



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 07 C 61/15
A 01 N 53/00



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

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

636 072

⑳ Gesuchsnummer: 3353/78

㉔ Anmeldungsdatum: 29.03.1978

㉓ Priorität(en): 31.03.1977 GB 13621/77

㉒ Patent erteilt: 13.05.1983

㉑ Patentschrift
veröffentlicht: 13.05.1983

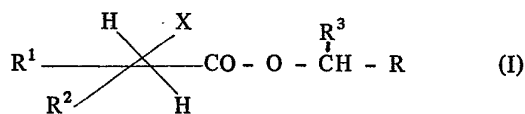
㉑ Inhaber:
Shell Internationale Research Maatschappij B.V.,
Den Haag (NL)

㉒ Erfinder:
John Hugh Davies, Canterbury/Kent (GB)
Michael John Bull, Lower Halstow/Kent (GB)

㉓ Vertreter:
Kirker & Cie. SA, Genève

⑤④ Cyclopropylcarboxylate mit Pesticidwirkung.

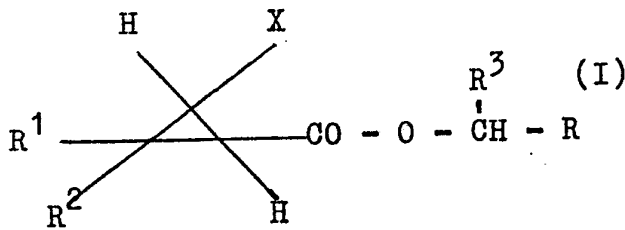
⑤⑦ Neue Cyclopropylcarboxylate der Formel



in der X ein Halogenatom, R¹ ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe, R² eine Alkylgruppe oder R¹ und R² zusammen eine Alkylkette, R³ ein Wasserstoffatom, eine Cyano-, Äthynyl- oder Thioamidgruppe, und R eine Phenoxyphenyl-, Benzylphenyl-, Phenylthiophenyl-, Benzylfuryl-, Halophenyl-, Phthalimido-, Tetrahydro-phthalimido- oder Halophenoxyphenylgruppe bedeuten, werden als Pesticid, insbesondere Insecticid und Acaricid verwendet.

PATENTANSPRÜCHE

1. Cyclopropylcarboxylate der Formel



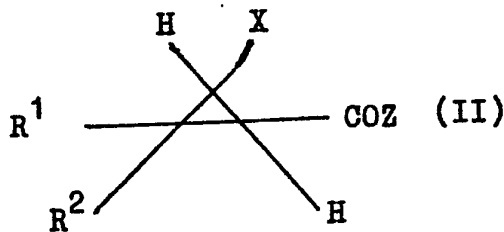
in der X ein Halogenatom, R¹ ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe, R² eine Alkylgruppe oder R¹ und R² zusammen eine Alkylkette, R³ ein Wasserstoffatom, eine Cyano-, Äthynyl- oder Thioamidgruppe, und R eine Phenoxyphenyl-, Benzylphenyl-, Phenylthiophenyl-, Benzylfuryl-, Halophenyl-, Phthalimido-, Tetrahydro-phthalimido- oder Halophenoxyphenylgruppe bedeuten.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X ein Halogenatom, R¹ ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, R² eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder R¹ und R² zusammen eine Alkylkette mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen, R³ ein Wasserstoffatom oder eine Cyano- oder Äthynylgruppe und R eine Phenoxyphenyl-, Benzylfuryl-, Phthalimido- oder Tetrahydrophthalimidogruppe ist.

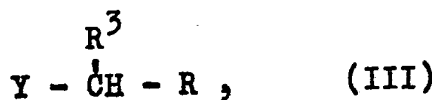
3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass X ein Chlor-, Brom- oder Fluoratom ist.

4. Verbindungen nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ und R² jeweils eine Methylgruppe bedeuten oder das eine eine Methylgruppe und das andere ein Wasserstoffatom.

5. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Cyclopropylverbindung der Formel II



umsetzt mit einer substituierten Alkylverbindung der Formel III

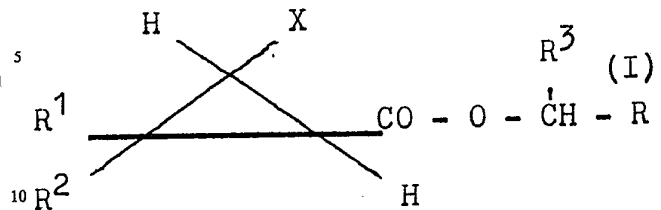


wobei einer der Substituenten Y und Z eine OH-Gruppe bedeutet und der andere ein Halogenatom, und X, R¹, R², R³ und R die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart eines Halogenwasserstoffakzeptors.

6. Pesticide Mittel, enthaltend eine Verbindung der Formel I.

Die Erfindung betrifft Cyclopropylcarboxylate, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und pesticide Mittel, enthaltend diese Verbindungen.

Die erfindungsgemässen Verbindungen besitzen die allgemeine Formel



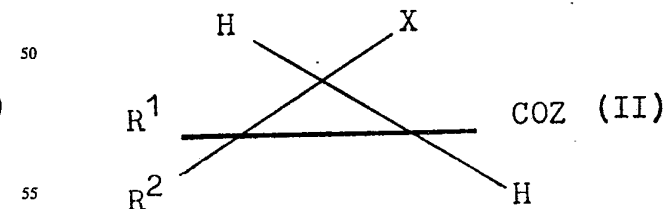
in der X ein Halogenatom, R¹ ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe, R² eine Alkylgruppe oder R¹ und R² zusammen eine Alkylkette, R³ ein Wasserstoffatom, eine Cyano-, Äthynyl- oder Thioamidgruppe und R eine Phenoxyphenyl-, Benzylphenyl-, Phenylthiophenyl-, Benzylfuryl-, Halogenphenyl-, Phthalimido-, Tetrahydrophthalimido- oder Halogenphenoxyphenylgruppe bedeutet.

Bevorzugte erfindungsgemässe Verbindungen sind solche der allgemeinen Formel I, in der X ein Halogenatom, R¹ ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, R² eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder R¹ und R² zusammen eine Alkylkette mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen, R³ ein Wasserstoffatom oder eine Cyano- oder Äthynylgruppe und R eine Phenoxyphenyl-, Benzylfuryl-, Phthalimido- oder Tetrahydrophthalimidogruppe bedeutet.

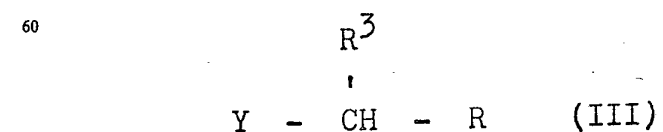
Der Substituent X ist bei den erfindungsgemässen Verbindungen ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chlor-, Brom- oder Fluoratom. Besonders günstige Ergebnisse bezüglich der pesticiden Wirksamkeit der Verbindungen wurden erzielt, wenn X ein Chloratom ist.

Die Substituenten R¹ und R² sind vorzugsweise beide Methylgruppen oder der eine eine Methylgruppe und der andere ein Wasserstoffatom.

Die erfindungsgemässen Cyclopropylcarboxylate können auf übliche Weise hergestellt werden, z.B. durch Überesterung der entsprechenden Säure mit dem entsprechenden Alkohol. Zwei allgemein bevorzugte Verfahren umfassen entweder die Umsetzung des Säurechlorids mit dem Alkohol in Gegenwart einer Base (z.B. eines Amins wie Triäthylamin) oder die Umsetzung der Säure mit dem entsprechenden Alkylhalogenid in Gegenwart einer Base (z.B. einem Alkalisalz wie Kaliumcarbonat). So besteht ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Verbindungen in der Umsetzung einer Cyclopropylverbindung der Formel II



mit einer substituierten Alkylverbindung der Formel III



in der einer der Substituenten Y und Z eine OH-Gruppe und der andere ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chloratom bedeutet und X, R¹, R², R³ und R die oben angegebene Be-

deutung haben, in Gegenwart eines Halogenwasserstoffakzeptors, z. B. einer Base, wie einer organischen oder anorganischen Base. Die Reaktion wird günstigerweise in einem inerten Lösungsmittel durchgeführt und kann bei Umgebungstemperatur, z. B. bei einer Temperatur im Bereich von 5 bis 50 °C durchgeführt werden.

Für die Herstellung der erfindungsgemässen Cyclopropylcarboxylate sind die Ausgangssubstanzen im wesentlichen eine substituierte Cyclopropylcarbonsäure oder ein einfaches Derivat davon (z. B. eine Verbindung der Formel II) und ein Alkylalkohol oder ein einfaches Derivat davon (z. B. eine Verbindung der Formel III). Die Alkohole und einfachen Derivate davon sind bekannte Verbindungen, aber die Cyclopropylsäure und deren Derivate sind neue Verbindungen. Diese neuen Verbindungen und ein Verfahren zu ihrer Herstellung sind in der britischen Anmeldung 3164/77 angegeben. Dieses Verfahren besteht im wesentlichen in einer Dihalogenisierung der entsprechenden Dehalogenencyclopropylcarbonsäure in Gegenwart eines Dehalogenierungsmittels, z. B. von Zink und einer niederen Alkansäure wie Essigsäure oder Propionsäure.

Die erfindungsgemässen Cyclopropylcarboxylate sind von Interesse als Pesticide, insbesondere als Insekticide und Acaricide für Landwirtschaft und Haushalt. Sie zeigen insbesondere eine überraschende Aktivität als «knockdown»-Mittel für fliegendes Ungeziefer, wie *Musca domestica* und sind damit geeignet als Insekticide für den Haushalt. Die Erfindung betrifft daher auch pesticide Mittel, umfassend einen Träger und/oder ein oberflächenaktives Mittel zusammen mit einem Cyclopropylcarboxylat der Formel I als Wirkstoff. Die Erfindung betrifft auch die Bekämpfung an Insekten und/oder Acariden an einer Stelle, wobei auf diese Stelle eine pestizid wirksame Menge eines erfindungsgemässen Cyclopropylcarboxylats oder eines eine solche Verbindung enthaltenden Mittels aufgebracht wird.

Der Ausdruck «Träger», wie er hier verwendet wird, bedeutet eine Substanz die anorganisch oder organisch und synthetisch oder natürlich sein kann, mit der die wirksame Verbindung vermischt oder zubereitet wird, um ihr Aufbringen auf die Pflanzen, den Samen, Boden oder einen anderen zu behandelnden Gegenstand oder ihre Lagerung, den Transport oder die Handhabung zu erleichtern. Der Träger kann fest oder flüssig sein. Irgendeine der üblicherweise zur Zubereitung von Pesticiden, Herbiziden oder Fungiciden angewandten Substanzen kann auch hier angewandt werden.

Geeignete feste Träger sind natürliche und synthetische Tone und Silicate, z. B. natürliche Kieselerden wie Diatomenerde, Magnesiumsilicate, z. B. Talk, Magnesiumaluminiumsilicate, z. B. Attapulgit und Vermiculite, Aluminiumsilicate, z. B. Kaolinite, Montmorillonite und Glimmer, Calciumcarbonate, Calciumsulfat, synthetische hydratisierte Siliciumoxide und synthetische Calcium- oder Aluminiumsilicate, Elemente, z. B. Kohlenstoff und Schwefel, natürliche und synthetische Harze, wie z. B. Coumaronharze, Polyvinylchlorid und Styrolpolymer- und -copolymer, feste Polychlorphenole, Bitumina, Wachse, wie z. B. Bienenwachs, Paraffinwachs und chlorierte Mineralwachse und feste Düngemittel, z. B. Superphosphate.

Geeignete flüssige Träger sind Wasser, Alkohole, z. B. Isopropanol und Glykole, Ketone, z. B. Aceton, Methyläthylketon und Cyclohexanon, Äther, aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Benzol, Toluol und Xylol, Erdölfraktionen, z. B. Kerosin und leichte Mineralöle, chlorierte Kohlenwasserstoffe, z. B. Tetrachlorkohlenstoff, Perchloräthylen, Trichloräthan sowie verflüssigte normalerweise gasförmige Verbindungen. Häufig sind Gemische verschiedener Flüssigkeiten geeignet.

Das oberflächenaktive Mittel kann ein Emulgiermittel oder ein Dispersions- oder ein Netzmittel sein. Es kann nichtionisch oder ionisch sein. Irgendeines der üblicherweise zur Herstellung von Pesticiden, Herbiziden oder Fungiciden angewandten Mittel kann auch hier angewandt werden. Beispiele für geeignete oberflächenaktive Mittel sind die Natrium- oder Calciumsalze von Polyacrylsäuren und Ligninsulfonsäuren, die Kondensationsprodukte von Fettsäuren oder aliphatischen Aminen oder Amidinen mit mindestens 12 Kohlenstoffatomen im Molekül mit Äthylenoxid und/oder Propylenoxid, Fettsäureester von Glycerin, Sorbitan, Saccharose oder Pentaerythrit, Kondensate dieser Substanzen mit Äthylenoxid und/oder Propylenoxid, Kondensationsprodukte von Fettalkoholen oder Alkylphenolen, z. B. p-Octylphenol oder p-Octylcresol mit Äthylenoxid und/oder Propylenoxid, Sulfate oder Sulfonate dieser Kondensationsprodukte, Alkali- oder Erdalkalisalze, vorzugsweise Natriumsalze von Schwefel- oder Sulfonsäureester, enthaltend mindestens 10 Kohlenstoffatome im Molekül, z. B. Natriumlaurylsulfat, Natrium-sec-alkylsulfate, Natriumsalze von sulfoniertem Rizinusöl und Natriumalkylarylsulfonate, wie Natriumdodecylbenzolsulfonat und Polymere aus Äthylenoxid und Copolymere aus Äthylenoxid und Propylenoxid.

Die erfindungsgemässen Mittel können als benetzbare Pulver, Stäubemittel, Granulate, Lösungen, emulgierbare Konzentrate, Emulsionen, Suspensionskonzentrate und Aerosole hergestellt werden. Benetzbare Pulver sind üblicherweise so zusammengesetzt, dass sie 25, 50 bzw. 75% Wirkstoff und üblicherweise neben dem festen Träger 31 bis 0 Gew.-% Dispersionsmittel und wenn nötig 0 bis 10 Gew.-% Stabilisator(en) und/oder andere Zusätze wie Penetrantien oder Klebrigmacher enthalten. Stäubemittel sind üblicherweise als Staubkonzentrate zubereitet und besitzen eine ähnliche Zusammensetzung wie diejenige der benetzbaren Pulver, jedoch ohne Dispersionsmittel und werden auf dem Feld bzw. bei der Anwendung mit weiterem festen Träger verdünnt, um ein Mittel zu erhalten, das üblicherweise 1/2 bis 10 Gew.-% Wirkstoff enthält. Granulate werden üblicherweise mit einer Teilchengröße von 0,152 bis 1,676 mm hergestellt und können durch Agglomerations- oder Imprägnierverfahren hergestellt werden. Im allgemeinen enthalten Granulate bzw. Körner 0,5 bis 25 Gew.-% Wirkstoff und 0 bis 10 Gew.-% Zusätze wie Stabilisatoren, Modifikatoren zur langsamen Freisetzung des Wirkstoffs und Bindemittel. Emulgierbare Konzentrate enthalten üblicherweise neben dem Lösungsmittel und wenn notwendig Co-Lösungsmittel 10 bis 50 Gew.-% Wirkstoff, 2 bis 20% (Gew./Vol.) Emulgatoren und 0 bis 20% (Gew./Vol.) entsprechende Zusätze wie Stabilisatoren, Penetrantien und Korrosionshemmer. Suspensionskonzentrate sind so zusammengesetzt, dass man ein stabiles, nicht sedimentierendes fließfähiges Produkt erhält und enthalten üblicherweise 10 bis 75 Gew.-% Wirkstoff, 0,5 bis 15 Gew.-% Dispersionsmittel, 0,1 bis 10 Gew.-% Suspensionsmittel, wie Schutzkolloide und thixotrope Mittel und 0 bis 10 Gew.-% entsprechende Zusätze wie Antischaummittel, Korrosionshemmer, Stabilisatoren, Penetrantien und Klebrigmacher und als Träger, Wasser oder eine organische Flüssigkeit, in der der Wirkstoff im wesentlichen unlöslich ist. Bestimmte organische Feststoffe oder anorganische Salze können in dem Träger gelöst werden, um zur Verhinderung der Sedimentation oder als Frostschutzmittel bei Wasser zu dienen.

Die Erfindung betrifft auch wässrige Dispersionen und Emulsionen, z. B. Mittel, die erhalten worden sind durch Verdünnen eines benetzbaren Pulvers oder eines Konzentrats nach der Erfindung mit Wasser. Diese Emulsionen können in Form von Wasser-in-Öl- oder von Öl-in-Wasser-

Emulsionen vorliegen und eine dicke, mayonnaiseartige Konsistenz besitzen.

Die erfindungsgemässen Mittel können auch andere Bestandteile, z. B. andere Verbindungen mit pesticider, herbicider oder fungicider Wirksamkeit enthalten.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Herstellung von α -Cyano-3-phenoxybenzyl-3-chlor-2,2-dimethylcyclopropyl-carboxylat

0,75 g (5,0 mMol) 3-Chlor-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure und 1,45 g (5,0 mMol) α -Cyano-3-phenoxybenzylbromid wurden bei Raumtemperatur in 30 ml Aceton gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Die Ätherauszüge wurden viermal mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Beim Entfernen des Lösungsmittels erhielt man ein gelbes Öl, das durch Eluieren aus einer Silicagelsäule unter Verwendung von 3% Aceton/Hexan gereinigt wurde.

R.I. n_D^{20} 1,5623.

Analyse für $C_{20}H_{18}NO_3Cl$:

berechnet: C 67,6 H 5,1 N 3,9%

gefunden: C 67,7 H 5,1 N 3,8%

Beispiel 2

Herstellung von 5-Benzyl-3-furylmethyl-3-chlor-2,2-dimethylcyclopropyl-carboxylat

0,7 g (4,7 mMol) 3-Chlor-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure in 20 ml Toluol wurden 45 Minuten mit überschüssigem Thionylchlorid unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das überschüssige 3-Chlor-2,2-dimethylcyclopropan-säurechlorid in 20 ml Toluol zu 1,1 g (5,8 mMol) 5-Benzyl-3-hydroxymethylfuran und 1,0 g Triäthylamin in 20 ml Toluol bei Raumtemperatur gegeben. Das Gemisch wurde über Nacht gerührt, mit Wasser verdünnt und mit Diäthyläther extrahiert. Die Ätherauszüge wurden zweimal mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Beim Entfernen des Lösungsmittels erhielt man ein orangefarbenes Öl, das durch Eluieren aus einer Silicagelsäule mit Toluol gereinigt wurde.

R.I. n_D^{21} 1,5414.

Analyse für $C_{18}H_{19}O_3Cl$:

berechnet: C 67,8 H 6,0%

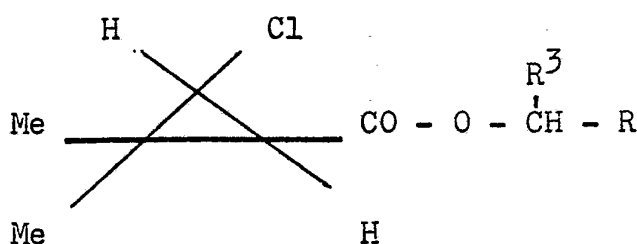
gefunden: C 67,8 H 6,1%

Beispiele 3 bis 5

Weitere erfindungsgemässe Verbindungen wurden ähnlich wie in den vorigen Beispielen beschrieben hergestellt.

25 Diese Verbindungen und ihre physikalischen Daten sind in Tabelle I angegeben.

Tabelle I



Beispiel Nr.	R ³	R	R.I. (Brechungsindex)	Analyse für
3	H	3,4,5,6-Tetrahydrophthalimido	n_D^{21} 1,5270	$C_{15}H_{18}NO_4Cl$ berechnet: C 57,8 H 5,8 N 4,5% gefunden: C 57,2 H 5,1 N 4,2%
4	H	3-Phenoxyphenyl	n_D^{21} 1,5627	$C_{19}H_{19}O_3Cl$ berechnet: C 68,9 H 5,8% gefunden: C 69,0 H 5,8%
5	-C $\equiv$ CH	3-Phenoxyphenyl	n_{D21} 1,5642	$C_{21}H_{19}O_3Cl$ berechnet: C 71,1 H 5,4% gefunden: C 71,1 H 5,5%

Beispiel 6

Die insekticide Wirksamkeit der erfindungsgemässen Verbindung wurde an den folgenden Schädlingen untersucht:

Insekten: *Musca domestica* (M. d.)
Phaedon cochleariae (P. c.)
Spodoptera littoralis (S. l.)
Aphis fabae (A. f.)

Im folgenden sind die für jede Schädlingsart angewandten Verfahren angegeben.

(1) *Musca domestica* (M. d.): Eine Lösung von 0,4 Gew.-% der zu untersuchenden Verbindung in Aceton wurde hergestellt und in einer Mikrometerspritze aufgezogen. 2 bis 3 Tage alte erwachsene weibliche Stubenfliegen (*Musca dome-*

55 stica) wurden mit Kohlendioxid anästhesiert und 1 μ l der zu untersuchenden Lösung auf die Bauchseite des Unterleibs jeder Fliege aufgebracht. Es wurden 20 Fliegen untersucht. Die behandelten Fliegen wurden in Gläsern gehalten, die mit Papiertüchern abgedeckt waren, die durch ein elastisches
60 Band festgehalten wurden. Baumwollkissen, die mit verdünnter Zuckerlösung getränkt waren, wurden auf das Tuch als Nahrung gelegt. Nach 24 Stunden wurde der Prozentsatz der toten und sterbenden Fliegen notiert.

(2) *Phaedon cochleariae* (P. c.): Die Verbindungen wurden als Lösungen oder Suspensionen in Wasser, enthaltend 20 Gew.-% Aceton und 0,05% Netzmittel (Triton-X-100) zubereitet. Die Zubereitungen enthielten 0,4 Gew.-% der zu untersuchenden Verbindung. Rüben und breite Bohnen wür-

den jeweils auf ein Blatt zurückgeschnitten und auf der Unterseite des Blattes mit der oben angegebenen Zubereitung besprüht. Das Besprühen wurde mit einer Sprühvorrichtung durchgeführt, die 340 l/ha abgab und die Pflanzen gingen auf einem Förderband unter der Sprühvorrichtung durch. Nach dem Besprühen wurden die Pflanzen 30 Minuten bis 1 Stunde getrocknet und dann jede Pflanze in eine 450-ml-Flasche gegeben, an der der Boden entfernt worden war. Zehn erwachsene 2 bis 3 Wochen alte Senfkäfer (*Phaedon choleariae*) wurden auf die besprühten Blätter jeder Rübenpflanze gegeben. Die offenen Enden der Flasche wurden mit Papiertüchern verschlossen, die mit elastischen Bändern festgehalten wurden. Die Mortalität wurde nach 24 Stunden berechnet.

(3) *Spodoptera littoralis* (S.l.): Es wurden Blattpaare von breiten Bohnenpflanzen entfernt und auf Filterpapier in Petrischalen aus Kunststoff gegeben. Die Blätter wurden wie unter (2) angegeben besprüht, wobei die gleichen Konzentrationen angewandt wurden. Nach dem Besprühen wurden die Blätter 30 Minuten bis 1 Stunde getrocknet und dann jedes Blattpaar mit 10 Larven von Ägyptischem Baumwollkäfer (*Spodoptera littoralis*) beimpft. Nach 24 Stunden wurde der Prozentsatz an toten und sterbenden Larven notiert.

(4) *Aphis fabae* (A.f.). Blattpaare wurden von reifen Bohnenpflanzen entfernt und mit der Unterseite nach oben auf Filterpapier in 9 cm grosse Petrischalen gelegt. 10 bis 20 5 bis 7 Tage alte erwachsene Aphiden wurden auf ein Filterpapier in einer 5 cm grossen Petrischale gesetzt und mit einem Drahtnetz bedeckt. Die Blätter und die Aphiden wurden parallel mit einer 0,2%igen Lösung oder Suspension der Verbindung in 20% Aceton in Wasser, enthaltend 0,05% Triton-X-100 besprüht. Nach dem Besprühen wurden die Aphiden auf die besprühten Blätter gesetzt und der Prozentsatz der toten und sterbenden Tiere nach 24 Stunden notiert.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle II angegeben, in der die untersuchten Tiere durch die oben angegebenen Anfangsbuchstaben gekennzeichnet sind und A eine vollständige Abtötung, B eine gewisse Abtötung und C keine Abtötung der untersuchten Arten angibt.

Tabelle II
Insektizide Wirkung

Verbindung nach Beispiel	M.d.	P.c.	S.l.	A.f.
1	A	A	A	B
3	C	A	B	A
4	A	A	A	A
5	A	A	A	A
2	A	B	A	A

Beispiel 7

Die acaricide Wirksamkeit der erfindungsgemässen Verbindungen wurde an dem folgenden Schädling untersucht: *Tetranychus urticae* (T.u.)

Es wurde das folgende Testverfahren angewandt. Blattscheiben, die aus grünen Bohnenpflanzen ausgeschnitten worden waren, wurden mit 10 roten Spinnmilben, wie in Beispiel 6 für *Phaedon choleariae* beschrieben, 1 h nach dem Trocknen beimpft. Die Mortalität wurde 24 h nach dem Beimpfen notiert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle III angegeben, wobei die gleiche Bewertung, wie in den vorigen Beispielen, angewandt wird.

Tabelle III
Acaricide Wirksamkeit

Verbindung nach Beispiel Nr.	T.u.
1	A

Beispiel 8

Die Anfangsaktivität (knockdown) der erfindungsgemässen Verbindungen wurde an der gemeinen Stubenfliege (*Musca domestica*) mit Hilfe des Kearns-March Kammertests bestimmt.

Die Kearns-March Kammer besteht aus einem 61 × 30,5 cm grossen transparenten Glaszylinder, in den die Fliegen durch eine Gleitplatte an einem Ende eingebracht werden können. 0,2 ml einer 20%igen MeCl₂/80% Shellsol K Lösung, enthaltend den Wirkstoff, wurde 1,5 s lang mit 0,7 kg/cm² in die Kammer gesprüht und weitere 2 s Luft zugeführt, um die gleichmässige Verteilung des Sprays zu erleichtern. Ungefähr 70 Fliegen wurden für jeden Versuch angewandt und die Anfangswirkung 1, 2, 3, 4, 5, 7 bzw. 10 min nach dem Versprühen bestimmt.

Die Verbindungen wurden in 6 Gruppen entsprechend der Konzentration des Wirkstoffs eingeteilt, die erforderlich ist, um eine 90%ige Anfangswirkung nach 10 min zu erzielen, und zwar nach folgendem Schema:

- Gruppe 0 90% nach 10 min = Konzentration 0,025 %
- Gruppe 1 90% nach 10 min = Konzentration 0,05 %
- Gruppe 2 90% nach 10 min = Konzentration 0,1 %
- Gruppe 3 90% nach 10 min = Konzentration 0,2 %
- Gruppe 4 90% nach 10 min = Konzentration 0,4 %
- Gruppe 5 90% nach 10 min = Konzentration 0,4 %
- Gruppe 6 keine Anfangswirkung bei 0,4%

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle IV angegeben.

Tabelle IV
Anfangsaktivität

Verbindung nach Beispiel Nr.	Bewertung
1	Gruppe 0
2	Gruppe 0
3	Gruppe 1
4	Gruppe 0
5	Gruppe 0