
12	$\text{CH}_3\text{O-PO(OCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl)(OCHF-CH}_2\text{Cl)}$	108–112°C/0,4 Torr
13	$(\text{ClCH}_2\text{-CHF-O})_2\text{PO(OCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl)}$	146°C/0,4 Torr
14	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{PO(O-}n\text{C}_3\text{H}_7)(\text{OCHF-CH}_2\text{Cl)}$	70–72°C/0,2 Torr
15	$\text{ClCH}_2\text{-CF}_2\text{-O-PO(OCH}_3)_2$	100–102°C/11 Torr
16	$\text{CH}_3\text{-PO(OCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl)(OCHF-CH}_2\text{Cl)}$	95–100°C/0,2 Torr