

Über den Zusammenhang zwischen Konstitution und insektizider Wirkung einiger Acetylphenylester der Phosphor- und Thiophosphorsäure

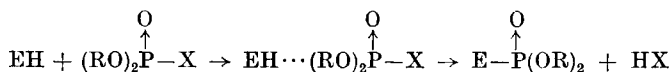
Von F. WOLF und D. MEISSNER

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wurden verschiedenartig substituierte Acetylphenylester der Phosphor- und Thiophosphorsäure hergestellt und deren Wirksamkeit gegen *Musca domestica* geprüft. Es zeigte sich, daß eine lineare Abhängigkeit sowohl zwischen dem LD₅₀-Wert und dem pK-Wert als auch zwischen dem LD₅₀-Wert und der Verschiebung der Frequenz der OH-Valenzschwingung der zur Veresterung herangezogenen Phenole besteht, wenn diese in m- oder p-Stellung substituiert sind. Bei mehrfacher Substitution konnte diese Übereinstimmung nicht gefunden werden, da durch Wasserstoffbrückenbindung (o-Acetylphenol) oder sterische Hinderung, speziell bei angularen Erstsustituenten (NO₂- und COCH₃-Gruppe), die erwarteten Substitutionseinflüsse nicht voll wirksam werden.

Die wirtschaftliche Bedeutung der Phosphorsäureester als Insektizide und Akarizide, aber auch die starke Giftigkeit gegenüber Warmblütern einer Anzahl dieser Verbindungen sind Veranlassung, sich eingehend mit dem Wirkungsmechanismus dieser Substanzklasse zu befassen. So stellten GROSS¹⁾ sowie WIRTH, H. GREMELS und W. J. SEXTL²⁾ fest, daß alle wirksamen Phosphorsäureester Fermentgifte sind, die die zur Spaltung des Acetylcholins in Essigsäure und Cholin notwendige Cholinesterase blockieren. ALDRIDGE³⁾ erkannte, daß die Hemmung infolge Phosphorylierung der basischen Gruppe des Enzyms erfolgt und schlug folgenden Mechanismus vor:



1) E. GROSS, Gewerbehygienisches Labor, Farbenfabrik Bayer (Privatmitteilung).

2) W. WIRTH, H. GREMELS u. W. J. SEXTL, Arch. Exper. Path. und Pharmakol. **207**, 547 (1949).

3) W. N. ALDRIDGE, Chem. and Ind. **1954**, 473.

EH bedeutet hierbei das Enzym, R eine kurzkettige Alkylgruppe und X einen abspaltbaren Rest. Daraus geht hervor, daß die Fähigkeit des P-Esters zur Enzymhemmung mit der Stärke der P—X-Bindung verknüpft ist. Wenn diese Erkenntnis allein auch noch keine eindeutige Aussage über die Eignung eines Phosphorsäureesters als Insektizid zuläßt, — sie hängt u. a. noch von den Transportmöglichkeiten vom Ort der Applikation bis zur eigentlichen Wirkungsstelle ab — so hat es doch nicht an Untersuchungen gefehlt, zwischen der Struktur des Restes X und der insektiziden Wirkung eine Korrelation zu finden.

Der sich abzeichnende Gedanke der Existenz einer Beziehung zwischen biologischer Aktivität und Hydrolysebeständigkeit des Phosphorsäureesters wurde von METCALF und FUKUTO⁴⁻⁷⁾ aufgenommen. Diese Autoren fanden an einer Reihe substituierter O, O-Diäthylphenylphosphate eine Beziehung zwischen der Enzymhemmung und der Hydrolysegeschwindigkeit der Ester sowie den HAMMETTschen σ -Werten der Substituenten im Phenylrest. Sie konnten zeigen, daß stark elektrophile Substituenten am aromatischen Kern die P—O—C- (aromat.) Bindung lockern, so daß die Möglichkeit der hydrolytischen Spaltung und dadurch die Blockierung des Ferments durch das Phosphatbruchstück erleichtert wird. Zu diesen gleichen Ergebnissen kamen auch andere Autoren⁸⁾⁹⁾.

In einer 1963 von G. SCHRADER¹⁰⁾ veröffentlichten Arbeit wies der Autor speziell bei substituierten O, O-Dialkylphenylthiophosphaten auf eine Beziehung zwischen dem Aciditätsgrad der phenolischen Komponente und der biologischen Wirkung hin.

Dieser Hinweis veranlaßte uns zu Untersuchungen mit dem Ziel zu prüfen, ob die Beziehung über die Abhängigkeit der insektiziden Wirkung vom pK-Wert als Maßzahl für den Aciditätsgrad zu verallgemeinern und quantitativ zu erfassen ist. Wir wählten speziell O, O-Dialkylacetylphenylphosphate und -thiophosphate aus, da der pK-Wert des Acetylphenols in der gleichen Größenordnung liegt wie der einiger p-substituierter Phenolkomponenten bereits bekannter Insektizide. Auch der HAMMETTsche σ -Wert der Acetylgruppe weist auf eine ähnlich starke Elektronenakzeptorwirkung hin wie die von Substituenten einiger wirksamer Insektizide. Wir erwarteten daher auch von diesen Substanzen eine biologische Aktivität.

4) R. L. METCALF u. R. T. FUKUTO, J. Agric. and Food Chem. **4**, 930 (1956).

5) R. L. METCALF u. T. R. FUKUTO, J. Agric. and Food Chem. **12**, 228 (1964).

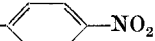
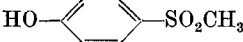
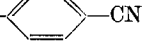
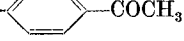
6) R. L. METCALF u. T. R. FUKUTO, J. Agric. and Food Chem. **12**, 231 (1964).

7) R. L. METCALF u. T. R. FUKUTO, J. Econ. Entomol. **55**, 340 (1962).

8) J. DRABEK u. a., Agrochemia **1**, Rocnik V, 24 (1965).

9) SADUROTAMURA u. a., Agric. biol. Chem. **25**, 773 (1961).

10) G. SCHRADER, Z. Naturforschung **18b**, 965 (1963).

Phenolische Komponente	pK _A	$\sigma^{11})$ para
HO—  —NO ₂	7,16 ¹¹⁾	+ 1,270
HO—  —SO ₂ CH ₃	7,83 ¹²⁾	+ 1,049
HO—  —CN	7,95 ¹¹⁾	+ 1,000
HO—  —COCH ₃	8,05 ¹²⁾	+ 0,874

Durch weitere Substitution wollten wir prüfen, inwieweit eine dadurch bedingte Aciditätsänderung die insektizide Wirksamkeit beeinflusst.

Unsere Ergebnisse bestätigen die einleitend gemachten Überlegungen. Tatsächlich besitzt das O,O-Diäthyl-p-acetylphenylphosphat eine gute Toxizität gegen *Musca domestica*, die nur wenig unter der bereits bekannter Insektizide liegt. Das entsprechende m-Acetylphenylphosphat zeigt dagegen eine etwa 20mal schlechtere Wirksamkeit. Dieser Unterschied drückt sich auch im Aciditätsgrad des m-Acetylphenols aus. Während ein p-Substituent die Elektronenverteilung durch induktiven und mesomeren Effekt beeinflusst, bleibt für den m-Substituenten nur der induktive Effekt und damit ein geringerer Einfluß. Dies hat zur Folge, daß das P-Atom schwächer positiviert wird und damit die hydrolytische Spaltung und der sich daran anschließende Angriff auf das nukleophile Zentrum des Fermentes erschwert werden.

Um eventuelle Abhängigkeiten des pK-Wertes vom Lösungsmittel, in dem die Bestimmung durchgeführt wurde, auszuschalten, zogen wir noch zur Untersuchung die IR-Spektroskopie heran. Nach Arbeiten von BAKER¹³⁾ und INGRAHAM¹⁴⁾ besteht zwischen der Verschiebung der OH-Frequenz der Phenole durch verschiedenartige Substituenten und deren Konjugationswechselwirkung mit dem Kern eine Korrelation. So bewirkt eine stark elektrophile Gruppe einer Verschiebung der OH-Valenzschwingung nach kürzeren Wellenzahlen. Um eine größere Genauigkeit zu erreichen, bestimmten wir die Verschiebung durch Differenzmessung, so daß wir lediglich die Abweichung $\Delta\nu_{\text{OH}}$ von der bei 3604 cm⁻¹ liegenden Schwingung des unsubstituierten Phenols ermittelten. Hierbei konnte eine gute Übereinstimmung zwischen der Größe dieser Frequenzverschiebung und der Wirkung gegen

¹¹⁾ H. A. STAAB, Einführung i. d. theor. org. Chem., Weinheim/Bergstr. 1964, S. 585, 626.

¹²⁾ F. G. BORDWELL u. G. D. COOPER, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1058 (1952).

¹³⁾ A. W. BAKER, J. physic. Chem. **62**, 744 (1958).

¹⁴⁾ L. L. INGRAHAM, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2297 (1952).

Hausfliegen der entsprechend substituierten O,O-Dialkyl-phenylphosphate festgestellt werden, wie Tab. 1 zeigt.

Tabelle 1

Substituent	PK _A des Phenols	$\Delta\nu_{\text{OH}}$	LD ₅₀ Fliegen γ/g
4-COCH ₃	8,05	-10 cm ⁻¹	8
3-COCH ₃	9,19	-1 cm ⁻¹	192
H	10,00	—	1500

Die Abb. 1 und 2 zeigen die Abhängigkeit der lg LD₅₀-Werte (Musca domestica) vom pK_A-Wert, zum anderen von der Verschiebung der OH-Valenzschwingung ($\Delta\nu_{\text{OH}}$) der phenolischen Komponenten, wobei noch einige Phenolkomponenten bereits bekannter Phenylphosphate einbezogen sind.

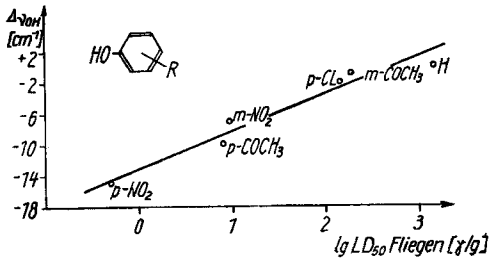


Abb. 1. Abhängigkeit der Wirkung der Diäthylphosphate vom Aciditätsgrad der phenolischen Komponente

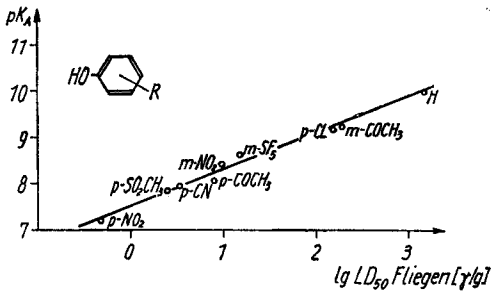


Abb. 2. Abhängigkeit der biologischen Aktivität der Diäthylphosphate gegen Hausfliegen von der Verschiebung der OH-Valenzschwingung der phenolischen Komponente (bezogen auf das unsubstituierte Phenol)

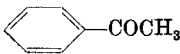
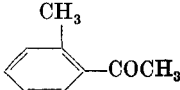
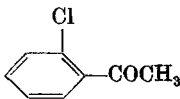
Wie aus der dargestellten Abhängigkeit hervorgeht, besteht eine Beziehung zwischen der Toxizität gegenüber Hausfliegen und der Acidität des aromatischen Restes, die im pK_A-Wert und der Verschiebung der OH-Valenzschwingung zum Ausdruck kommt. Diese Beziehung sollte daher zumindest richtungsweisend für die Vorauswahl von Phenolen sein bei der Suche nach insektizid wirksamen Dialkyl-arylphosphaten.

Bei der Untersuchung der Wechselbeziehung zwischen einer Mehrfachsubstitution der phenolischen Komponente und insektizider Wirksamkeit

schien für eine quantitative Erfassung die o-ständige Substitution zur p-Acetylgruppe geeignet, da sich hierbei nur die Einflüsse der einzelnen Substituenten auf die Reaktionseigenschaften addieren. Wir wählten als zweiten Substituenten das Chlor und die Methylgruppe, da sich beide hinsichtlich ihrer Wechselwirkung mit dem aromatischen Kern grundsätzlich unterscheiden. So ist das Chloratom elektrophil ($\sigma_m = +0,373$), die Methylgruppe besitzt dagegen Elektronendonatoreigenschaften ($\sigma_m = -0,069$). Dies sollte sich auch in den biologischen Ergebnissen widerspiegeln, da eine Verfälschung der Aussage durch sterische Einflüsse auf Grund des etwa gleichen Atomradius (Chlor = 1,8 Å; CH₃ = 2,0 Å) nicht zu erwarten war.

Das O,O-Diäthyl-O-(3-methyl-4-acetylphenyl)-thiophosphat und auch das O,O-Diäthyl-O-(3-chlor-4-acetylphenyl)-thiophosphat zeigen jedoch im Verhältnis zum O,O-Diäthyl-O-(4-acetylphenyl)-thiophosphat eine verminderte Wirkung gegen Hausfliegen (Tab. 2). Gleichzeitig trat allerdings auch eine Senkung der Warmblütertoxizität ein. Dieses Ergebnis spiegelt also nicht die auf Grund der entgegengesetzten elektronischen Eigenschaften des Zweitsubstituenten erwartete unterschiedliche Beeinflussung der biologischen Aktivität wider.

Tabelle 2

$(C_2H_5O)_2\overset{\text{S}}{\underset{\uparrow}{\text{P}}}-O-Aryl$	LD ₅₀ Fliegen γ/g	LD ₅₀ Ratte mg/kg
Aryl:		
	10,4	1706
	18,5	3000
	175,0	4000

Dieser Effekt wurde von G. SCHRADER¹⁵⁾ auch in der Parathion-Methylreihe und beim O,O-Dimethyl-O-(4-methylmercaptophenyl)-thiophosphat gefunden. Beim O,O-Dimethyl-O-(p-cyanophenyl)-thiophosphat⁹⁾ bewirkt jedoch nur die Methylgruppe — in Übereinstimmung mit ihrer Elektronendonatoreigenschaft — eine Minderung der insektiziden Aktivität.

Ein Hinweis auf dieses unterschiedliche Verhalten sollte, da alle vier p-Substituenten (—NO₂, —SO₂CH₃, —CN und —COCH₃) durch ihren stark

¹⁵⁾ G. SCHRADER, Angew. Chem. **73**, 331 (1961).

elektrophilen Charakter die gleichen Substitutionseffekte hervorrufen, im sterischen Verhalten zu suchen sein. So besitzt die CN-Gruppe, im Gegensatz zu den anderen angularen Gruppen, eine lineare Struktur. Dies hat zur Folge, daß durch Eintritt eines weiteren Substituenten eine gegenseitige räumliche Behinderung unwahrscheinlich ist und daher die Substitutionseinflüsse voll wirksam werden können. Bei der NO_2 - und CH_3CO -Gruppe kann es dagegen bei gleicher Substitution durch die gewinkelte Form zu einer entsprechenden Behinderung kommen, die zu einer teilweisen Aufhebung der koplanaren Anordnung führt, so daß die optimale Wechselwirkung mit den π -Elektronen des aromatischen Restes aufgehoben wird. Beweise dafür liefern die Arbeiten von G. W. WHELAND¹⁶⁾, in denen an einer Reihe von Phenolen durch Aciditätsmessung und Bestimmung der σ -Werte die sterische Mesomeriebehinderung untersucht wurde. So konnte nur beim p-Cyanophenol, nicht aber beim Nitrophenol, das additive Verhalten des σ -Wertes bei doppelter o-Substitution festgestellt werden. Bei p-Nitrophenol stimmten die gemessenen und die berechneten Werte nicht überein; dies weist auf eine Unterdrückung der Konjugationswechselwirkung hin. Beim Nitrobenzol wurde festgestellt, daß schon eine einfache o-Substitution, wie sie im o-Chlornitrobenzol oder o-Nitrotoluol vorliegt, eine Störung der koplanaren Anordnung hervorruft. So beträgt der Torsionswinkel im o-Chlornitrobenzol 39° und im o-Nitrotoluol 34° ¹⁷⁾. Einen weiteren Hinweis auf das Vorliegen einer sterischen Hinderung liefert ein Vergleich der UV-Spektren von Parathion-methyl-[O,O-Dimethyl-O-(4-nitrophenyl-)thiophosphat] und dem Fenitrothion [O,O-Dimethyl-O-(3-methyl-4-nitrophenyl-)thiophosphat]¹⁸⁾. Beide Verbindungen besitzen ein fast gleiches Absorptionsmaximum, der molare Extinktionskoeffizient ist jedoch bei letzterem deutlich herabgesetzt, was auf eine geringe Abweichung aus der planaren Anordnung hinweist, wie sie im Parathionmethyl zu finden ist.

Die von uns an O,O-Diäthyl-acetylphenylthiophosphaten durchgeführten UV-spektroskopischen Untersuchungen zeigen ähnliche Ergebnisse. So liegt das Absorptionsmaximum beim O,O-Diäthyl-O(4-acetylphenyl)thiophosphat, ebenso wie beim O,O-Diäthyl-O-(3-Methyl-4-acetylphenyl-)thiophosphat und auch beim O,O-Diäthyl-O-(3-chlor-4-acetylphenyl-)thiophosphat bei 250 m μ . Jedoch sinkt das Extinktionsmaximum durch diese ortho-Substitution (Tab. 3).

Ein Vergleich der biologischen Wirkung der drei isomeren Acetylphenylphosphate mit dem pK-Wert und der Verschiebung der OH-Valenzschwin-

¹⁶⁾ G. W. WHELAND, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2492 (1948).

¹⁷⁾ P. C. LAUTERBACH, J. chem. Physics **38**, 1432 (1963).

¹⁸⁾ Y. NISHIZAWA u. a., Agric. biol. Chem. **25**, 606 (1961).

Tabelle 3

$\begin{array}{c} \text{S} \\ \uparrow \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{Aryl} \end{array}$	ϵ_{max}
$\text{Aryl} = \text{C}_6\text{H}_4-\text{COCH}_3$	6693
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3-\text{COCH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	6599
$\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCH}_3$	6354

Tabelle 4

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R} \end{array}$	pK_{A} des Phenols	$\Delta\nu_{\text{OH}}$	LD_{50} Fliegen γ/g
R = 2-COCH ₃	10,26 ¹⁹⁾	-564 cm ⁻¹ ²⁰⁾	315
3-COCH ₃	9,19	- 1 cm ⁻¹	192
4-COCH ₃	8,08	- 10 cm ⁻¹	8
H	10,00	-	1500

gung ($\Delta\nu_{\text{OH}}$) der entsprechenden Acetylphenole weist auf eine Sonderstellung des O, O-Diäthyl-O-(2-acetylphenyl)-phosphats hin (s. Tab. 4).

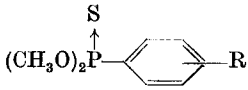
Die ausgeprägte Verschiebung der Wellenzahlen sowie die Aciditätsminderung sind die Folge der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung, die durch die Ausbildung eines sechsgliedrigen Ringes sehr erleichtert ist. In diesem Falle können die Werte keine echten Aussagen sein über die Größe des elektrophilen Charakters und damit der Hydrolysebeständigkeit des Phosphats, denn durch Phosphorylierung werden die Wasserstoffbrücke und die Überlagerung der induktiven und mesomeren Effekte aufgehoben. Weitere Substitution bleibt, unabhängig von der Natur und der Stellung des Substituenten, ohne entscheidenden Einfluß auf die insektizide Wirkung, obwohl Aciditätsänderungen eintreten. Lediglich die 2-Methylgruppe mindert die Toxizität gegen Hausfliegen deutlich (s. Tab. 5).

Eine Korrelation zwischen pK-Wert und Abtötungsrate geht aus der Tab. 5 nicht hervor. Eine Übereinstimmung bleibt allerdings auch hier: Der Thiophosphorsäureester, der aus dieser Reihe das am stärksten saure Phenol enthält, zeigt die beste biologische Wirkung. So bewirkt das O, O-Dimethyl-

¹⁹⁾ W. INGOLD, *Helv. chim. Acta* **29**, 1929 (1946).

²⁰⁾ S. ROSEN u. B. AKERMARK, *Acta chem. Scand.* **17**, 1909 (1963).

Tabelle 5

	pK_{MCS} des Phenols	% Fliegenabtötung mit 0,1proz. acet. Lösung
R = 2-chlor-4-methyl-6-acetyl	10,8	9
3,4-dichlor-6-acetyl	9,5	66
3-methyl-4-chlor-6-acetyl	11,3	100
3,5-dimethyl-6-acetyl	10,3	100
3-methyl-4-nitro-6-acetyl	8,1	100

O-(2-acetyl-4-nitro-5-methylphenyl)-thiophosphat selbst in einer Anwendungskonzentration von 0,01% noch eine 100proz. Abtötung. Wenn wir den von uns in Methylcellosolve/H₂O ermittelten pK_{MCS} -Wert mit dem von SOMMER²¹⁾ angegebenen Faktor auf pK_{H_2O} umrechnen, so ergibt sich ein Wert von 6,95. Dieser Aciditätsgrad entspricht dem des 2,4,5-Trichlorphenols, dessen O,O-Dimethyl-thiophosphorsäureester als mindertoxisches Insektizid zur Bekämpfung von Dipteren im Pflanzenschutz schon lange Eingang gefunden hat.

Experimenteller Teil

Die Umsetzung der durch FRIESSche Verschiebung oder FRIEDEL-KRAFTS-Reaktion gewonnenen Acetylphenole zu 0,0-Dialkyl-phosphor- und -thiophosphorsäureestern geschah nach bereits bekannten Methoden²²⁾. Die erhaltenen Produkte wurden entweder durch Hochvakuumdestillation (Phosphate) oder säulenchromatographisch an neutralem Al₂O₃ gereinigt.

0,0-Dimethyl-phosphorsäureesterchlorid und das entsprechende Thiophosphorsäureesterchlorid gewannen wir durch Einwirkung von Methanol auf POCl₃ bzw. PSCl₃. 0,0-Diäthyl-phosphorsäureesterchlorid stellten wir durch Chlorierung des Phosphits her, das Schwefelanalogue durch Einwirkung von Äthanol. Natronlauge auf PSCl₃.

0,0-Diäthyl-0-(4-acetylphenyl)-phosphat

Ausbeute: 20 g = 74% d. Th., farbloses Öl, $Kp_{0,02} = 167-169^\circ C$, $n_D^{20} = 1,4979$.

Analyse: ber.: P 11,44;
gef.: P 10,72.

0,0-Diäthyl-0-(3-acetylphenyl)-phosphat

Ausbeute: 21 g = 77% d. Th., hellgelbes Öl, $Kp_{0,001} = 139-141^\circ C$, $n_D^{20} = 1,4899$.

Analyse: ber.: P 11,44;
gef.: P 11,42.

²¹⁾ P. F. SOMMER, Dissertation ETH Zürich 1961 und W. SIMON, Angew. Chem. **76**, 772 (1964).

²²⁾ J. LECOCQ u. A. R. TODD, J. chem. Soc. [London] **1954**, 2381. B. MILLER, J. Amer. chem. Soc. **82**, 3924 (1960).

0,0-Diäthyl-0-(4-acetylphenyl)thiophosphat

Ausbeute: 26 g = 90% d. Th., hellgelbes Öl, $D_{20} = 1,178$, $n_D^{25} = 1,5251$.
 Analyse: ber.: P 10,78; S 11,11;
 gef.: P 10,60; S 11,85.

0,0-Diäthyl-0-(3-methyl-4-acetylphenyl)thiophosphat

Ausbeute: 20 g = 66% d. Th., weiße Kristalle, F = 56 °C.
 Analyse: ber.: P 10,28; S 10,59;
 gef.: P 10,66; S 10,50.

0,0-Diäthyl-0-(3-chlor-4-acetylphenyl)thiophosphat

Ausbeute: 29 g = 90% d. Th., hellbraunes Öl, $D_{20} = 1,31$, $n_D^{25} = 1,5491$.
 Analyse: ber.: P 9,61; S 9,91; Cl 11,00;
 gef.: P 9,44; S 10,21; Cl 11,15.

0,0-Dimethyl-0-(2-chlor-4-methyl-6-acetylphenyl)thiophosphat

Ausbeute: 20 g = 65% d. Th., braunes Öl, $n_D^{25} = 1,5468$.
 Analyse: ber.: P 10,06; S 10,38;
 gef.: P 9,31; S 10,48.

0,0-Dimethyl-0-(3-methyl-4-chlor-6-acetylphenyl)thiophosphat

Ausbeute: 23 g = 80% d. Th., braunes Öl, $n_D^{25} = 1,5510$.
 Analyse: ber.: P 10,06; S 10,38;
 gef.: P 9,57; S 10,41.

0,0-Dimethyl-0-(3,4-dichlor-6-acetylphenyl)thiophosphat

Ausbeute: 29 g = 88% d. Th., braunes Öl, $D_{20} = 1,4020$, $n_D^{25} = 1,5631$.
 Analyse: ber.: P 9,42; S 9,70; Cl 21,61;
 gef.: P 9,00; S 9,62; Cl 21,70.

0,0-Dimethyl-0-(3,5-dimethyl-6-acetylphenyl)thiophosphat

Ausbeute: 30 g = 93% d. Th., braunes Öl, $n_D^{25} = 1,5198$.
 Analyse: ber.: P 10,65; S 10,99;
 gef.: P 9,30; S 9,52.

0,0-Dimethyl-0-(3-methyl-4-nitro-6-acetylphenyl)thiophosphat

Ausbeute: 26 g = 81% d. Th., hellbraunes Öl, $D_{20} = 1,3139$, $n_D^{25} = 1,5593$.
 Analyse: ber.: P 9,71; S 10,03;
 gef.: P 9,70; S 9,80.

Halle und Wolfen, Institut für Technische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg und Chemisch-Biologisches Institut des VEB Farbenfabrik Wolfen.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. August 1967.