

(19)



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: A 01 N 37/08

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENT SCHRIFT** A5



618 319

(21) Gesuchsnummer: 8901/76

(22) Anmeldungsdatum: 12.07.1976

(24) Patent erteilt: 31.07.1980

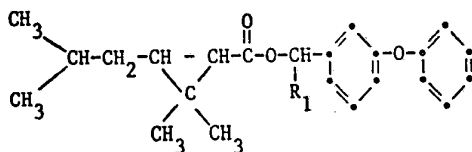
(45) Patentschrift
veröffentlicht: 31.07.1980

(73) Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

(72) Erfinder:
Dr. Jozef Drabek, Oberwil BL
Dr. Saleem Farooq, Ettingen
Dr. Laurenz Gsell, Basel
Dr. Odd Kristiansen, Möhlin
Willy Meyer, Riehen

(54) Schädlingsbekämpfungsmittel.

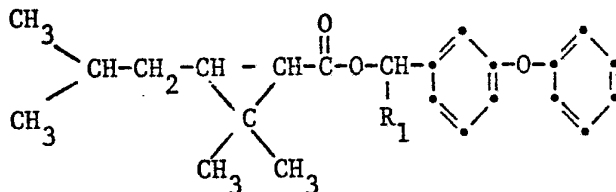
(57) Das Mittel enthält als aktive Komponente einen
2,2-Dimethyl-3-isobutylcyclopropankarbonsäureester
der Formel



worin R₁ Wasserstoff, Cyano oder Aethinyl bedeutet.

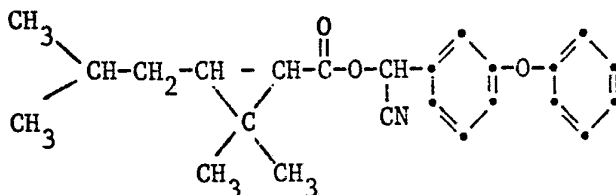
PATENTANSPRÜCHE

1. Ein Mittel zur Bekämpfung von Schädlingen, welches als aktive Komponente einen 2,2-Dimethyl-3-isobutylcyclopropankarbonsäureester der Formel



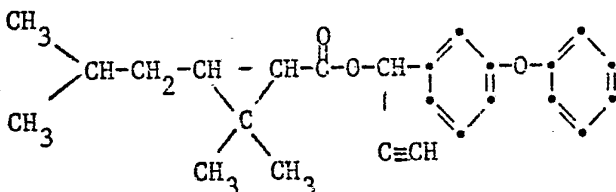
enthält, worin R₁ Wasserstoff, Cyano oder Äthynyl bedeutet.

2. Ein Mittel gemäss Patentanspruch 1, welches als aktive Komponente die Verbindung der Formel



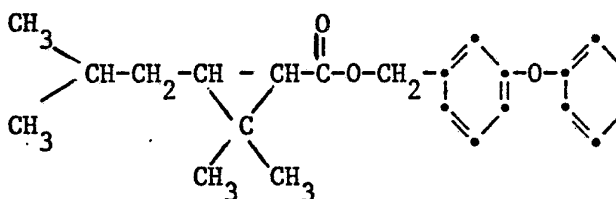
enthält.

3. Ein Mittel gemäss Patentanspruch 1, welches als aktive Komponente die Verbindung der Formel



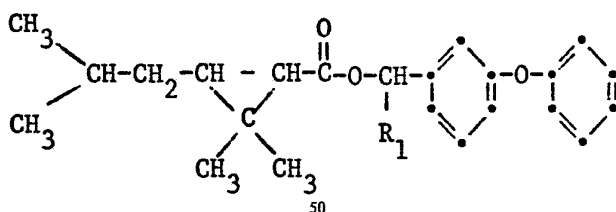
enthält.

4. Ein Mittel gemäss Patentanspruch 1, welches als aktive Komponente die Verbindung der Formel



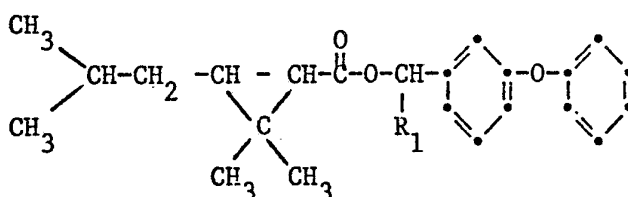
enthält.

5. Die Verwendung von 2,2-Dimethyl-3-isobutylcyclopropankarbonsäureester der Formel



worin R₁ Wasserstoff, Cyano oder Äthynyl bedeutet, zur Bekämpfung von verschiedenartigen tierischen und pflanzlichen Schädlingen.

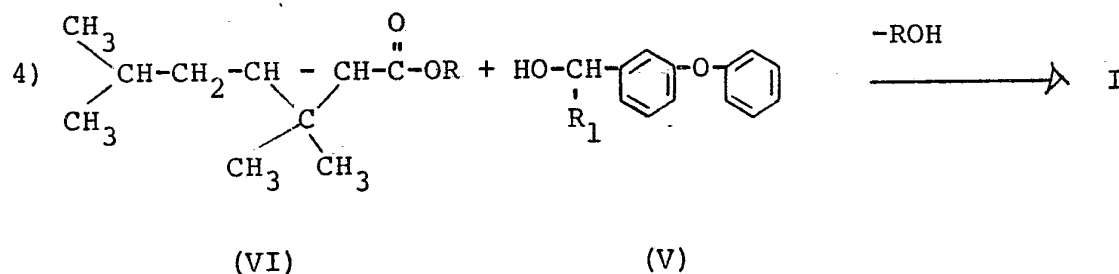
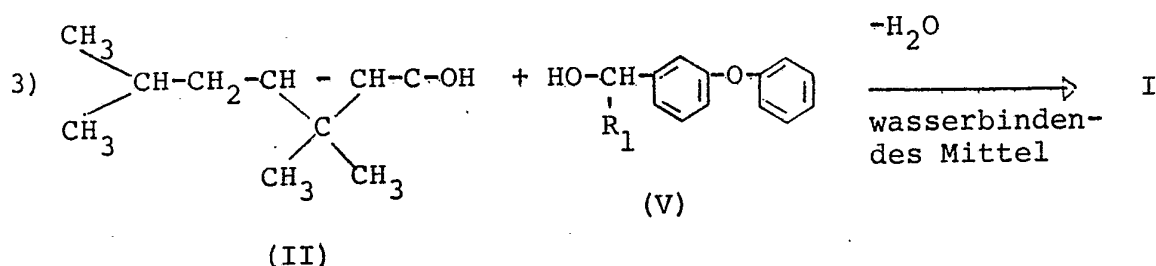
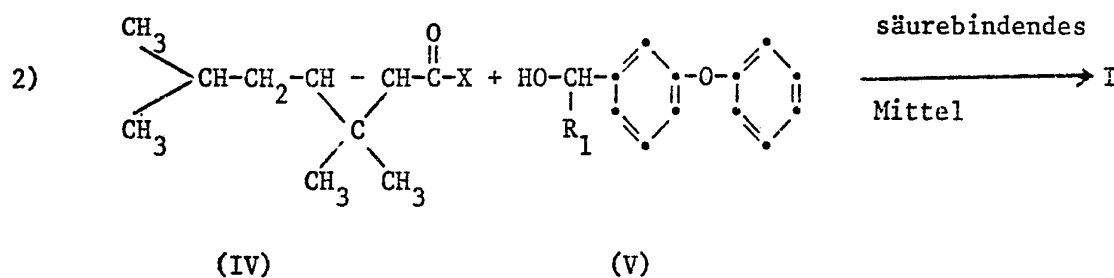
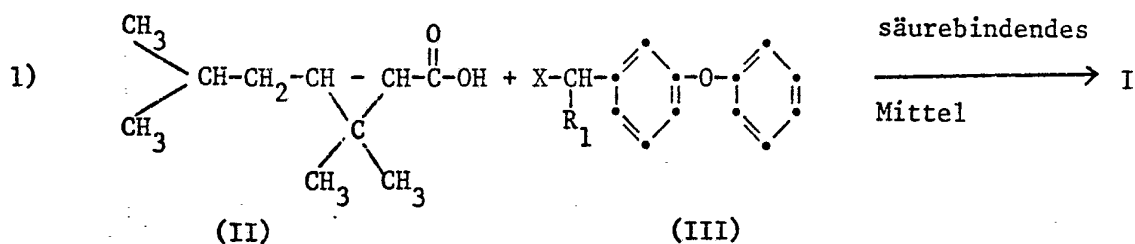
Die vorliegende Erfindung betrifft ein Schädlingsbekämpfungsmittel, welches als aktive Komponente einen 2,2-Dimethyl-3-isobutylcyclopropankarbonsäureester der Formel



(I)

enthält, worin R₁ Wasserstoff, Cyano oder Äthynyl bedeutet.

Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden z. B. wie folgt hergestellt:



In den Formeln III und V hat R_1 die für die Formel I angegebene Bedeutung.

In den Formeln III und IV steht X für ein Halogenatom, insbesondere Chlor oder Brom- und in der Formel VI steht R für C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere für Methyl oder Äthyl. Als säurebindendes Mittel für die Verfahren 1 und 2 kommen insbesondere tertiäre Amine, wie Trialkylamine und Pyridin, ferner Hydroxide, Oxide, Carbonate und Bicarbonate von Alkali- und Erdalkalimetallen sowie Alkalimetallalkoholate wie z. B. Kalium-*t*-Butylat und Natriummethylat in Betracht. Als wasserbindendes Mittel für das Verfahren 3 kann z. B. Dicyclohexylcarbodiimid verwendet werden. Die Verfahren 1 bis 4 werden bei einer Reaktionstemperatur zwischen -10 und 100°C , meist zwischen 20 und 80°C bei normalem oder erhöhtem Druck und vorzugsweise in einem inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittel durchgeführt. Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel eignen sich z. B. Äther und ätherartige Verbindungen wie Diäthyläther, Dipropyläther, Dioxan, Dimethoxyäthan und Tetrahydrofuran; Amide wie *N,N*-dialkylierte Carbonsäureamide; aliphatische, aromatische sowie halogenierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform und Chlorbenzol; Nitrile wie Acetonitril; Dime-

thylsulfoxid und Ketone wie Aceton und Methyläthylketon. Das Verfahren 2 kann auch in wässriger Lösung durchgeführt werden.

Die Ausgangsstoffe der Formeln II bis VI sind bekannt oder können analog bekannten Methoden hergestellt werden. Eine Methode zur Herstellung der Verbindung der Formel II ist im Beispiel 1 beschrieben.

Die Verbindung der Formel I liegt als Gemisch von verschiedenen optisch aktiven Isomeren vor, wenn bei der Herstellung nicht einheitlich optisch aktive Ausgangsmaterialien verwendet wurden. Die verschiedenen Isomeregemische können nach bekannten Methoden in die einzelnen Isomeren aufgetrennt werden. Unter der Verbindung der Formel I versteht man sowohl die einzelnen Isomeren als auch deren Gemische.

Die Verbindungen der Formel I eignen sich zur Bekämpfung von verschiedenartigen tierischen und pflanzlichen Schädlingen.

So können sie zur Bekämpfung von Vertretern der phytopathogenen Milben beispielsweise aus der Gattung Tetranychus und Panonychus sowie Zecken der Familien Dermanyssidae und Ixodidae eingesetzt werden. Insbesondere eignen sie sich jedoch zur Bekämpfung von Insekten, z. B. der Familien

Tettigoniidae, Gryllidae, Gryllotalpidae, Blattidae, Reduviidae, Pyrrhocoridae, Cimicidae, Delphacidae, Aphididae, Diaspididae, Pseudococcidae, Scarabaeidae, Dermestidae, Coccinellidae, Tenebrionidae, Chrysomelidae, Bruchidae, Tineidae, Noctuidae, Lymantriidae, Pyralidae, Culicidae, Tipulidae, Stomoxyidae, Trypetidae, Muscidae, Calliphoridae und Pulicidae.

Vor allem eignen sich Verbindungen der Formel I zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Insekten, insbesondere pflanzenschädigenden Frassinsekten, in Zier- und Nutzpflanzen, insbesondere in Baumwollkulturen (z. B. gegen *Spodoptera littoralis* und *Heliothis virescens*) und Gemüsekulturen (z. B. gegen *Leptinotarsa decemlineata* und *Myzus persicae*).

Wirkstoffe der Formel I zeigen auch eine sehr günstige Wirkung gegen Fliegen wie z. B. *Musca domestica* und Mückenlarven.

Die akarizide bzw. insektizide Wirkung lässt sich durch Zusatz von anderen Insektiziden und/oder Akariziden wesentlich verbreitern und an gegebene Umstände anpassen. Als Zusätze eignen sich z. B. org. Phosphorverbindungen; Nitrophenole und deren Derivate; Formamidine; Harnstoffe; andere pyrethrinartige Verbindungen sowie Karbamate und chlorierte Kohlenwasserstoffe.

Mit besonderem Vorteil werden Verbindungen der Formel I auch mit Substanzen kombiniert, welche einen synergistischen oder verstärkenden Effekt auf Pyrethroide ausüben. Beispiele solcher Verbindungen sind u. a. Piperonylbutoxid, Propinyläther, Propinylloxime, Propinylcarbamate und Propinylphosphonate, 2-(3,4-Methylenedioxyphenoxy)-3,6,9-trioxaundecan (Sesamex resp. Sesoxane), S,S,S-Tributylphosphorothioate, 1,2-Methylenedioxy-4-[2-(octylsulfonyl)-propyl]-benzol.

Verbindungen der Formel I können für sich allein oder zusammen mit geeigneten Träger und/oder Zuschlagsstoffen eingesetzt werden. Geeignete Zuschlagsstoffe können fest oder flüssig sein und entsprechen den in der Formulierungstechnik üblichen Stoffen wie z. B. natürlichen oder regenerierten Stoffen, Lösungs-, Dispergier-, Netz-, Haft-, Verdickungs-, Binde- und/oder Düngemittel.

Die Herstellung erfindungsgemässer Mittel erfolgt in an sich bekannter Weise durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe der Formel I mit den geeigneten Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Zusatz von gegenüber den Wirkstoffen inerten Dispergier- oder Lösungsmitteln. Die Wirkstoffe können in den folgenden Aufarbeitungsformen vorliegen und angewendet werden:

Feste Aufarbeitungsformen:

Stäubemittel, Streumittel,
Granulate (Umhüllungsgranulate,
Imprägnierungsgranulate und
Homogengranulate).

Flüssige Aufarbeitungsformen:

- a) in Wasser dispergierbare Wirkstoffkonzentrate:
Spritzpulver (wetable powders),
Pasten, Emulsionen.
- b) Lösungen.

Der Gehalt an Wirkstoff in den oben beschriebenen Mitteln liegt zwischen 0,1 bis 95%, dabei ist zu erwähnen, dass bei der Applikation aus dem Flugzeug oder mittels anderer geeigneter Applikationsgeräte Konzentrationen bis zu 99,5% oder sogar reiner Wirkstoff eingesetzt werden können. Die Wirkstoffe der Formel I können beispielsweise wie folgt formuliert werden (Teile bedeuten Gewichtsteile):

Stäubemittel:

Zur Herstellung eines a) 5%igen und b) 2%igen Stäubemittels werden die folgenden Stoffe verwendet:

- a) 5 Teile Wirkstoff,
95 Teile Talkum;
 - b) 2 Teile Wirkstoff,
1 Teil hochdisperse Kieselsäure,
97 Teile Talkum.
- Der Wirkstoff wird mit den Trägerstoffen vermischt und vermahlen.

Granulat:

- 10 Zur Herstellung eines 5%igen Granulats werden die folgenden Stoffe verwendet:

- 5 Teile Wirkstoff,
0,25 Teile Epichlorhydrin,
0,25 Teile Cetylpolyglykoläther,
15 3,50 Teile Polyäthylenglykol,
91 Teile Kaolin (Korngröße 0,3 bis 0,8 mm).

Die Aktivsubstanz wird mit Epichlorhydrin vermischt und mit 6 Teilen Aceton gelöst, hierauf wird Polyäthylenglykol und Cetylpolyglykoläther zugesetzt. Die so erhaltene Lösung wird auf Kaolin aufgesprüht und anschließend das Aceton im Vakuum verdampft.

Spritzpulver:

- 25 Zur Herstellung eines a) 40%igen, b) und c) 25%igen, d) 10%igen Spritzpulvers werden folgende Bestandteile verwendet:

- a) 40 Teile Wirkstoff,
5 Teile Ligninsulfonsäure-Natriumsalz,
1 Teil Dibutyl-naphthalinsulfonsäure-Natriumsalz,
54 Teile Kieselsäure;
- 30 b) 25 Teile Wirkstoff,
4,5 Teile Calcium-Ligninsulfonat,
1,9 Teile Champagne-Kreide/Hydroxyäthylcellulose-Gemisch (1:1),
35 1,5 Teile Natrium-dibutyl-naphthalinsulfonat,
19,5 Teile Kieselsäure,
19,5 Teile Champagne-Kreide,
28,1 Teile Kaolin;
- c) 25 Teile Wirkstoff,
40 2,5 Teile Isooctylphenoxy-polyäthyl-äthanol,
1,7 Teile Champagne-Kreide/Hydroxyäthylcellulose-Gemisch (1:1),
8,3 Teile Natriumaluminiumsilikat,
16,5 Teile Kieselgur,
- 45 46 Teile Kaolin;
- d) 10 Teile Wirkstoff,
3 Teile Gemisch der Natriumsalze von gesättigten Fettalkoholsulfaten,
5 Teile Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensat,
50 82 Teile Kaolin.

Der Wirkstoff wird in geeigneten Mischern mit dem Zuschlagstoff innig vermischt und auf entsprechenden Mühlen und Walzen vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

Emulgierbare Konzentrate:

- 60 Zur Herstellung eines a) 10%igen, b) 25%igen und c) 50%igen emulgierbaren Konzentrats werden folgende Stoffe verwendet:

- a) 10 Teile Wirkstoff,
3,4 Teile epoxydiertes Pflanzenöl,
3,4 Teile eines Kombinationsemulgators, bestehend aus
65 Fettalkoholpolyglykoläther und Alkylarylsulfonat-Calcium-Salz,
40 Teile Dimethylformamid,
43,2 Teile Xylol;

- b) 25 Teile Wirkstoff,
2,5 Teile epoxydiertes Pflanzenöl,
10 Teile eines Alkylarylsulfonat/Fettalkoholpolyglykol-
äther-Gemisches,
5 Teile Dimethylformamid,
57,5 Teile Xylol;
c) 50 Teile Wirkstoff,
4,2 Teile Tributylphenol-Polyglykoläther,
5,8 Teile Calcium-Dodecylbenzolsulfonat,
20 Teile Cyclohexanon,
20 Teile Xylol.

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

Sprühmittel:

Zur Herstellung eines a) 5%igen und b) 95%igen Sprühmittels werden die folgenden Bestandteile verwendet:

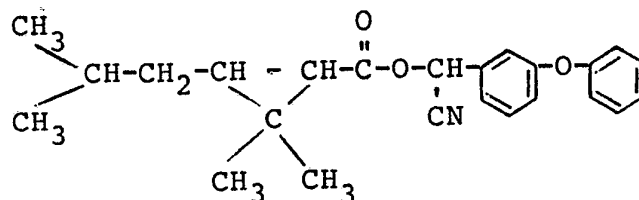
- a) 5 Teile Wirkstoff,
1 Teil Epichlorhydrin,
94 Teile Benzin (Siedegrenzen 160 bis 190° C);

- b) 95 Teile Wirkstoff,
5 Teile Epichlorhydrin.

Beispiel 1

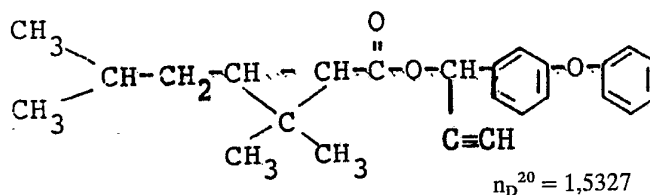
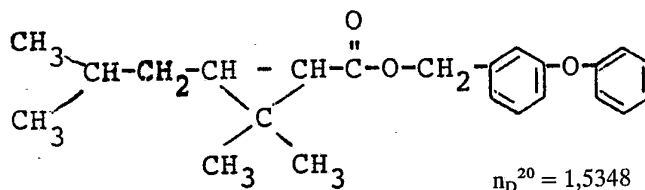
Herstellung von 2,2-Dimethyl-3-isobutylcyclopropan-säure- α -cyano-3-phenoxy-benzylester

- Zu einer Lösung von 6,75 g α -Cyano-3-phenoxy-benzylal-
kohol in 40 ml Benzol werden 2,6 g Pyridin in 10 ml Benzol
und dann bei einer Temperatur von 5 bis 10° C wird das Chlo-
rid der 2,2-Dimethyl-3-isobutylcyclopropan-säure zugetropft,
welches durch 4stündiges Kochen von 5,1 g 2,2-Dimethyl-
3-isobutylcyclopropan-karbonsäure und 5,1 g Thionylchlorid
hergestellt wurde. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend
2 Stunden gerührt und 12 Stunden stehengelassen. Zur Aufar-
beitung wird das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen. Die
organische Phase wird mit 1%iger Salzsäure, zweimal mit
Wasser und zweimal mit 5%iger Natriumbikarbonatlösung
gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Ben-
zols erhält man die Verbindung der Formel



mit einer Refraktion von $n_D^{25} = 1,5307$.

Auf analoge Weise werden auch folgende Verbindungen hergestellt:



Beispiel 2

A. Insektizide Frassgift-Wirkung

Tabak- und Kartoffelstauden wurden mit einer 0,05%igen wässrigen Wirkstoffemulsion (erhalten aus einem 10%igen emulgierbaren Konzentrat) besprüht.

Nach dem Antrocknen des Belages wurden die Tabak- und Kartoffelpflanzen mit Raupen von *Spodoptera littoralis* im L₃-Stadium und von *Heliothis virescens* im L₃-Stadium besetzt.

Der Versuch wurde bei 24° C und 60% relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

Die Verbindungen gemäss Beispiel 1 zeigten im obigen

- 50 Test eine positive Frassgift-Wirkung gegen *Spodoptera littoralis* und *Heliothis virescens* Raupen.

B. Insektizide Kontakt-Wirkung

- Ein Tag vor der Applikation des Wirkstoffes wurden in
55 Töpfen angezogene Puffbohnen (*Vicia faba*) mit etwa 200 Blattläusen (*Aphis fabae*) pro Pflanze infiziert. Die Applikation einer Spritzbrühe in einer Konzentration von 1000 ppm (hergestellt aus einem 25%igen wetttable powder) erfolgte mittels Druckluftspritze auf die mit Läusen besetzten Blätter.
60 Die Bonitierung erfolgte 24 Stunden nach der Applikation. Die Verbindungen gemäss Beispiel 1 zeigten im obigen Test gute Kontakt-Wirkung gegen *Aphis fabae*.