

Synthese und Studium der insektiziden und akariziden Eigenschaften von ungesättigten Estern der *O,O*-Dialkyldithiophosphorsäuren

V. SUTORIS

*Institut für organische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der Komenský-Universität, Bratislava 1*

Eingegangen am 20. August 1968

In revidierter Form am 6. Februar 1969

Durch Addition von *O,O*-Dialkyldithiophosphorsäuren an Divinylacetylen und 3-Methyl-1-penten-4-in-3-ol wurden ungesättigte Ester hergestellt. Deren Struktur wurde durch Ultrarotspektren bestätigt. Die biologische Testung stellte unter Beweis, daß deren Wirkung vor allem durch das Vorhandensein der *O,O*-Dialkyldithiophosphato-Gruppe im Molekül bedingt ist.

Unsaturated esters resulting from the addition of *O,O*-dialkyldithiophosphoric acids to divinylacetylene and 3-methylpent-1-ene-4-yne-3-ol were prepared. Their structure was evidenced by interpretation of infrared spectra. The biological effect is subject to the presence of *O,O*-dialkyldithiophosphoric group in the molecule.

Im Rahmen eines systematischen Suchens nach neuen wirksamen pestiziden Verbindungen haben wir ungesättigte Ester der *O,O*-Dialkyldithiophosphorsäuren hergestellt. Die vorliegende Arbeit stellt die Fortsetzung jener Forschungsarbeiten dar, die wir bisher auf diesem Gebiet geleistet haben [1–4]. Ungesättigte Ester der *O,O*-Dialkyldithiophosphorsäuren, die aus der Literatur als Insektizide bekannt sind, zeichnen sich in der Mehrheit der Fälle durch eine sehr geringe Toxizität gegen Warmblüter aus [5, 6]. Ein weiterer Beweggrund für diese Arbeit war die Perspektive einer leichten Zugänglichkeit der Ausgangsverbindungen. Die in den Tabellen 1–3 angeführten Verbindungen wurden durch Addition der *O,O*-Dialkyldithiophosphorsäuren an Divinylacetylen und 3-Methyl-1-penten-4-in-3-ol, oder durch Einwirkung des Natriumsalzes der *O,O*-Dialkyldithiophosphorsäuren auf 3-Chlor-3-methyl-1-penten-4-in-3-ol hergestellt. Die angeführten Reaktionen verlaufen mit einer hohen Ausbeute und die einzelnen Derivate weisen auch ohne Umdestillieren eine ausreichende Reinheit auf. Durch Vakuumdestillation unter fortschreitender Temperaturerhöhung bei einem Druck von 1 Torr begannen sich die Produkte dunkel zu färben, bei gleichzeitiger Viskositätserhöhung, bis schließlich die Zersetzung eintrat.

Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen, d. i. Divinylacetylen und 3-Methyl-1-penten-4-in-3-ol wurden uns vom Nationalunternehmen Duslo, Šafa geliefert. Die benutzten *O,O*-Dialkyldithiophosphorsäuren wiesen eine 95–98%ige Reinheit auf.

Die Ultrarotspektren der synthetisierten Stoffe wurden auf einem Doppelstrahl-Prismenspektrophotometer UR-20 Zeiss in Nujol und CHCl_3 gemessen. Dieses Gerät wurde gegen eine Polystyrolfolie geeicht.

Die analytischen und physikalischen Daten über die synthetisierten Verbindungen werden in den Tabellen 1 und 2 angeführt.

3-[S-(O,O-Dialkyldithiophosphato)]-1,3,5-hexatrien (I—VIII)

(Alkyl: Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Oktyl-, Phenyl-, Cyclohexyl-)

Ein Gemisch von 0,2 Mol O,O-Dialkyldithiophosphorsäure und 0,2 Mol Divinylacetylen wurde 6 Stdn. unterm Rückflußkühler am Wasserbad bei 50–60°C erhitzt. Zum Reaktionsgemisch wurden 100 ml Benzol zugesetzt und die Lösung wurde 3mal mit 30 ml wäßrigem 10%igen Na_2CO_3 und 1mal mit 30 ml Wasser durchgeschüttelt. Der nach dem Abdestillieren des Benzols und des Divinylacetylens im Vakuum erhaltene flüssige Rückstand stellte die einzelnen Derivate in ausreichender Reinheit dar. Eine Temperaturerhöhung auf 80°C/1 Torr hatte ein Nachdunkeln und ein Dickflüssigwerden des Produktes zur Folge, bis schließlich die Zersetzung eintrat.

Tabelle 1

Synthetisierte 3-[S-(O,O-Dialkyldithiophosphato)]-1,3,5-hexatriene (I—VIII) und 1,3-Bis[S-(O,O-dialkyldithiophosphato)]-3,4-hexadiene (IX—XI)

Nr.	Alkyl	Summenformel	M	Berechnet/gefunden		Ausbeute %	n_D^{20}
				% P	% S		
I	Methyl	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{S}_2\text{O}_2\text{P}$	236,3	12,70 12,97	21,17 27,36	92	1,5670
II	Äthyl	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{S}_2\text{O}_2\text{P}$	264,3	11,69 11,92	24,28 24,50	89	1,5454
III	Propyl	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{S}_2\text{O}_2\text{P}$	292,4	10,60 10,60	21,96 21,92	94	1,5349
IV	Isopropyl	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{S}_2\text{O}_2\text{P}$	292,4	10,60 10,78	21,96 22,18	92	1,5283
V	Butyl	$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{S}_2\text{O}_2\text{P}$	320,4	9,67 9,87	20,03 20,20	89	1,5203
VI	Oktyl	$\text{C}_{22}\text{H}_{41}\text{S}_2\text{O}_2\text{P}$	432,6	7,15 7,31	14,80 14,90	90	1,5000
VII	Phenyl	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{S}_2\text{O}_2\text{P}$	360,4	8,60 8,46	17,81 17,62	94	1,6090
VIII	Cyclohexyl	$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{S}_2\text{O}_2\text{P}_2$	372,5	8,32 8,13	17,23 17,05	92	1,5525
IX	Methyl	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{S}_4\text{O}_4\text{P}_2$	393,4	15,76 15,90	32,63 32,45	93	1,5724
X	Äthyl	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{S}_4\text{P}_2$	450,5	13,74 13,45	28,45 28,30	96	1,5494
XI	Cyclohexyl	$\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{S}_4\text{O}_4\text{P}_2$	666,9	9,28 9,07	19,22 19,36	83	1,5560

Beim 3-[*S*-(*O,O*-Dipropyldithiophosphato)]-1,3,5-hexatrien wurden folgende Lagen der Absorptionsbanden der einzelnen Gruppen festgestellt:

=CH—	990 cm ⁻¹ , 920 cm ⁻¹ , 850 cm ⁻¹ , 758 cm ⁻¹ ,
P=S	670 cm ⁻¹ ,
P—O—C	1058 cm ⁻¹ ,
=CH ₂	2940 cm ⁻¹ , 2855 cm ⁻¹ , 1468 cm ⁻¹ ,
—CH ₃	2970 cm ⁻¹ , 2890 cm ⁻¹ , 1390 cm ⁻¹ .

1,3-Bis[*S*-(*O,O*-dialkyldithiophosphato)]-2,4-hexadien (IX—XI)

(Alkyl: Methyl-, Äthyl-, Cyclohexyl-)

Ein Gemisch von 0,2 Mol Divinylacetylen und 0,4 Mol *O,O*-Dialkyldithiophosphorsäure wurde 8 Stdn. unterm Rückflußkühler bei einer Temperatur von 60—65°C erhitzt. Die Isolierung der Produkte wurde in gleicher Weise bewerkstelligt wie bei den Verbindungen I—VIII.

Beim 1,3-Bis[*S*-(*O,O*-diäthylthiophosphato)]-2,4-hexadien wurden folgende Lagen der Absorptionsbanden der einzelnen Gruppen festgestellt:

—CH ₃	1390 cm ⁻¹ , 1445 cm ⁻¹ , 2983 cm ⁻¹ , 2905 cm ⁻¹ ,
=CH ₂	1482 cm ⁻¹ , 2870 cm ⁻¹ ,
—CH=CH—	965 cm ⁻¹ (<i>trans</i> -Dien),
P—O—C	1020 cm ⁻¹ ,
P—O—C ₂ H ₅	1160 cm ⁻¹ ,
P=S	655 cm ⁻¹ .

1-[*S*-(*O,O*-Dialkyldithiophosphato)]-3-methyl-1,4-pentadien-3-ol (XII—XVIII)

(Alkyl: Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Oktyl-, Cyclohexyl-)

Die Ausgangsverbindungen *O,O*-Dialkyldithiophosphorsäure und 3-Methyl-1-penten-4-in-3-ol wurden in einem äquimolaren Verhältnis unterm Rückflußkühler am Wasserbad 4—5 Stdn. bei 80—90°C erhitzt. Die übrige Methodik war die gleiche wie bei der Herstellung des 3-[*S*-(*O,O*-Dialkyldithiophosphato)]-1,3,5-hexatriens.

3-[*S*-(*O,O*-Dialkyldithiophosphato)]-3-methyl-1-penten-4-in (XIX—XXV)

(Alkyl: Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Phenyl-, Cyclohexyl-)

Aus 0,1 Mol des Natriumsalzes der *O,O*-Dialkyldithiophosphorsäure haben wir 30 bis 40%ige wäßrige Lösungen hergestellt. Nach einem Erhitzen auf 50—55°C und unter Rühren haben wir in einer Zeitspanne von 1 Std. 0,1 Mol 3-Chlor-3-methyl-1-penten-4-in zugesetzt. Bei dieser Temperatur haben wir das Reaktionsgemisch noch 3 Stdn. rühren gelassen. Nach dem Abkühlen haben wir 3mal mit je 80 ml Benzol extrahiert, der dann 3mal mit Wasser durchgewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet wurde. Nach dem Abdestillieren des Benzols im Vakuum stellt der Rückstand die einzelnen Derivate in hinreichender Reinheit dar. Durch Vakuumdestillation bei 1 Torr und durch allmähliche Erhöhung der Temperatur oberhalb 100°C begannen sich die hergestellten Derivate zu zersetzen.

Tabelle 2

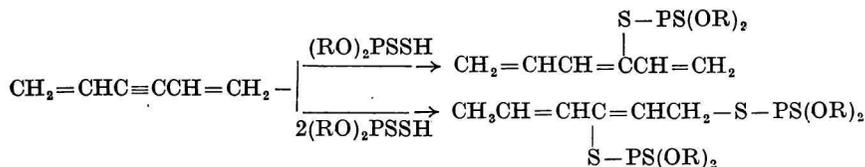
Synthetisierte 1-[*S*-(*O,O*-Dialkyldithiophosphato)]-3-methyl-1,4-pentadien-3-ole (XIII—XVIII) und 3-[*S*-(*O,O*-Dialkyldithiophosphato)]-3-methyl-1-penten-4-ine (XIX—XXV)

Nr.	Alkyl	Summenformel	M	Berechnet/gefunden		Ausbeute %	n_D^{20}
				% P	% S		
XIII	Methyl	C ₉ H ₁₈ O ₃ S ₂ P	254,2	12,19 12,40	25,24 25,42	73	1,5685
XIII	Äthyl	C ₁₀ H ₁₉ O ₃ S ₂ P	282,2	10,98 10,85	22,72 23,00	46	1,5460
XIV	Propyl	C ₁₂ H ₂₃ O ₃ S ₂ P	310,5	9,99 9,70	20,68 20,92	56	1,5271
XV	Isopropyl	C ₁₂ H ₂₃ O ₃ S ₂ P	310,5	9,99 9,82	20,68 20,86	45	1,5274
XVI	Butyl	C ₁₄ H ₂₇ O ₃ S ₂ P	338,5	9,13 9,40	18,99 20,12	53	1,5278
XVII	Oktyl	C ₂₂ H ₄₃ O ₃ S ₂ P	450,7	6,88 6,77	14,21 13,99	70	1,4912
XVIII	Cyclohexyl	C ₁₈ H ₃₁ O ₃ S ₂ P	390,5	7,92 7,80	16,39 16,62	64	1,5502
XIX	Methyl	C ₉ H ₁₃ O ₂ S ₂ P	236,3	13,12 12,98	27,13 26,96	88	1,5684
XX	Äthyl	C ₁₀ H ₁₇ O ₂ S ₂ P	264,3	11,73 12,02	24,25 24,52	92	1,5460
XXI	Propyl	C ₁₂ H ₂₁ O ₂ S ₂ P	292,4	10,60 10,48	21,95 21,72	82	1,5260
XXII	Isopropyl	C ₁₂ H ₂₁ O ₂ S ₂ P	292,4	10,60 10,53	21,95 21,78	76	1,5232
XXIII	Butyl	C ₁₄ H ₂₅ O ₂ S ₂ P	320,4	9,67 9,57	20,03 19,76	79	1,5181
XXIV	Phenyl	C ₁₈ H ₁₇ O ₂ S ₂ P	360,4	8,60 8,41	17,77 17,49	81	1,5540
XXV	Cyclohexyl	C ₁₈ H ₂₉ O ₂ S ₂ P	372,5	8,32 8,45	17,23 17,40	76	1,5474

Diskussion

Die Addition der *O,O*-Dialkyldithiophosphorsäuren wurde durch bekannte Methoden bewerkstelligt, die bei verschiedenen Verbindungstypen herangezogen wurden [7—11]. Eine hinreichende Reinheit wurde durch Abtrennung der nichtreagierten Säure als Natriumsalz auf Grund dessen guter Löslichkeit erzielt, und durch Beseitigung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs, Alkohols oder des Chlorids durch Vakuumdestillation.

Die Addition der *O,O*-Dialkyldithiophosphorsäuren an Divinylacetylen im molaren Verhältnis verlief an der Dreifachbindung, was auch durch Ultrarotspektrophotometrie bestätigt wurde. Durch Addition von zwei Molekülen *O,O*-Dialkyldithiophosphorsäure an ein Molekül Divinylacetylen wurden 1,3-Bis[*S*-(*O,O*-dialkyldithiophosphato)]-2,4-hexadiene isoliert. Nach der Addition des ersten Moleküls der Säure in die Stellung 3,4 setzen wir voraus, daß das zweite Molekül in die Stellung 1,6 addiert wird:



Die Addition in Stellung 3,4 und zugleich auch in Stellung 1,2 ist unwahrscheinlich, vor allem infolge sterischer Hinderung auch in jenem Fall, wenn eine *trans*-Addition in Betracht gezogen würde.

Tabelle 3

Ergebnisse des Auslesetestes auf insektizide und akarizide Wirkung
Durchschnittlicher %-Satz toter Individuen

Verbindung	Konzentration des Wirkstoffs*	<i>Musca domestica</i>		<i>T. urticae</i> Weibchen
		top. Methode		
		1. Test	2. Test	
Standard Malation (auf <i>Musca domestica</i>)	0,01	—	—	100
	0,05	100	96	—
Standard Akarition (auf <i>Tetranychus urticae</i>)	0,1	—	—	100
	0,5	100	100	—
I	0,01	—	—	0
	0,05	3	3	—
	0,1	—	—	9
	0,5	100	96	—
	0,01	—	—	0
II	0,05	0	3	—
	0,1	—	—	10
	0,5	87	100	—
	0,01	—	—	0
III	0,05	0	0	—
	0,1	—	—	10
	0,5	20	43	—
	0,01	—	—	0
IV	0,05	3	—	—
	0,1	—	—	10
	0,5	47	73	—
V	0,01	—	—	0
	0,05	3	0	—
	0,1	—	—	0
	0,5	17	10	—
VI	0,01	—	—	3,5
	0,05	0	0	—
	0,1	—	—	100
	0,5	0	0	—
VII	0,01	—	—	1,5
	0,05	0	—	—
	0,1	—	—	0
	0,5	50	0	—

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Verbindung	Konzentra- tion des Wirkstoffs*	<i>Musca domestica</i>		<i>T. urticae</i> Weibchen
		top. Methode		
		1. Test	2. Test	
VIII	0,01	—	—	0
	0,05	3	—	—
	0,1	—	—	5
	0,5	0	—	—
IX	0,01	—	—	0
	0,05	0	—	—
	0,1	—	—	0
	0,5	67	76	—
X	0,01	—	—	3
	0,05	7	7	—
	0,1	—	—	12
	0,5	100	96	—
XI	0,01	—	—	1,5
	0,05	10	—	—
	0,1	—	—	5
	0,5	10	0	—
XIX	0,01	—	—	0
	0,05	20	87	—
	0,1	—	—	50
	0,5	100	100	—
XX	0,01	—	—	6
	0,05	40	76	—
	0,1	—	—	3,5
	0,5	100	100	—

* Konzentration des Wirkstoffs auf *Musca domestica* 0,05 und 0,5%. Konzentration des Wirkstoffs auf *T. urticae* 0,01 und 0,1%.

Ebenso wurde auch die Addition 5,6 nicht beobachtet. Die gemessenen Ultrarotspektren beim 1,3-Bis[*S*-(*O,O*-diäthylthiophosphato)]-2,4-hexadien enthalten keinen Wert für =CH₂, wie dies der Fall sein müßte bei der Addition durch den Mechanismus 1,2 in den Stellungen 3,4, 1,2 und 5,6. Bei der Addition in die Stellung 1,6 verbleiben jedoch zwei theoretische Möglichkeiten, u. zw. die Addition in die Stellung 1 oder 6. Dies bedeutet die Entstehung außer dem 1,3 auch des 1,4-Bis[*S*-(*O,O*-dialkylthiophosphato)]-2,4-hexadiens. Wir nehmen an, daß das vorübergehend entstehende Kation dann besser stabilisiert ist, wenn es zu einer Addition des Protons in die Stellung 6 kommt, u. zw. insbesondere durch die Einwirkung des freien Atompaars am Schwefel. Wenn es zu einer Addition des Protons in die Stellung 1 kommen würde, kann sich keine derartige Stabilisation einstellen, denn das in dieser Weise entstehende Kation wird durch zwei Einfachbindungen getrennt.

Die biologische Bewertung wurde bei jenen Verbindungen ausgeführt, die in Tabelle 3 verzeichnet sind. Die insektizide Wirkung wurde auf *Musca domestica* — durch die Methode der „topical application“, die akarizide Wirkung auf Weibchen von *Tetranychus urticae* — durch die Methode des vertikalen Toximeters, ferner die systemische Wirkung durch die Gießmethode unter Benutzung der Wucherblume *Chrysanthemum indicum* auf *Macrosiphoniella sanbornii*, die Kontaktwirkung durch die Tauchmethode auf *Aphis fabae* scop. bestimmt.

Tabelle 4

Ergebnisse der präzisierenden Teste auf *Musca domestica*

Verbindung	Konzentration des Wirkstoffs	1. Test	2. Test	3. Test	
Standard Malation	0,0064	35	7	75	
	0,0093	50	7	40	
	0,013	60	32	75	
	0,019	77	80	85	
	0,028	85	82	97	
	I	0,040	97	97	100
		0,048		2	0
		0,069		7	30
		0,1		17	57
		0,14		67	40
		0,20		87	47
		0,29		97	87
		0,42		—	92
	II	0,028	—		0
0,048		—		37	
0,069		—		17	
0,1		27		82	
0,144		27		25	
0,20		47		62	
0,29		80		—	
X	0,048	2		15	
	0,069	2		10	
	0,1	2		25	
	0,14	12		15	
	0,20	32		30	
	0,29	47		—	
	0,35	80		—	
XIX	0,033	32		87	
	0,048	60		72	
	0,057	82		97	
	0,069	97		92	
	0,083	87		100	
	0,12	97		100	
XX	0,0077	0	—	—	
	0,0093	0	—	—	
	0,013	12	0	—	
	0,023	30	22	—	
	0,033	50	45	—	
	0,048	82	60	—	
	0,069	97	75	—	
	0,1	97	97	—	

Außer der „topical application“ werden die Stoffe als wäßrige Emulsionen in für Ausleseteste benutzten Konzentrationen appliziert und mit den Standards verglichen. Eine genauere Gegenüberstellung in präzisierenden Testen wurde mit den ausgewählten Verbindungen nach vorhergehenden Auslesetesten durchgeführt. Die Ergebnisse werden in den Tabellen 4 und 5 als präzisierende Teste auf *Musca domestica*, und in Tabelle 6 angeführt, wo die Resultate des Versuchs der Kontaktwirkung auf Blattläuse angegeben werden.

Tabelle 5

Werte LD₅₀ in mg/Fliege

Verbindung	1. Test	2. Test	3. Test
Standard Malation	0,0740	0,1249	0,0803
I	—	1,010	0,899
II	1,584	—	1,464
X	2,173	—	2,921
XIX	—	0,318	0,347
XX	0,244	0,298	—

Unter den getesteten Verbindungen erzielte keine in der Serie der durchgeführten Teste die Wirkung des entsprechenden Standards, darüber hinaus gelangte keine der Verbindungen durch ihre Wirkung soweit in die Nähe des Standards, daß eine weitere Untersuchung von Interesse gewesen wäre. Relativ wirksamere Stoffe, die auch in präzisierenden Testen untersucht wurden, stellten unter Beweis, daß die insektizide Wirkung vor allem durch das Vorhandensein der *O,O*-Dialkyldithiophosphato-Gruppe determiniert wird, wobei die niedrigsten Alkyle am wirksamsten sind.

Tabelle 6

Ergebnisse des Versuchs mit Kontaktwirkung auf Blattläuse

Verbindung	Konzentration des Wirkstoffs	% toter Blattläuse i. d. Zeit von				
		1 Std.	2 Stdn.	4 Stdn.	6 Stdn.	24 Stdn.
Standard Fosfotion	0,1	91	100	100	100	100
	0,01	61	94	97	100	100
I	0,1	70	85	100	100	100
	0,01	9	15	24	24	58
II	0,1	24	76	94	100	100
	0,01	3	9	15	15	15
X	0,1	55	64	91	100	100
	0,01	6	9	15	15	45
XIX	0,1	85	100	100	100	100
	0,01	9	24	39	55	67
XX	0,1	30	45	58	94	100
	0,01	3	6	9	9	24

Herrn Dipl.-Chem. A. Perjéssy gebührt mein Dank für die Ausfertigung der Ultrarotspektren, und Dipl.-Ing. E. Greiplová für die Durchführung der Analysen. Besonderer Dank sei dem Kollektiv der Entomologischen Abteilung des Forschungsinstituts für agrochemische Technologie für die Ausführung der biologischen Teste ausgesprochen.

Literatur

1. Sutoris V., *Chem. Zvesti* **17**, 307 (1963).
2. Furdík M., Sutoris V., *Chem. Zvesti* **19**, 389 (1965).
3. Furdík M., Sutoris V., *Acta Facult. Rer. Natur. Univ. Comenianae (Chimia)*, Tom. **IX**, Fasc. XI, 15, 1965.
4. Sutoris V., *Chem. Zvesti* **19**, 370 (1965).
5. Zemlinskij N. I., Klimovskaja L. K., Galibej V. I., Drač B. S., Muravev I. V., Turkevič V. V., *Ž. Obšč. Chim.* **32**, 4066 (1962).
6. Kabačnik M. I., Mastrjukova T. A., Šostakovskij M. F., Priležajeva E. N., Pajkin D. M., Šabanova M. P., Gamper I. M., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **109**, 777 (1956).
7. Vladimirova I. L., Melnikov N. N., *Ž. Obšč. Chim.* **26**, 2569 (1956).
8. Gar K. A., Melnikov N. N., Fadejev J. N., Švecova-Šilovskaja K. D., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **94**, 241 (1954).
9. Mastrjukova T. A., Priležajeva E. N., Uvareva N. I., Šostakovskij M. F., Kabačnik M. I., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Chim. Nauk* **1956**, 443.
10. Cassaday J. I., *U. S. Patent* 2 578 658 (1951).
11. Melnikov N. N., Švecova-Šilovskaja K. D., *Ž. Obšč. Chim.* **23**, 1357 (1953).

Übersetzt von K. Ulrich