



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 C 121/75
A 01 N 37/34

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

640 513

⑳ Gesuchsnummer:	2574/79	㉓ Inhaber:	American Cyanamid Company, Wayne/NJ (US)
㉒ Anmeldungsdatum:	19.03.1979		
㉓④ Priorität(en):	20.03.1978 US 890568 20.03.1978 US 890721	㉗ Erfinder:	Gerald Berkelhammer, Princeton/NJ (US) Venkataraman Kameswaran, Princeton Junction/NJ (US)
㉔ Patent erteilt:	13.01.1984		
㉕ Patentschrift veröffentlicht:	13.01.1984	㉘ Vertreter:	A. Braun, Braun, Hérítier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel

⑤④ **Optisch aktive Phenylalkansäure-m-phenoxybenzylester.**

⑤⑦ ((+)- α -Cyano-m-phenoxybenzyl)-(+)- α -isopropyl-4-di-
oder -tri-fluormethoxyphenylacetat eignen sich für
die Bekämpfung von Insekten und Milben. Sie können
wie in der US-PS Nr. 4 199 595 beschrieben erhalten
werden.

Die entsprechenden optisch aktiven Säuren können
durch Racematspaltung aus den racemischen Säuren er-
halten werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. ((±)-α-Cyano-m-phenoxybenzyl)-(+)α-isopropyl-4-di- und -tri-fluormethoxyphenylacetat.

2. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten und Milben, dadurch gekennzeichnet, dass man ((±)-α-Cyano-m-phenoxybenzyl)-(+)α-isopropyl-4-di- oder -tri-fluor-

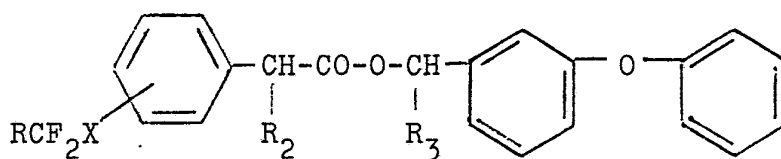
methoxyphenylacetat auf die Insekten bzw. Milben, ihren Lebensraum, ihre Brutstätten oder ihr Futter aufbringt.

3. Insektizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es 5 ((±)-α-Cyano-m-phenoxybenzyl)-(+)α-isopropyl-4-di- oder -tri-fluormethoxyphenylacetat enthält.

In der ZA-Patentanmeldung Nr. 73/4462 sind Zehntausende von Phenylelessigsäureestern, u. a. 3'-Phenoxybenzyl-α-isopropyl-4-methoxyphenylacetat, -α-isopropyl-3-methoxyphenylacetat, -α-isopropyl-4-chlorphenylacetat, -α-isopropyl-4-methylphenylacetat, -α-isopropyl-3-chlorphenylacetat und -α-isopropyl-4-fluorphenylacetat, beschrieben. Es wird angegeben, dass viele dieser Verbindungen wirksame

Schädlingsbekämpfungsmittel sind und sich für die Bekämpfung der verschiedensten Insekten und Milben eignen. Es werden jedoch weder die erfindungsgemässen Ester noch Verfahren zur Synthese derselben beschrieben.

Gegenstand der US-PS Nr. 4 199 595 sind Phenylalkansäure-m-phenoxybenzylester der Formel:



worin der Substituent der Formel RCF_2X in m- oder p-Stellung zu dem Kohlenstoffatom steht, an das die Alkansäureestergruppe gebunden ist, X Schwefel, Sauerstoff, Sulfinyl oder Sulfonyl bedeutet, R Wasserstoff, Fluor, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl darstellt, R_2 Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, tert.-Butyl oder Isopropenyl bedeutet und R_3 Wasserstoff oder Cyano darstellt, sowie die optischen Isomeren dieser Verbindungen.

Die genannte US-PS offenbart auch Verfahren zur Herstellung der oben definierten Verbindungen und Verfahren zur Bekämpfung von Insekten und Milben.

Bei der weiteren Bearbeitung dieses Gebiets hat sich gezeigt, dass einigen der in der genannten US-PS beschriebenen Ester besonders grosse Bedeutung zukommt, wenn sie von optisch aktiven Säuren abgeleitet sind.

Gegenstand der Erfindung sind daher die Ester aus racemischem α-Cyano-m-phenoxybenzylalkohol und (+)-α-Isopropyl-4-di- oder -tri-fluormethoxyphenylelessigsäure, ein insektizides Mittel und ein Verfahren zur Bekämpfung von Insekten und Milben, die wie in der genannten US-PS beschrieben ausgeführt werden können.

Die Herstellung der racemischen Säuren und ihrer Ester ist in der genannten US-PS beschrieben. Die optisch aktiven Säuren können aus den racemischen Säuren durch Racematspaltung erhalten werden, die in üblicher Weise ausgeführt werden kann.

Durch die folgenden Beispiele wird die Erfindung weiter erläutert.

Beispiel 1

Optische Spaltung von

α-Isopropyl-4-difluormethoxyphenylelessigsäure

Eine warme Lösung (60°C) von 4,96 g (–)-α-Phenylethylamin in 20 ml wässrigem Ethanol (60% Ethanol) wird zu einer warmen Lösung (60°C) von 20 g der racemischen Säure in 50 ml wässrigem Ethanol (60% Ethanol) gegeben, wobei mit einem Magnetrührer gerührt wird. Während des langsamen Abkühlens der Lösung auf Zimmertemperatur fällt das Salz in Form einer weissen kristallinen Substanz aus. Nach Stehenlassen der Mischung über Nacht werden die Feststoffe abfiltriert, mit 10 ml wässrigem Ethanol gewaschen und getrocknet. Man erhält so 9,5 g Substanz vom F. = 184 bis 188°C. Der Drehwert der aus diesem Salz erhaltenen Säure beträgt $[\alpha]_D^{25} = +37,1^\circ$

(CHCl_3 , C = 1,439 g/100 ml). Zweimaliges Umkristallisieren dieses Salzes aus wässrigem Ethanol (60% Ethanol) führt zu weissen Nadeln vom F. = 185 bis 187°C, und die daraus erhaltene Säure zeigt $[\alpha]_D^{\text{Zimmertemp.}} = +40,4^\circ$ (CHCl_3 , C = 1,353 g/100 ml).

30 Herstellung von ((±)-α-Cyano-m-phenoxybenzyl)-(+)α-isopropyl-4-difluormethoxyphenylacetat

Die oben erhaltene (+)-Säure wird nach den in den Beispielen 15 und 16 der oben erwähnten US-PS beschriebenen Arbeitsweisen in den Ester übergeführt. $N^{23}_D = 1,5432$; 35 NMR (CDCl_3) delta 6,8 bis 7,5 (m, 13H, ArH), 6,43 (t, J = 7,4 Hz, 1H, OCHF_2), 6,30 und 6,23 (2S, 1H, CH-CN), 3,27 (d, J = 10 Hz, 1H, $\text{CH-CH}(\text{CH}_3)_2$).

Beispiel 2

Optische Spaltung von

α-Isopropyl-4-trifluormethoxyphenylelessigsäure

Eine Mischung aus 26,2 g der racemischen Säure und 12,1 g (–)-α-Phenylethylamin in 2 l wässrigem Ethanol (60% Ethanol) wird zum Lösen auf einem Dampfbad erwärmt und langsam auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen. Das Salz wird abfiltriert und getrocknet. Man erhält 16,9 g Substanz vom F. = 189 bis 193°C. Das Salz wird zweimal aus einem Liter bzw. 600 ml wässrigem Ethanol (60% Ethanol) umkristallisiert, und man erhält 8,0 g Substanz vom F. = 194 bis 196°C. Die (+)-Säure wird durch Neutralisieren des Salzes mit verdünnter Salzsäure, Extrahieren mit Ether und Verdampfen des Lösungsmittels erhalten.

55 $[\alpha]_D^{25} = +35,5^\circ$ (CHCl_3 , C = 6,0 g/100 ml).

Herstellung von ((±)-α-Cyano-m-phenoxybenzyl)-(+)α-isopropyl-4-trifluormethoxyphenylacetat

Unter Verwendung der (+)-α-Isopropyl-4-trifluormethoxyphenylelessigsäure wird nach den in den Beispielen 15 und 16 der obigen US-PS beschriebenen Arbeitsweisen das Produkt als blassgelbes Öl erhalten.

$[\alpha]_D^{25} = 6,1^\circ$ (CHCl_3 , C = 5 g/100 ml).

Bei der Bewertung der insektiziden Wirkung der vorstehend beschriebenen Ester nach den in der genannten US-PS beschriebenen Arbeitsweisen werden die aus den folgenden Ergänzungen zu den Tabellen I bis III der genannten US-PS ersichtlichen Ergebnisse erhalten.

Tabelle I
Bewertung der insektiziden Wirkung

Verbindung	% Mortalität Tabakraupenlarve		Blatthüpfer		Blattlaus	
	I. Entwicklungsstadium	ppm	100	10	1	0,1
$\begin{array}{c} \text{(+)-Säure} \\ \text{F}_2\text{CHO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CN})-\text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{Alkohol} \end{array}$	300	100	100	100	100	100
	10	100	100	100	100	100

Tabelle II
Bewertung der insektiziden Wirkung

Verbindung	% Mortalität Moskitolarven		Baumwollraupe		Mexikanische Marienkäfer	
	1,2	0,4	1000	100	300	10
$\begin{array}{c} \text{(+)-Säure} \\ \text{F}_2\text{CHO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CN})-\text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{Alkohol} \end{array}$	100	100	100	100	100	100
	100	100	100	100	100	100

Tabelle III
Insektizide Wirkung

Verbindung	% Mortalität Phosphatresistente Möbel		Tabakraupe im 3. Entwicklungsstadium		Kohlrabe im 3. Entwicklungsstadium	
	1000	300	1000	100	1000	100
$\begin{array}{c} \text{(+)-Säure} \\ \text{F}_2\text{CHO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CN})-\text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{Alkohol} \end{array}$	100	100	100	100	100	100
	100	100	100	100	100	100