

167. Arbeiten über Phosphorsäure und Thiophosphorsäureester mit einem heterocyclischen Substituenten

9. Mitteilung [1]

Aza-Analogie I: Aza-Analogue von Phthalimid-, Benzotriazol- und 1,2,3-Benzotriazin-4(3H)-on-Derivaten

von Kurt Rüfenacht

Ciba-Geigy AG, Division Agrarchemie, CH-4002 Basel, Schweiz

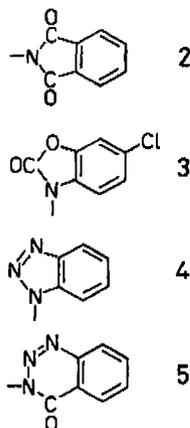
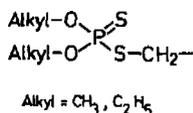
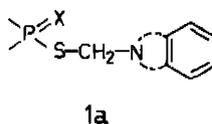
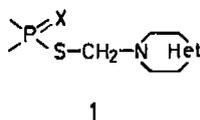
(1. V. 75)

Summary. Aza-analogues of the known pesticidal dithiophosphates **2**, **4** and **5** have been prepared by replacing the phthalimide, benzotriazole and 1,2,3-benzotriazin-4(3H)-one moieties resp. in **2** by those of quinolinic acid imide (**6**), cinchomeronic acid imide (**7**) and pyrazine-2,3-dicarboxylic acid imide (**12**), in **4** by 1*H-v*-triazolo[4,5-*b*]pyridine (**15**) and in **5** by pyrido[2,3-*e*]1,2,3-triazin-4(3H)-one (**21**). Compared to the known compounds the new esters are less or at best equally pesticidal with an equal or even higher mammalian toxicity.

Der Ersatz eines C-Atoms durch ein N-Atom im Molekelgerüst ist ein bekanntes Abwandlungsprinzip, das Eigenschaften von Verbindungen nutzbringend zu verändern sucht (s.z.B. [2]); in der Pestizidforschung ist es bisher kaum systematisch angewandt worden.

Bei etlichen als Pestizide bekannten Thiophosphorverbindungen des mehrfach beschriebenen¹⁾ Typs **1** (X = O, S) ist der heterocyclische Ring $\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Het} \\ \diagdown \end{array}$ mit einem

Schema 1



¹⁾ S. [1] und frühere Mitteilungen.

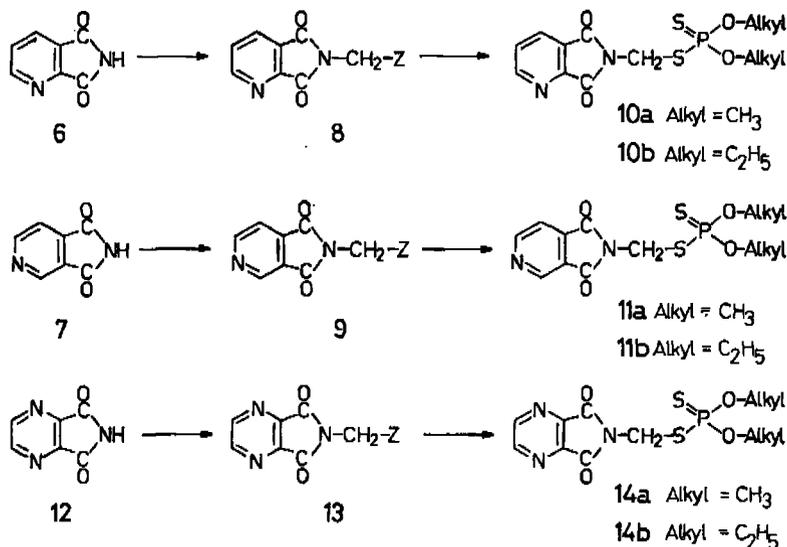
Benzolring kondensiert (Typ **1a**, X = O, S), so namentlich bei den Dithiophosphorsäureestern **2-5** als Phthalimid-, Benzoxazol-2(3*H*)-on-, Benzotriazol²⁾ und 1,2,3-Benzotriazin-4(3*H*)-on-Rest [4].

Der Ersatz dieses Benzolringes durch einen stickstoffhaltigen Ring führt zu Aza-Analogen. Dabei sind Stellungsisomere möglich. Aus praktischen Gründen habe ich mich jeweils auf synthetisch gut zugängliche Verbindungen beschränkt; unvorhergesehene Nebenreaktionen zwangen zu zusätzlichen Abstrichen. Die vorliegende Mitteilung befasst sich kurz mit einer Auswahl an Aza-Analogen von **2**, **4** und **5**, eine spätere wird ausführlicher solche von **3** behandeln.

Phthalimid-Analoge. Chinolinsäureimid (**6**) und Cinchomeronsäureimid (**7**) liefern *via* die N-Hydroxymethyl- und N-Chlormethyl-Derivate **8** und **9** (Z = OH bzw. Cl) die Dithiophosphorsäureester **10** und **11**. N-Chlormethyl-chinolinsäureimid (**8**, Z = Cl) bildet bei seiner Herstellung aus **8** (Z = OH) mit Thionylchlorid *kein* Hydrochlorid, N-Chlormethyl-cinchomeronsäureimid (**9**, Z = Cl) ein solches, das hydrolytisch leicht zerfällt. Durch Wechselwirkung mit der Dicarbonsäureimid-Gruppierung büsst das Pyridin-Stickstoffatom an Basizität ein, was andererseits, wie aus den in der Tabelle zusammengestellten p*K*-Werten hervorgeht, die Acidität der sauren NH-Gruppe erhöht; dies gilt auch für Gruppierungen mit saurem NH ohne flankierende Carbonylgruppen (Benzotriazol).

Analog ist Pyrazin-2,3-dicarbonsäureimid (**12**) *via* **13** (Z = OH bzw. Cl) zu den Estern **14** umgesetzt worden.

Schema 2

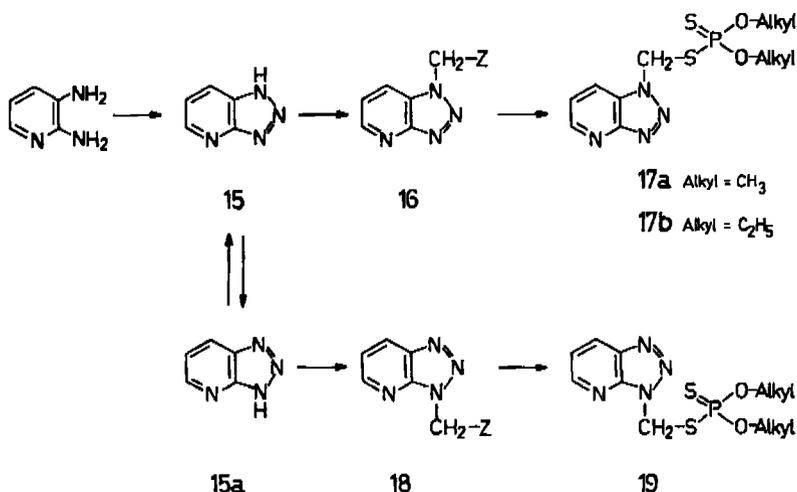


Benzotriazol-Analoge. Das aus 2,3-Diaminopyridin mit salpetriger Säure herstellbare 1*H*-*v*-Triazolo[4,5-*b*]pyridin (**15**) [5] liefert *via* **16** (Z = OH bzw. Cl) die Ester **17**. **16** (Z = Cl) erhält man wiederum als hydrolytisch leicht spaltbares Hydrochlorid. Die Strukturzuordnung (1*H*-Derivate) ist willkürlich. Wegen der Tautomerie

²⁾ Benzotriazol-Derivate dieser Art werden zwar nicht als Handelsprodukte verwendet, sind aber unmittelbare Vorläufer der entsprechenden Benzotriazinon-Derivate [3].

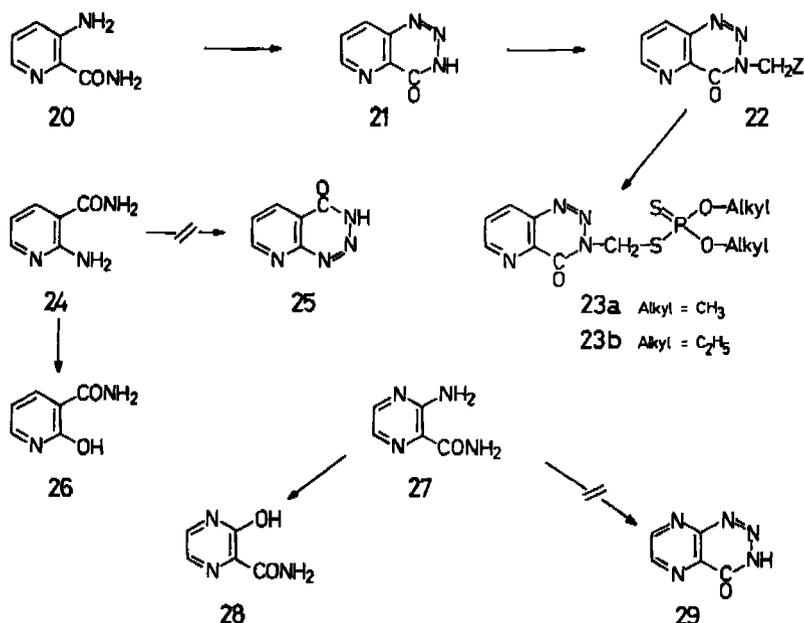
15 ⇌ **15a** sind für N-substituierte Derivate die Alternativstrukturen **18** und **19** nicht auszuschliessen. Die erhaltenen Produkte sind jedoch alle einheitlich (keine Isomeren-gemische).

Schema 3



1,2,3-Benzotriazin-4(3H)-on-Analoge. 3-Aminopicolinsäureamid (**20**) reagiert mit salpetriger Säure analog Anthranilamid [6] unter Cyclisierung zu Pyrido[2,3-*e*]1,2,3-triazin-4(3H)-on (**21**), woraus *via* **22** (Z = OH bzw. Cl) die Ester **23** erhältlich sind³⁾. Dagegen wird 2-Aminonicotinsäureamid (**24**) *nicht* zu der zu **21** stellungsisomeren Ver-

Schema 4



³⁾ Diese Verbindungen sind Gegenstand einer Patentanmeldung der Ciba-Geigy AG [7].

pK_{MCS}^* -Werte^{a)} einiger Heterocyclen mit saurer NH-Gruppe

Phthalimid	11,06	Benztriazol	9,36
Chinolinsäureimid	10,78	1 <i>H-v</i> -Triazol[4,5- <i>b</i>]pyridin	7,44
Cinchomeronsäureimid	9,80	1,2,3-Benztriazin-4(3 <i>II</i>)-on	9,35
		Pyrido[2,3- <i>e</i>]1,2,3-triazin-4(3 <i>H</i>)-on	8,40

^{a)} Bestimmt in 80proz. wässrigem Methylcellosolve (Äthylenglykol-monomethyläther).

bindung **25** cyclisiert, sondern bildet sogar unter milden Bedingungen sofort das bekannte 2-Hydroxynicotinsäureamid (**26**) [8]; auch aus 3-Aminopyrazin-2-carbonsäureamid (**27**) entsteht nur die ebenfalls bekannte 3-Hydroxy-Verbindung **28** [9] und nicht das kondensierte System **29**.

Die aza-analogen Dithiophosphorsäureester **10**, **11**, **14**, **17** und **23** unterscheiden sich in ihren biologischen Eigenschaften nicht wesentlich von den Vorbildern **2**, **4** und **5**; ihre insektizide und akarizide Wirkung ist schwächer oder bestenfalls gleich, ihre Warmblüttoxizität gleich oder sogar höher.

Mikroanalysen und pK -Werte (letztere von Dr. R. Kübler bestimmt) stammen aus unserer Abteilung für Elementaranalyse (Dr. H. Wagner). Herrn H. Brunner danke ich für seine experimentelle Mitarbeit.

Experimenteller Teil

Smp. wurden auf dem Kofler-Block bestimmt und sind nicht korrigiert. Ausgangsverbindungen: Chinolinsäureimid [8] [10], Cinchomeronsäureimid [8], Pyrazin-2,3-dicarbonensäureimid [11] (beste Methode: aus den Dicarbonensäuren nach [12] die Anhydride, aus diesen nach [10] die Imide); 3-Aminopicolinsäureamid [13]; 2-Aminonicotinsäureamid [14]; 3-Aminopyrazin-2-carbonsäureamid [15].

1. Chinolinsäureimid-Derivate. – 1.1. *N*-Hydroxymethyl-chinolinsäureimid (**8**, Z = OH). 148 g (1 mol) Chinolinsäureimid, 150 ml ca. 37proz. wässrige Formaldehydlösung und 250 ml Wasser wurden zum Sieden erhitzt. Nach Filtration mit Tierkohle und Nachwaschen mit 250 ml heissem Wasser wurde auf -2° gekühlt, abfiltriert, mit Eiswasser gewaschen und i.V. bei 40° getrocknet: 145 g (81,5% d. Th.), Zers. ab 150° .

$C_8H_8N_2O_3$ (178,15) Ber. C 53,97 H 3,40 N 15,72% Gef. C 53,69 H 3,31 N 15,79%

1.2. *N*-Chlormethyl-chinolinsäureimid (**8**, Z = Cl). Zu 145 g (0,815 mol) *N*-Hydroxymethyl-Verbindung, 1200 ml Chloroform und 8 ml Dimethylformamid liess man bei 0° rasch 150 g (1,26 mol) Thionylchlorid fließen. Man rührte $\frac{1}{2}$ Std. bei RT., 1 Std. unter Rückfluss (klare Lösung) und dampfte im Rotationsverdampfer (RV.) bei 40° ab. Der Rückstand wurde mit Petroläther verrieben und 2mal aus Essigester/Petroläther umkristallisiert: 108 g (67,5%), Smp. 110–111°.

$C_8H_5ClN_2O_2$ Ber. C 48,87 H 2,56 Cl 18,04 N 14,25%
(196,60) Gef. „ 48,77 „ 2,80 „ 18,13 „ 14,33%

1.3. *N*-(Dimethoxy-phosphinothioyl-thiomethyl)-chinolinsäureimid (**10a**). 59 g (0,3 mol) *N*-Chlormethyl-Verbindung und 63 g (0,36 mol) Ammonium-O,O-dimethyldithiophosphat wurden in 180 ml Methanol 5 Min. gekocht. Man dampfte ab, setzte Wasser zu, filtrierte ab und kristallisierte aus 150 ml Methanol um: 73 g (76,5%), Smp. 68–70°.

$C_{10}H_{11}N_3O_4PS_2$ Ber. C 37,73 H 3,49 N 8,80 P 9,75 S 20,14%
(318,32) Gef. „ 37,80 „ 3,54 „ 8,93 „ 9,53 „ 20,04%

Die analog mit Kalium-O,O-diäthylthiophosphat hergestellte homologe Diäthoxy-Verbindung **10b** (Ausb. 84%) schmilzt bei 44-47°⁴).

$C_{12}H_{15}N_2O_4PS_2$	Ber. C 41,60	H 4,37	N 8,09	P 8,96	S 18,52%
(346,37)	Gef. „ 41,62	„ 4,40	„ 8,10	„ 8,88	„ 18,55%

2. Cinchomeronsäureimid-Derivate. - 2.1. *N-Hydroxymethyl-cinchomeronsäureimid* (**9**, Z = OH). 74 g (0,5 mol) Cinchomeronsäureimid und 75 ml Wasser wurden auf 75-80° erhitzt. Man setzte 75 ml ca. 37proz. wässrige Formaldehydlösung auf einmal zu und erhitze bis 90°. In exothermer Reaktion bildete sich bei 90-95° zunächst eine klare Lösung und dann eine dicke Fällung. Nach 1/2 Std. Stehen kühlte man auf 0°, filtrierte ab, wusch mit Eiswasser und trocknete i. V. bei 40°: 79 g (89%), Zers. ab 140°.

$C_8H_6N_2O_3$ (178,15)	Ber. C 53,97	H 3,40	N 15,72%	Gef. C 53,74	H 3,41	N 15,71%
-------------------------	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

2.2. *N-Chlormethyl-cinchomeronsäureimid* (**9**, Z = Cl). Zu 142 g (0,8 mol) N-Hydroxymethyl-Verbindung, 1400 ml Chloroform und 8 ml Dimethylformamid liess man bei 0° rasch 150 g (1,26 mol) Thionylchlorid zuliessen. Man rührte den dicken Brei über Nacht bei RT. und 2 Std. unter Rückfluss, dampfte i. V. ab und verrührte mit Petroläther: 186 g (100%) Hydrochlorid. Dieses wurde im Mixer mit 130 g (0,96 mol) krist. Natriumacetat und 550 g Eis verquirlt. Man filtrierte ab, wusch mit Wasser, trocknete und kristallisierte aus 600 ml Essigester/Petroläther 1:1 um: 83 g (53%), Smp. 83-85°.

$C_8H_5ClN_2O_2$	Ber. C 48,87	H 2,56	Cl 18,04	N 14,25%
(196,60)	Gef. „ 48,83	„ 2,48	„ 17,67	„ 14,32%

2.3. *N-(Dimethoxy-phosphinothioyl-thiomethyl)-cinchomeronsäureimid* (**11a**). 35 g (0,18 mol) N-Chlormethyl-Verbindung und 37 g (0,21 mol) Ammonium-O,O-dimethylthiophosphat wurden in 140 ml Aceton 4 Std. bei 35° gerührt. Man dampfte ab, setzte 200 ml Wasser zu, filtrierte ab und kristallisierte aus Methanol/Wasser 10:1 um: 39,5 g (75%), Smp. 86-87°; Misch-Smp. mit N-Chlormethyl-Verbindung 65-84°.

$C_{10}H_{11}N_2O_4PS_2$	Ber. C 37,73	H 3,49	N 8,80	P 9,75	S 20,14%
(318,32)	Gef. „ 37,62	„ 3,57	„ 8,75	„ 9,50	„ 20,20%

Die analog mit Kalium-O,O-diäthylthiophosphat hergestellte homologe Diäthoxy-Verbindung **11b** (Ausbeute 90%) schmilzt bei 73-74,5°.

$C_{12}H_{15}N_2O_4PS_2$	Ber. C 41,60	H 4,37	N 8,09	P 8,96	S 18,52%
(346,37)	Gef. „ 41,78	„ 4,44	„ 8,03	„ 8,89	„ 18,82%

3. Pyrazin-2,3-dicarbonensäureimid-Derivate. - 3.1. *N-Hydroxymethyl-pyrazin-2,3-dicarbonensäureimid* (**13**, Z = OH). In eine Suspension von 45 g (0,3 mol) Pyrazin-2,3-dicarbonensäureimid in 90 ml siedendem Wasser wurden auf einmal 30 ml (0,37 mol) ca. 37proz. wässrige Formaldehydlösung gegossen. Es bildete sich kurz eine klare Lösung, dann eine dicke Fällung. Nach Kühlen, Abfiltrieren und Trocknen 37 g (68%), Zers. ab 160°.

$C_7H_5N_3O_3$ (179,14)	Ber. 46,94	H 2,82	N 23,46%	Gef. C 46,63	H 2,73	N 23,16%
-------------------------	------------	--------	----------	--------------	--------	----------

3.2. *N-Chlormethyl-pyrazin-2,3-dicarbonensäureimid* (**13**, Z = Cl). Zu 27 g (0,15 mol) N-Hydroxymethyl-Verbindung, 600 ml Chloroform und 3 ml Dimethylformamid liess man bei 0° rasch 30 g (0,25 mol) Thionylchlorid fliessen. Nach 24 Std. bei RT. dampfte man ohne Erwärmen ab und kristallisierte aus 600 ml Essigester/150 ml Petroläther um: 22 g (75%), Smp. 197-200°.

$C_7H_4ClN_3O_2$	Ber. C 42,55	H 2,05	Cl 17,95	N 21,26%
(197,59)	Gef. „ 42,49	„ 2,07	„ 17,98	„ 21,38%

3.3. *N-(Dimethoxy-phosphinothioyl-thiomethyl)-pyrazin-2,3-dicarbonensäureimid* (**14a**). 25,6 g (0,13 mol) N-Chlormethyl-Verbindung wurden mit 26 g (0,148 mol) Ammonium-O,O-dimethylthiophosphat in 125 ml Methanol 5 Min. gekocht. Nach Abdampfen des Methanols wurde der Rückstand mit Wasser verrührt, abfiltriert und aus 300 ml Methanol umkristallisiert: 29 g (70%), Smp. 106-107°.

$C_9H_{10}N_3O_4PS_2$	Ber. C 33,85	H 3,15	N 13,16	P 9,72	S 20,08%
(319,31)	Gef. „ 33,96	„ 3,28	„ 13,23	„ 9,61	„ 20,21%

4) Diese Verbindung ist in einer Patentschrift [16] als braunes Öl beschrieben.

Die analog mit Kalium-O,O-diäthylthiophosphat hergestellte homologe Diäthoxy-Verbindung **14b** (Ausb. 60%) schmilzt bei 63–67°.

$C_{11}H_{14}N_2O_4PS_2$	Ber. C 38,03	H 4,07	N 12,10	P 8,93	S 18,46%
(347,35)	Gef. „ 37,92	„ 4,18	„ 12,15	„ 8,63	„ 18,75%

4. 1H-v-Triazolo[4,5-b]pyridin-Derivate. - 4.1. 7II-v-Triazolo[4,5-b]pyridin (**15**), gegenüber [5] vereinfachte Herstellung. Zur Lösung von 33 g (0,3 mol) 2,3-Diaminopyridin in 100 ml Wasser und 33 ml Eisessig wurde bei 0–10° auf einmal eine Lösung von 21 g (0,304 mol) Natriumnitrit in 30 ml Wasser gefügt. In exothermer Reaktion bis 70° bildete sich eine Fällung. Nach $\frac{1}{2}$ Std. wurde gekühlt und abfiltriert: 50 g feuchtes Rohprodukt. Eine Probe wurde aus Wasser umkristallisiert: Smp. 205° (Zers.); Lit. [5]: Smp. 195° (Zers.) bzw. 196° (Zers.).

$C_5H_4N_4$ (120,12)	Ber. N 46,61%	Gef. N 46,58%
----------------------	---------------	---------------

4.2. 1-Hydroxymethyl-1H-v-triazolo[4,5-b]pyridin (**16**, Z = OH). Zur Suspension von 50 g rohem, feuchtem 1H-v-Triazolo[4,5-b]pyridin in 80 ml siedendem Wasser wurden 80 ml (ca. 1 mol) ca. 37proz. wässrige Formaldehydlösung gegossen. Nach Erhitzen bis zur Lösung wurde mit 80 ml Wasser versetzt, gekühlt, abfiltriert und getrocknet: 39 g (87% bez. auf 2,3-Diaminopyridin), Zers. ab 130°.

$C_6H_6N_4O$ (150,15)	Ber. C 47,99	H 4,03	N 37,31%	Gef. C 48,21	H 3,92	N 37,58%
-----------------------	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

4.3. 1-Chlormethyl-1H-v-triazolo[4,5-b]pyridin (**16**, Z = Cl). Zur Suspension von 30 g (0,2 mol) 1-Hydroxymethyl-Verbindung in 1200 ml Chloroform liess man bei 0° rasch 60 g (0,5 mol) Thionylchlorid fliessen, rührte 24 Std. bei RT. und dampfte den dicken Brei ganz ein. Der aus dem Hydrochlorid bestehende Rückstand lieferte beim Verrühren mit 200 ml Wasser die Base; sie wurde abfiltriert und getrocknet: 38 g (83%), Smp. 122–124°, nach Umkristallisieren aus Methanol/Wasser Smp. 123–125°.

$C_6H_5ClN_4$	Ber. C 42,75	H 2,99	Cl 21,03	N 33,24%
(168,60)	Gef. „ 42,47	„ 2,98	„ 21,25	„ 33,14%

4.4. Dithiophosphorsäure-O,O-dimethyl-S-[(1H-v-triazolo[4,5-b]pyridin-1-yl)-methyl]-ester (**17a**). 42 g (0,25 mol) 1-Chlormethyl-Verbindung wurden mit 52 g (0,295 mol) Ammonium-O,O-dimethyl-dithiophosphat in 150 ml Methanol 5 Min. gekocht. Nach Eindampfen wurde der Rückstand mit 250 ml Wasser verrührt, abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert: 36 g (49,5%), Smp. 90–92°.

$C_8H_{11}N_4O_2PS_2$	Ber. C 33,10	H 3,82	N 19,30	P 10,69	S 22,09%
(290,32)	Gef. „ 33,14	„ 3,84	„ 19,34	„ 10,69	„ 22,15%

Der analog mit Kalium-O,O-diäthylthiophosphat hergestellte homologe Diäthylester **17b** (Ausbeute 67%) schmilzt bei 70–71°.

$C_{10}H_{15}N_4O_2PS_2$	Ber. C 37,71	H 4,75	N 17,60	P 9,75	S 20,14%
(318,37)	Gef. „ 37,60	„ 4,72	„ 17,68	„ 9,71	„ 20,17%

5. Pyrido[2,3-e]1,2,3-triazin-4(3H)-on-Derivate. - 5.1. Pyrido[2,3-e]1,2,3-triazin-4(3H)-on (**21**)^b. 28 g (0,2 mol) 3-Aminopicolinsäureamid wurden in 200 ml 1 N HCl bei 50° gelöst. Nach Verdünnen mit 100 ml Wasser wurde vorsichtig auf 15° gekühlt (eine Kristallisation des Hydrochlorids muss vermieden werden) und mit einer Lösung von 14 g (0,2 mol) Natriumnitrit in 60 ml Wasser versetzt. Es bildete sich sofort eine voluminöse, violette Fällung. Man erwärmte auf 75° und liess 1 Std. stehen, wobei die Farbe nach gelb verblasste und die Fällung körnig kristallin wurde. Nach Kühlen, Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen 26 g (88%). Eine Probe wurde aus Wasser umkristallisiert, Smp. 230° (Zers.).

$C_6H_4N_4O$ (148,13)	Ber. C 48,64	H 2,72	N 37,82%	Gef. C 48,62	H 2,76	N 37,81%
-----------------------	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

5.2. 3-Hydroxymethyl-pyrido[2,3-e]1,2,3-triazin-4(3H)-on (**22**, Z = OH). 52 g (0,35 mol) **21** wurden in 160 ml (ca. 2 mol) ca. 37proz. wässriger Formaldehydlösung kochend gelöst. Nach Tierkohlefiltration wurde mit 320 ml heissem Wasser verdünnt. Kühlen auf 0°, Abfiltrieren und Trocknen ergaben 58 g (93%), Zers. ab 130°.

$C_7H_8N_4O_2$ (178,16)	Ber. C 47,18	H 3,40	N 31,45%	Gef. C 47,06	H 3,34	N 31,33%
-------------------------	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

^b) Nach Abschluss meiner Arbeiten erschien eine Beschreibung dieser Verbindung (hergestellt mit Amylnitrit in Essigsäure) [17].

5.3. 3-Chlormethyl-pyrido[2,3-c]1,2,3-triazin-4(3H)-on (**22**, Z = Cl), Zu 58 g (0,325 mol) 3-Hydroxymethyl-Verbindung, 1000 ml Chloroform und 3 ml Dimethylformamid liess man bei 0° rasch 80 g (0,675 mol) Thionylchlorid fliessen, rührte 1 Std. bei RT., 6 Std. bei 35° und 1½ Std. unter Rückfluss, dampfte ab und kristallisierte aus 550 ml Essigester/100 ml Petroläther um: 43 g (66%), Smp. 137-139°.

C ₇ H ₅ ClN ₄ O	Ber. C 42,77	H 2,57	Cl 18,04	N 28,50%
(196,61)	Gef. „ 42,71	„ 2,53	„ 18,20	„ 28,51%

5.4. Dithiophosphorsäure-O,O-dimethyl-S-[(pyrido[2,3-c]1,2,3-triazin-4(3H)-on-3-yl)-methyl]-ester (**23a**). Eine Lösung von 5,9 g (0,03 mol) 3-Chlormethyl-Verbindung in 50 ml Methanol wurde mit einer Lösung von 6 g (0,034 mol) Ammonium-O,O-dimethyldithiophosphat in 12 ml Wasser versetzt. Nach 6 Std. Rühren bei RT. wurde abgedampft, mit Wasser verrührt, von der unlöslichen Schmiere abdekantiert und diese in 30 ml Methanol gelöst. Die beim Abkühlen ausgeschiedenen Kristalle wurden aus 8 ml Methanol umkristallisiert: 1,9 g (20%), Smp. 68-70°.

C ₉ H ₁₁ N ₄ O ₂ PS ₂	Ber. C 33,95	H 3,49	N 17,60	P 9,75	S 20,14%
(318,33)	Gef. „ 33,94	„ 3,56	„ 17,67	„ 9,69	„ 20,07%

Der homologe Diäthylester **23b** wurde durch Umsetzung von 20 g (0,1 mol) 3-Chlormethyl-Verbindung mit 25 g (0,112 mol) Kalium-O,O-diäthylidithiophosphat in 150 ml Aceton bei 35° gewonnen und aus Methanol/Wasser 5:1 umkristallisiert: 29 g (83%), Smp. 63-65°.

C ₁₁ H ₁₅ N ₄ O ₂ PS ₂	Ber. C 38,14	H 4,37	N 16,17	P 8,96	S 18,52%
(346,38)	Gef. „ 37,97	„ 4,43	„ 16,22	„ 8,93	„ 18,75%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 8. Mitteilung: *Helv.* 57, 1658 (1974).
- [2] H. R. Mahler & E. H. Cordes, 'Biological Chemistry', 2. Auflage, SS. 188, 840, 919, Harper & Row Publ., New York 1973.
- [3] G. Schrader, «Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäure-Ester», 3. Aufl., S. 178, Verlag Chemie, Weinheim 1963.
- [4] Ch. Fest & K.-J. Schmidt, in R. Wegler, «Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel», Band 1, SS. 338-340, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1970; Ch. Fest & K.-J. Schmidt, «The Chemistry of Organophosphorus Pesticides», SS. 127-129, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1973.
- [5] A. E. Tschitschibabin & A. W. Kirsanow, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 60, 766 (1927); H. Sieper, *Chem. Ber.* 100, 1646 (1967).
- [6] H. Finger, *J. prakt. Chem.* 37, 431 (1888).
- [7] K. Rüfenacht, *Ciba-Geigy AG*, *Franz. Pat.* 2 177 918 (1973).
- [8] J. D. Crum & C. H. Fuchsman, *J. heterocycl. Chemistry* 3, 252 (1966).
- [9] F. G. McDonald & R. C. Ellingson, *J. Amer. chem. Soc.* 69, 1034 (1947); R. G. Jones, *ibid.* 71, 78 (1949).
- [10] E. Sucharda, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 58, 1727 (1925).
- [11] S. Gabriel & A. Sonn, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 40, 4850 (1907).
- [12] *Ges. für Chem. Ind. in Basel*, *Schweiz. Pat.* 115 316 (1926).
- [13] R. K. Robins & G. H. Hitchings, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 973 (1956).
- [14] A. Philips, *Liebigs Ann. Chem.* 288, 253 (1895); A. Kirpal, *Mh. Chem.* 21, 962 (1900); A. Dornow & K. Peterlein, *Chem. Ber.* 82, 257 (1949); E. C. Taylor & A. J. Croveti, *J. org. Chemistry* 19, 1633 (1954).
- [15] R. C. Ellingson, R. L. Henry & F. G. McDonald, *J. Amer. chem. Soc.* 67, 1711 (1945).
- [16] W. Lorenz, *Farbenfabriken Bayer*, *Deutsch. Pat.* 930 446 (1955).
- [17] B. Stanovnik & M. Tisler, *Org. Prep. Proc. Int.* 4, 55 (1972) [*Chem. Abstr.* 77, 114 369 x (1972)].