

Synthese und biologische Eigenschaften der *O*-(2,4,5-Trichlor-6-nitrophenyl)organophosphorsäure-Ester

V. KONEČNÝ, T. SIROTA, Š. TRUCHLIK und J. DEMEČKO

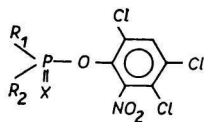
Forschungsinstitut für agrochemische Technologie, Bratislava 10

Eingegangen am 6. Juni 1969

Eine Reihe von Estern der *O*-(2,4,5-Trichlor-6-nitrophenyl)organophosphorsäuren wurde synthetisiert und auf eine insektizide, akarizide, akarizid-ovizide, fungizide und herbizide Wirksamkeit überprüft. Dabei konnte festgestellt werden, daß von 14 synthetisierten Verbindungen das *O*-(2,4,5-Trichlor-6-nitrophenyl)-bis(*N,N*-dimethylamido)phosphat biologisch am wirksamsten war.

A series of esters of *O*-(2,4,5-trichloro-6-nitrophenyl)organophosphoric acids was synthesized and the insecticidal, acaricidal, acaricido-ovicidal, fungicidal and herbicidal effects thereof were investigated. Of 14 synthesized substances the most biological effective was found to be *O*-(2,4,5-trichloro-6-nitrophenyl)-bis(*N,N*-dimethylamido)phosphate.

Ausgehend von der Tatsache, daß viele durch Halogene und Nitrogruppen substituierte Arylderivate von Organophosphorsäuren pestizid wirksam sind (*O,O*-Diäthyl-*O*-(2,4,5-trichlorphenyl)thionophosphat — *UC 13-Nemacide*, *O,O*-Dimethyl-*O*-(2,4,5-trichlorphenyl)thionophosphat — *Ronnel*, *O*-Methyl-*O*-(2-chlor-4-*tert.* butylphenyl)-*N*-methylamidothionophosphat — *Dowco 109*, *O*-Methyl-*O*-(2-chlor-4-*tert.* butylphenyl)-*N*-methylamidophosphat — *Ruelene*, *O,O*-Dimethyl-*O*-(3-chlor-4-nitrophenyl)thionophosphat — *Chlorthion*, *O,O*-Dimethyl-*O*-(2-chlor-4-nitrophenyl)thionophosphat — *Dicaptan* und weitere [1]), sowie auch ausgehend von dem Umstand einer relativen Zugänglichkeit des 2,4,5-Trichlor-6-nitrophenols [2] haben wir eine Reihe von Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel hergestellt und auf deren pestizide Wirksamkeit überprüft:



wo R_1 Halogen, Alkyl-, Alkoxy-, Amido- oder eine substituierte Amidogruppe, R_2 ebenso wie R_1 , oder eine andere der erwähnten Gruppen, X Sauerstoff oder Schwefel bedeuten kann.

Experimenteller Teil

Einige analytische und physikalische Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen werden in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1
Übersicht der synthetisierten Organophosphorverbindungen

Nr.	Verbindung	Summenformel	M	Berechnet/gefunden			Ausbeute [%]	Fp. °C (Kofler)
				% P	% Cl	% N (NO ₂)		
I	O-(2,4,5-Trichlor-6-nitrophenyl)-bis(N,N-dimethylamido)phosphat	C ₁₀ H ₁₃ Cl ₃ N ₃ O ₄ P	376,54	8,24 7,96	28,22 28,60	3,72 3,85	61,4	129—130 Heptan
II	O-Methyl-O-(2,4,5-trichlor-6-nitrophenyl)-N-isopropylamidothionophosphat	C ₁₀ H ₁₂ Cl ₃ N ₂ O ₄ PS	393,58	7,85 7,69	27,08 27,11	3,56 3,89	76,3	82—84 Heptan
III	O,O-Dimethyl-O-(2,4,5-trichlor-6-nitrophenyl)thionophosphat	C ₈ H ₇ Cl ₃ NO ₃ PS	366,51	8,49 7,86	29,02 29,00	3,82 4,08	46,0	118—121 Acetonitril
IV	O-(2,4,5-Trichlor-6-nitrophenyl)-bis(N,N-dimethylamido)thionophosphat	C ₁₀ H ₁₃ Cl ₃ N ₃ O ₃ PS	392,60	7,89 7,31	27,10 27,24	3,57 3,74	76,6	138—140 Methyläthylketon
V	O,O-Dimethyl-O-(2,4,5-trichlor-6-nitrophenyl)phosphat	C ₈ H ₇ Cl ₃ NO ₆ P	350,46	8,83 8,55	30,38 30,22	4,00 4,14	82,3	88—90 Cyclohexan
VI	O-Methyl-O-(2,4,5-trichlor-6-nitrophenyl)-N-allylamidothionophosphat	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₃ N ₂ O ₄ PS	391,55	7,63 8,04	26,20 25,85	3,45 3,59	79,4	flüssig
VII	O-Äthyl-O-(2,4,5-trichlor-6-nitrophenyl)äthylthiophosphonat	C ₁₀ H ₁₁ Cl ₃ NO ₄ PS	378,56	8,18 8,45	28,11 28,12	3,70 3,87	68,7	64—66 Methanol—Wasser
VIII	O-(2,4,5-Trichlor-6-nitrophenyl)-N,N-diäthylamido-äthylthiophosphonat	C ₁₂ H ₁₆ Cl ₃ N ₃ O ₃ PS	405,64	7,62 8,03	26,18 26,26	3,44 3,23	57,0	102—104 Hexan
IX	O-(2,4,5-Trichlor-6-nitrophenyl)dichlorthionophosphat	C ₆ HCl ₅ O ₃ NPS	375,36	8,24 7,86	47,20 46,89	3,73 4,04	79,3	81—85 Heptan
X	O-Methyl-O-(2,4,5-trichlor-6-nitrophenyl)-N,N-dimethylamidophosphat	C ₉ H ₁₀ Cl ₃ N ₂ O ₅ P	363,50	8,53 8,09	29,28 29,63	3,86 4,06	83,2	108—110 Cyclohexan
XI	O-Äthyl-O-(2,4,5-trichlor-6-nitrophenyl)-N,N-dimethylamidophosphat	C ₁₀ H ₁₂ Cl ₃ N ₂ O ₅ P	377,53	8,21 8,56	28,18 27,25	3,70 3,74	65,0	flüssig
XII	O-(2,4,5-Trichlor-6-nitrophenyl)diamidothionophosphat	C ₆ H ₅ Cl ₃ N ₃ O ₃ PS	336,48	9,22 8,97	31,60 31,41	4,16 4,27	76,8	177—180 Benzol
XIII	O-Methyl-O-(2,4,5-trichlor-6-nitrophenyl)phenylthiophosphonat	C ₁₃ H ₉ Cl ₃ NO ₄ PS	412,58	7,53 7,79	25,82 25,41	3,40 3,08	90,2	flüssig
XIV	O-(2,4,5-Trichlor-6-nitrophenyl)-N,N-dimethylamidoäthylthiophosphonat	C ₁₀ H ₁₂ Cl ₃ N ₂ O ₃ PS	377,58	8,29 7,90	28,20 28,94	3,71 3,60	91,5	128—130 Cyclohexan

*Herstellung der O-(2,4,5-Trichlor-6-nitrophenyl)ester von Organophosphorsäuren**Verbindungen I, III—VIII, X, XI, XIII und XIV*

In eine Suspension von 0,1 Mol des Natrium- oder Kaliumsalzes des 2,4,5-Trichlor-6-nitrophenols in 100 ml Acetonitril haben wir unter Rühren im Verlaufe von 5 Minuten das Chlorid der entsprechenden Organophosphorsäure zugegeben. Der Kolbeninhalt wurde dann für eine Dauer von 2—6 Stdn. unterm Rückflußkühler bei ständigem Rühren erhitzt. Das ausgeschiedene Natrium-, resp. Kaliumchlorid wurde abgetrennt und das Acetonitril im Vakuum abdestilliert. Der Destillationsrückstand wurde mit 100—200 ml Benzol extrahiert, daraufhin wurde die Benzollösung mit 100 ml 3%iger wäßriger Natriumcarbonatlösung und schließlich mit 100 ml Wasser durchgewaschen. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat wurde das Benzol im Vakuum abdestilliert. Der Destillationsrückstand wurde umkristallisiert oder im Vakuum bei 0,2 Torr und einer Badtemperatur von 80°C nachgetrocknet.

O-Methyl-O-(2,4,5-trichlor-6-nitrophenyl)-N-isopropylamidothionophosphat (II)

In eine Lösung von 0,1 Mol 2,4,5-Trichlor-6-nitrophenol in 120 ml Toluol wurde unter Rühren bei einer Temperatur von 20°C im Verlauf von 5 Minuten 0,1 Mol Triäthylamin zugegeben und danach während 5 Minuten 0,1 Mol *O*-Methyl-*N*-isopropylamidochlorthionophosphat bei einer Temperatur von 15—20°C. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde nunmehr unter Rühren 3 Stdn. auf 100°C gehalten. Nach dem Abkühlen auf 20°C wurden 100 ml Wasser zugesetzt, daraufhin wurde die Toluolschicht abgetrennt und nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat das Toluol im Vakuum abdestilliert. Der Destillationsrückstand wurde aus Heptan umkristallisiert.

O-(2,4,5-Trichlor-6-nitrophenyl)dichlorthionophosphat (IX)

Zu einer Lösung von 0,8 Mol Phosphorthiotrichlorid in 400 ml Benzol wurde unter Rühren bei einer Temperatur von 0—5°C eine Lösung von 0,4 Mol 2,4,5-Trichlor-6-nitrophenol und 0,4 Mol *N,N*-Diäthylanilin in 200 ml Benzol zugegeben. Mit dem Mischen wurde 2 Stdn. bei einer Temperatur von 20°C fortgesetzt, wonach der Kolbeninhalt über Nacht stehengelassen wurde. Das ausgeschiedene *N,N*-Diäthylanilinhydrochlorid wurde abgetrennt, die Benzollösung mit 3×200 ml einer 3%igen wäßrigen Lösung von Natriumcarbonat, dann mit 300 ml Wasser und zum Schluß mit 200 ml einer 3%igen wäßrigen Chlorwasserstoffsäurelösung durchgewaschen. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat wurde das Benzol im Vakuum abdestilliert und der Destillationsrückstand aus Heptan umkristallisiert.

O-(2,4,5-Trichlor-6-nitrophenyl)diamidothionophosphat (XII)

In eine Lösung von 0,12 Mol *O*-(2,4,5-Trichlor-6-nitrophenyl)dichlorthionophosphat in 200 ml Benzol wurden unter Rühren bei einer Temperatur von 3—10°C 0,48 Mol trockenes Ammoniak eingeführt, wonach das Reaktionsgemisch noch 20 Minuten bei einer Temperatur von 20°C weitergerührt wurde. Das erhaltene Produkt, zusammen mit dem Ammoniumchlorid, wurde abgetrennt, nach dem Trocknen gründlich mit Wasser durchgewaschen und nach dem neuerlichen Trocknen aus Benzol umkristallisiert.

O-(2,4,5-Trichlor-6-nitrophenyl)-bis(*N,N*-dimethylamido)phosphat (I)

In eine Suspension von 0,6 Mol 95%iges Kaliumcarbonat und 600 ml Aceton wurden unter Rühren bei einer Temperatur von 20°C 0,6 Mol 2,4,5-Trichlor-6-nitrophenol, und nach 5 Minuten 0,6 Mol Bis(*N,N*-dimethylamido)chlorphosphat zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde in der Folge 7 Stdn. unterm Rückflußkühler bei ständigem Rühren erhitzt und nach dem Abkühlen auf 10°C unter Rühren in 2½ l Wasser eingegossen. Der ausgeschiedene feste Stoff wurde abfiltriert, am Filter mit Wasser durchgewaschen und daran anschließend getrocknet.

Die synthetisierten Verbindungen haben wir auf deren pestizide Wirksamkeit überprüft. Die insektizide Wirksamkeit wurde auf *Musca domestica* L. und *Calandra granaria* L., die akarizide Wirksamkeit auf *Tetranychus urticae* KOCH, die akarizid-ovizide Wirksamkeit auf Eiern von *Tetranychus urticae* KOCH, die systemisch-insektizide Wirksamkeit auf *Macrosiphoniella sanborni* THEOB. gemäß [3] untersucht. Die kontakt-insektizide Wirksamkeit haben wir auf *Aphis fabae* SCOP. [4] getestet.

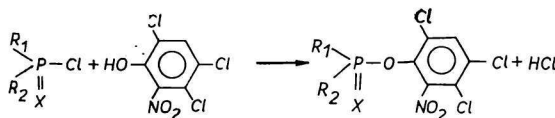
Zwecks Feststellung der fungiziden Eigenschaften der geprüften Verbindungen haben wir mehrere Methoden benutzt. Die Keimfähigkeit von Sporen des Pilzes *Sclerotinia fructigena* (PERS.) SCHR. haben wir nach der sog. Uhrglasmethode [4] untersucht. Mittels der Methode nach Sharvell haben wir die Wirksamkeit auf vier Pilzen ermittelt: *Aspergillus niger* TIEGH., *Fusarium nivale* (FR.) CES., *Alternaria* sp. und *Stemphylium sarciniforme* (CAV.) WITSHIRE [4].

Die antimehltau-fungizide Wirksamkeit haben wir auf Gerste (Sorte „Donaumarkt — Dunajský trh“), die künstlich mit dem Pilz *Erysiphe graminis* D. C. infiziert wurde, und auf Gurken, die mit dem Pilz *Erysiphe cichoriacearum* D. C. [4] inokuliert wurden, untersucht.

Die herbizide Wirksamkeit haben wir durch Applikation in den Boden und durch Applizieren auf das Blatt unter Benutzung folgender Objekte untersucht: Erbse, Flughafer, Buchweizen, Zuckerrübe, Amarant, Hühnerhirse, Senf und Weizen, u. zw. gemäß bekannter Methoden [5].

Ergebnisse und Diskussion

Die Synthese der in Tabelle 1 angeführten Verbindungen haben wir in Übereinstimmung mit folgendem Schema durchgeführt:



Bei der Herstellung des *O*-(2,4,5-Trichlor-6-nitrophenyl)-bis(*N,N*-dimethylamido)-phosphats haben wir festgestellt, daß in dem Falle, in welchem wir zur Bindung des entstehenden Chlorwasserstoffs Kaliumcarbonat benutzt haben, die höchsten Ausbeuten erzielt wurden (80–90%), ebenso auch eine hohe Reinheit des erhaltenen Stoffs. In dem Falle aber, in welchem wir für die Kondensation das Natrium- oder Kaliumsalz des 2,4,5-Trichlor-6-nitrophenols verwendet haben, erhielten wir niedrigere Ausbeuten (60–70%) und auch die Reinheit des Stoffs war geringer. Zur gleichen Schlußfolgerung gelangten wir auch bei Verwendung von Triäthylamin oder *N,N*-Diäthylanilin als Acceptor des Chlorwasserstoffs.

Tabelle 2

Akarizide Wirksamkeit einiger Verbindungen auf *Tetranychus urticae* KOCH

Verbindung	LC ₅₀	It
<i>O,O</i> -Dimethyl- <i>O</i> -(2,4,5-trichlor-6-nitrophenyl)phosphat	0,047	119,1
<i>O</i> -Methyl- <i>O</i> -(2,4,5-trichlor-6-nitrophenyl)- <i>N</i> -isopropylamidothionophosphat	0,052	107,6
Bis(<i>N,N</i> -dimethylamido)- <i>O</i> -(2,4,5-trichlor-6-nitrophenyl)phosphat	0,0019	2947,3
<i>Fosfotion</i> — Standard	0,056	100

Durch die Reaktion des Phosphorthiotrichlorids mit 2,4,5-Trichlor-6-nitrophenol in Gegenwart von *N,N*-Diäthylanilin haben wir in hoher Ausbeute das *O*-(2,4,5-Trichlor-6-nitrophenyl)dichlorthionophosphat erhalten, wogegen es uns im Falle der Verwendung von Phosphoroxidchlorid anstelle von Phosphorthiotrichlorid nicht gelungen ist, das *O*-(2,4,5-Trichlor-6-nitrophenyl)dichlorphosphat zu isolieren, infolge der schon bei Laboratoriumstemperatur geringen Stabilität dieses Stoffs.

Bei der Untersuchung der pestiziden Wirksamkeit der synthetisierten Verbindungen haben wir festgestellt, daß die insektizide Wirksamkeit auf *Musca domestica* L. und *Calandra granaria* L., ebenso auch die akarizid-ovizide und systemische Wirksamkeit auf *Macrosiphoniella sanborni* THEOB. vernachlässigt werden kann. Beachtenswert war hingegen die akarizide Wirksamkeit beim *O*-(2,4,5-Trichlor-6-nitrophenyl)-bis(*N,N*-dimethylamido)phosphat, niedriger war diese beim *O,O*-Dimethyl-*O*-(2,4,5-trichlor-6-nitrophenyl)phosphat und beim *O*-Methyl-*O*-(2,4,5-trichlor-6-nitrophenyl)-*N*-isopropylamidothionophosphat (Tabelle 2). Eine sehr gute insektizide Kontaktwirkung haben wir bei folgenden Verbindungen konstatiert: beim

Tabelle 3

Fungizide Antimehltau-Wirksamkeit auf *Erysiphe graminis* D. C.

Verbindung	ED ₅₀ in p. p. m.	It
Bis(<i>N,N</i> -dimethylamido)- <i>O</i> -(2,4,5-trichlor-6-nitrophenyl)phosphat	<10	>240
2-(1-Methyl- <i>n</i> -heptyl)-4,6-dinitrophenylcrotonat	24,6	100
<i>Karathane</i> — Standard		

O-(2,4,5-Trichlor-6-nitrophenyl)-bis(*N,N*-dimethylamido)phosphat, *O*-(2,4,5-Trichlor-6-nitrophenyl)-bis(*N,N*-dimethylamido)thionophosphat, *O*-Methyl-*O*-(2,4,5-trichlor-6-nitrophenyl)-*N*-isopropylamidothionophosphat, *O*-Äthyl-*O*-(2,4,5-trichlor-6-nitrophenyl)-*N,N*-dimethylamidophosphat.

Die nach dem Sharvell-Test untersuchte fungizide Wirksamkeit war geringfügig, wogegen wir nach der Uhrglasmethode eine sehr gute Wirksamkeit bei den folgenden Verbindungen wahrgenommen haben: *O*-(2,4,5-Trichlor-6-nitrophenyl)-bis(*N,N*-

Tabelle 4

Fungizide Antimehltau-Wirksamkeit auf *Erysiphe Cichoriacearum* D. C.

Verbindung	ED ₅₀ in p. p. m.	It
Bis(<i>N,N</i> -dimethylamido)- <i>O</i> -(2,4,5-trichlor-6-nitrophenyl)phosphat	32,0	409,8
<i>O</i> -(2- <i>sek.</i> Butyl-4,6-dinitrophenyl)isopropylcarbonat	131,0	100
<i>Acrex 50 WP</i> — Standard		

-dimethylamido)phosphat, *O*-Methyl-*O*-(2,4,5-trichlor-6-nitrophenyl)-*N,N*-dimethylamidophosphat, *O*-Äthyl-*O*-(2,4,5-trichlor-6-nitrophenyl)-*N,N*-dimethylamidophosphat, *O*-(2,4,5-Trichlor-6-nitrophenyl)diamidothionophosphat, *O*-Methyl-*O*-(2,4,5-trichlor-6-nitrophenyl)phenylthiophosphonat.

Eine beachtenswerte antimehltau-fungizide Wirksamkeit haben wir beim *O*-(2,4,5-Trichlor-6-nitrophenyl)-bis(*N,N*-dimethylamido)phosphat (Tabelle 3 und 4) ermittelt.

Die durch eine Applikation in den Boden und durch Applizieren auf das Blatt untersuchte herbizide Wirksamkeit war schwächer.

Literatur

1. Schrader G., *Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäure-Ester*, 3. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1963.
2. Harrison W. S. W., Peters A. T., Rowe F. M., *J. Chem. Soc.* **1943**, 235.
3. Furdík M., Konečný V., Šály A., Truchlik Š., *Acta Facult. Rer. Natur. Univ. Comenianae (Chimia)*, Tom. *XIII*, 45 (1968).
4. Demečko J., Sirota T., unveröffentlichte Ergebnisse.
5. Furdík M., Konečný V., Priehradný S., Truchlik Š., *Acta Facult. Rer. Natur. Univ. Comenianae (Chimia)*, Tom. *XIII*, 53 (1968).

Übersetzt von K. Ullrich