

Ausschliessungspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

0152 047

Int.Cl.³

3(51) **A 01 N 53/00**
C 07 C 121/75
C 07 C 69/743

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) AP A 01 N/ 222 666
(31) P2928986.9

(22) 16.07.80
(32) 18.07.79

(44) 18.11.81
(33) DE

(71) SIEHE (73)

(72) FUCHS, RAINER,DR.;HAMANN, INGEBORG,DR.;HOMEYER, BERNHARD,DR.;BEHREZ, WOLFGANG,DR.;DE;
STENDEL, WILHELM,DR.;DE;

(73) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; LEVERKUSEN; DE;

(74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN, 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

(54) INSEKTIZIDE UND AKARIZIDE MITTEL

(57)Die Erfindung betrifft insektizide und akarizide Mittel fuer die Anwendung in der Land- und Forstwirtschaft, im Material- und Vorratsschutz und auf dem Hygienesektor.Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von neuen Mitteln mit verbesserter insektizider und akarizider Wirkung bei guter Pflanzenvertraeglichkeit und guentiger Warmbluetertoxizitaet. Erfindungsgemaess enthalten die neuen Mittel als Wirkstoff mindestens ein Stereoisomeres von 2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-1-carbonsaeure- α -cyano-3-phenoxy-4-fluorbenzylester der Formel (I) und (1R)-cis und (1R)-trans-2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-1-carbonsaeure-(R,S)- α -cyano-3-phenoxy-4-fluor-benzylester der Formel (IIa) bzw. (IIb) neben Streckmitteln und/oder oberflaechenaktiven Mitteln. -Formeln I, IIa und IIb

Berlin, den 3.12.1980

AP C 07 C/222 666

57 728/11

222666 -1-

Insektizide und akarizide Mittel

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft insektizide und akarizide Mittel mit einem Gehalt an neuen Stereoisomeren von 2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlor-vinyl)-cyclopropan-1-carbonsäure- α -cyano-3-phenoxy-4-fluor-benzylestern, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Insektizide und Akarizide in der Land- und Forstwirtschaft, im Material- und Vorratsschutz sowie auf dem Hygienesektor.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bereits bekannt, daß Gemische der (+)-cis- und (+)-trans-Formen von 2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlor-vinyl)-cyclopropan-1-carbonsäure-(+)- α -cyano-3-phenoxy-4-fluor-benzylester insektizid und akarizid wirksam sind (vergleiche DE-OS 2 709 264).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von neuen Mitteln mit verbesserter insektizider und akarizider Wirkung bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Stereoisomere von 2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlor-vinyl)-cyclopropan-

222666 - 2 -

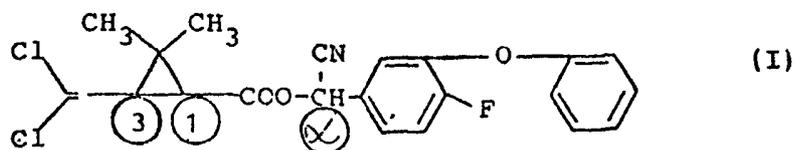
3.12.1980

AP C 07 C/222 666

57 728/11

1-carbonsäure- α -cyano-3-phenoxy-4-fluor-benzylester mit den gewünschten Eigenschaften aufzufinden, die als Wirkstoff in insektiziden und akariziden Mitteln geeignet sind.

Es wurden die folgenden Stereoisomeren von 2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-1-carbonsäure- α -cyano-3-phenoxy-4-fluorbenzylester der Formel (I)

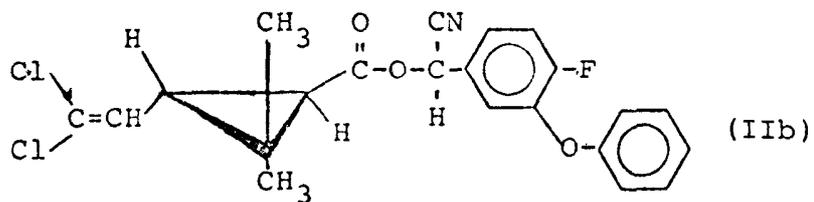
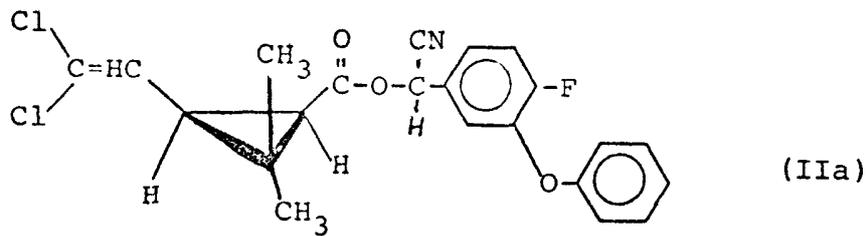


in welcher die asymmetrischen C-Atome ①, ③ und α folgende Konfiguration besitzen:

Isomer	Absolute Konfiguration am Zentrum		
	1	3	α
5			
a)	R	R	R
b)	R	R	S
c)	R	S	S
d)	R	S	R
10 e)	S	S	S
f)	S	S	R
g)	S	R	S
h)	S	R	R

gefunden.

- 15 Es wurden außerdem die neuen (1R)-cis und (1R)-trans-2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-1-carbonsäure-(R,S)- α -cyano-3-phenoxy-4-fluor-benzylester der Formel (IIa) bzw. (IIb)



gefunden.

Besonders bevorzugt sind die Isomeren a-d der Formel I.

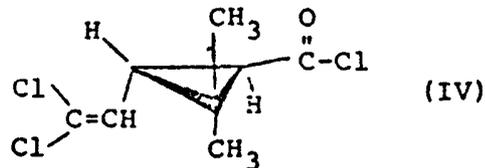
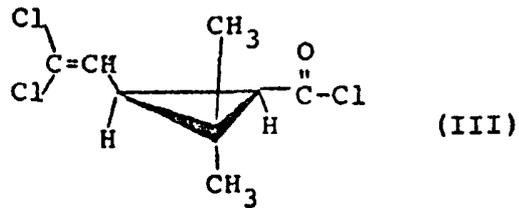
- 5 Man erhält die Stereoisomeren der Formel (I) mit den unter a - h angegebenen Konfigurationen durch Umsetzung der entsprechend konfigurierten Säurechloride mit den entsprechend konfigurierten Alkoholen in Anwesenheit von Säurebindemitteln und gegebenenfalls in Anwesenheit von Verdünnungsmitteln. Man erhält die Stereoisomeren außerdem durch an sich bekannte Trennungsmethoden der Stereoisomerengemische der Ester der Formel (I) (wie z.B. in Pestic. Sci. 1978, 9, S. 105-111 beschrieben). Die Verbindungen der Formeln (IIa) und (IIb) sind durch Umsetzung der entsprechend konfigurierten Säurechloride mit dem Stereoisomerengemisch (R,S)- α -Cyano-3-phenoxy-4-fluor-benzylalkohol erhältlich.
- 10
- 15

Außerdem erhält man die neuen Verbindungen der Formel

(IIa) und (IIb), wenn man (1R)-cis bzw. (1R)-trans-2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-1-carbonsäurechlorid

der Formel (III) bzw. (IV)

5



mit 3-Phenoxy-4-fluor-benzaldehyd

der Formel (V)

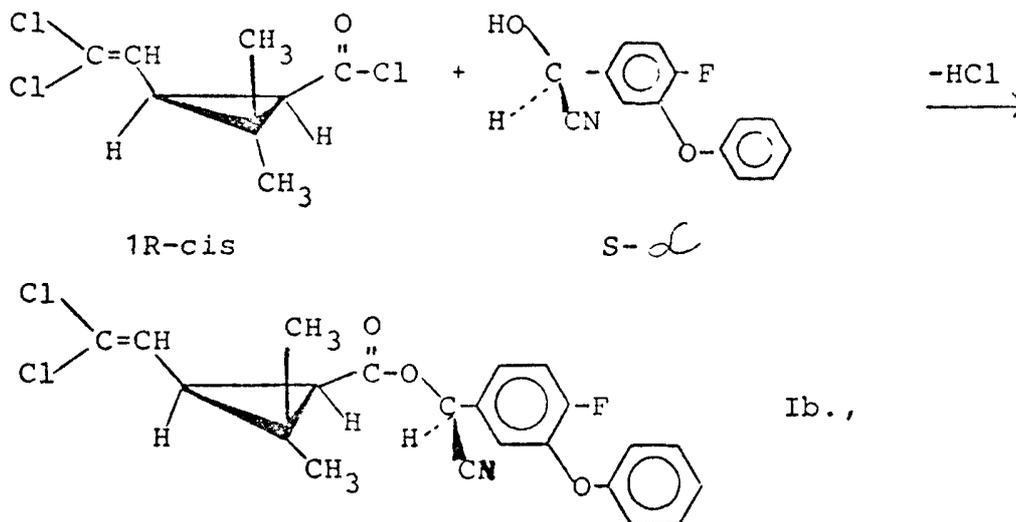


10 in Gegenwart von wenigstens der äquimolaren Menge eines Alkalicyanids, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators und gegebenenfalls unter Verwendung von Verdünnungsmitteln, bei Temperaturen zwischen 0 und 100°C umgesetzt.

Die neuen Stereoisomeren der Formel (I) mit den unter a - h angegebenen Konfigurationen und die (1R)-cis bzw. (1R)-trans-2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlor-vinyl)-cyclo-
 besonders die Isomeren Ia-d propan-1-carbonsäure-(R,S)-
 5 \mathcal{L} -cyano-3-phenoxy-4-fluor-benzylester der Formeln (IIa) und (IIb) zeichnen sich durch besonders hohe insektizide und akarizide Wirksamkeit aus.

Überraschenderweise zeigen die neuen Verbindungen eine
 erheblich höhere insektizide und akarizide Wirkung als
 10 die aus dem Stand der Technik bekannten Isomerengemische von 2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlor-vinyl)-cyclopropan-1-carbonsäure- \mathcal{L} -cyano-3-phenoxy-4-fluor-benzylester. Dabei zeigen die einzelnen Stereoisomeren ein unterschiedliches Wirkungsspektrum.

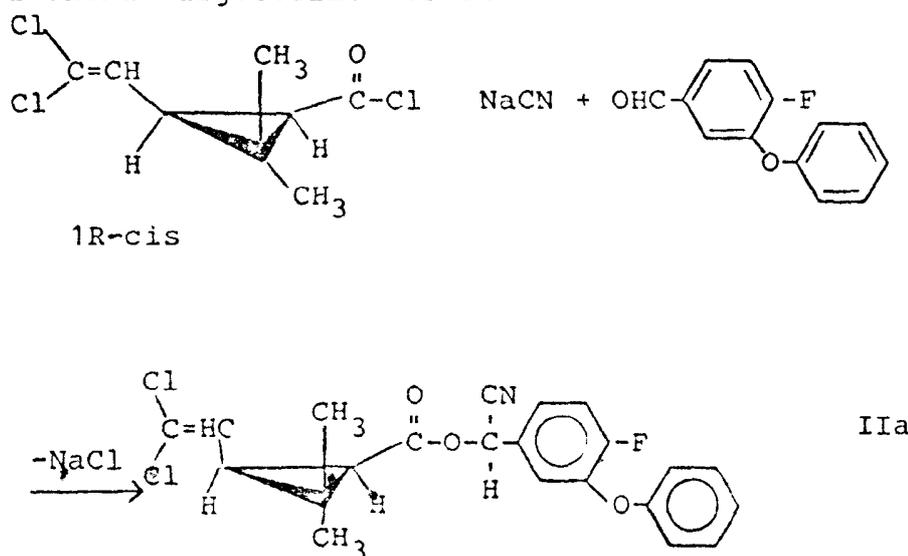
15 Die bei der Herstellung der Stereoisomeren der Formel (I) ablaufende Reaktion kann z.B. durch folgendes Formelschema dargestellt werden:



20 Die Herstellung der übrigen Isomeren der Formel I erfolgt analog hierzu.

Auch die Verbindungen der Formeln (IIa) und (IIb) lassen sich auf diese Weise darstellen, wenn anstelle der einzelnen stereoisomeren Alkohole das racemische Gemisch (R,S) des Alkohols verwendet wird.

- 5 Die bei der Herstellung der neuen Verbindung der Formel (IIa) ablaufende Reaktion kann durch folgendes Formelschema dargestellt werden



- 10 Die Herstellung der Verbindung der Formel IIb erfolgt analog dazu.

- Das als Ausgangsverbindung zu verwendende (1R)-cis bzw. (1R)-trans-2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlor-vinyl)-cyclopropan-1-carbonsäurechlorid (II) bzw. (III) kann aus der bekannten (1R)-cis bzw. (1R)-trans-2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlor-vinyl)-cyclopropan-1-carbonsäure = (+)-cis bzw. (+)-trans,2,2-Dimethyl-3(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-1-carbonsäure (vgl. Pestic Sci. 1974, 5,

794-799) nach üblichen Methoden, beispielsweise durch Umsetzung mit Thionylchlorid, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie z.B. Tetrachlorkohlenstoff, bei Temperaturen zwischen 10 und 100°C hergestellt werden.

Der als weitere Ausgangsverbindung einzusetzende 3-Phenoxy-4-fluor-benzaldehyd (II) ist bekannt (vgl. DE-OS 2 709 264).

Alkalicyanide, welche zur Herstellung der neuen Verbindungen eingesetzt werden, sind vorzugsweise Natriumcyanid und Kaliumcyanid.

Die als Ausgangsprodukte zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) mit den unter a - h angegebenen Konfigurationen zu verwendenden R- \mathcal{L} -Cyano-3-phenoxy-4-fluorbenzyl- und S- \mathcal{L} -Cyano-3-phenoxy-4-fluorbenzylalkohole sind neu. Der S- \mathcal{L} -Cyano-3-phenoxy-4-fluorbenzylalkohol wird z.B. analog zu dem in DE-OS 2 902 466 beschriebenen Verfahren zur Herstellung des S- \mathcal{L} -Cyano-3-phenoxybenzylalkohols hergestellt indem man den (R,S)- α -Cyano-3-phenoxy-4-fluorbenzylalkohol in Anwesenheit eines sauren Mittels mit dem Lacton der cis-2,2-Dimethyl-3S-(dihydroxy-methyl)-cyclopropan-1R-carbonsäure umsetzt, das so erhaltene Diastereomeregemisch chromatographisch auftrennt und das erhaltene (1R,5S)-6,6-Dimethyl-(4R)- \mathcal{L} [(S)-cyano-(3'-phenoxy-4-fluor-phenyl)-methoxy]-3-oxabicyclo[2.1.0]hexan-2-on sauer zum S- \mathcal{L} -Cyano-3-phenoxy-4-fluorbenzylalkohol hydrolisiert.

Der R- \mathcal{L} -Cyano-3-phenoxy-4-fluorbenzylalkohol wird analog hergestellt.

Der als Ausgangsprodukt einzusetzende (R,S)- \mathcal{L} -Cyano-3-phenoxy-4-fluorbenzylalkohol ist bekannt (vgl. DE-OS 5 2 709 264).

Das Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindungen (I) bzw. (IIa) und (IIb) wird vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als solche kommen praktisch alle inerten organischen Solventen in Frage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische und aromatische, gegebenenfalls chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone wie Aceton, Methylethyl-, Methyl-iso-propyl- und Methylisobutylketon sowie Nitrile wie Acetonitril und Propionitril.

Vorzugsweise werden von den oben genannten Lösungsmitteln die mit Wasser nicht mischbaren in Kombination mit Wasser als zweiter Solvenskomponente verwendet, d.h. das Verfahren wird in einem zweiphasigen Medium durchgeführt.

Hierbei können als Katalysatoren Verbindungen verwendet werden, welche gewöhnlich bei Reaktionen in mehrphasigen Medien als Hilfsmittel zum Phasentransfer von Reaktanden dienen. Insbesondere seien Tetraalkyl- und Trialkylalkyl-ammoniumsalze, wie z.B. Tetrabutylammoniumbromid, Methyltrioctylammoniumchlorid und Trimethylbenzylammoniumhydrogensulfat genannt.

Die Reaktionstemperatur wird im allgemeinen zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise zwischen 10 und 50°C gehalten. Das Herstellungsverfahren wird gewöhnlich bei Normaldruck durchgeführt.

- 5 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Ausgangsstoffe gewöhnlich in äquimolaren Mengen eingesetzt. Ein Überschuß der einen oder anderen Reaktionskomponente bringt keine wesentlichen Vorteile. Die Umsetzung wird im allgemeinen in geeigneten Ver-
- 10 dünnungsmitteln gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt und das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der erforderlichen Temperatur gerührt. Danach gibt man ein organisches Lösungsmittel wie z.B. Toluol, zu und arbeitet die organische Phase
- 15 wie üblich durch Waschen, Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels auf.

Die neuen Verbindungen der Formel (I) bzw (IIa und b) fallen in öligler Form an, und können nicht unzersetzt destilliert werden, jedoch durch sogenanntes "Adestillieren", d.h. durch

20 längeres Erhitzen unter vermindertem Druck auf mäßig erhöhte Temperaturen von den letzten flüchtigen Anteilen befreit und auf diese Weise gereinigt werden. Zu ihrer Charakterisierung dient das ¹H-NMR-Spektrum.

Die neuen Stereoisomeren der Formel (I) mit den unter

25 a - h angegebenen Konfigurationen, besonders Ia-Id und die (1R)-cis bzw. (1R)-trans-2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-1-carbonsäure-(R,S)- \mathcal{L} -cyano-3-phenoxy-4-fluor-benzylester (I) zeichnen sich, wie bereits erwähnt, durch hohe insektizide und akarizide Wirksamkeit

30 aus.

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, in

5 Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor, vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

10 Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

15 Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera immaculata*.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella ger-*

20 *manica*, *Acheta domesticus*, *Grylotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes spp.*

25 Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus spp.*, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*

Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes spp.*, *Damalinea spp.*

30 Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Eurygaster spp.,
Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius,
Rhodnius prolixus, Triatoma spp.

- Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae,
5 Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii,
Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Doralis
fabae, Doralis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus
arundinis, Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli,
Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus,
10 Nephrotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae,
Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella
aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp. Psylla spp.

- Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora
gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata,
15 Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella
maculipennis, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea,
Lymantria spp. Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis
citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp. Earias
insulana, Heliothis spp., Laphygma exigua, Mamestra
20 brassicae, Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera
spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris
spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella,
Galleria mellonella, Cacoecia podana, Capua reticulana,
Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona mag-
25 nanima, Tortrix viridana.

- Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum,
Rhizophorthera dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides
obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa
decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp.,
30 Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria
spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus .
spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus,
Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp.,

- Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus
 Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor,
 Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha,
 5 Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.
 Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.
 Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp.,
 10 Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomya spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hypobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata,
 15 Dacus oleae, Tipula paludosa.
- Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp..
 Aus der Ordnung der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans.
- 20 Aus der Ordnung der Acarina z.B. Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptera oleivora, Psocoptes spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp.,
 25 Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp..

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerocole, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe,

Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

- 5 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln,
- 10 also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage:
- 15 Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chloräthylene oder Methylchlorid aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol
- 20 oder Glycol sowie deren Äther und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssig-
- 25 keiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgas, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum,
- 30 Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kiesel-

säure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus an-
5 organischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyäthylen-Fettsäure-
10 Ester, Polyoxyäthylen-Fettalkohol-Äther, z.B. Alkylaryl-polyglykol-äther, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

15 Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat.

20 Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azol-Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1
25 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe erfolgt in Form ihrer handelsüblichen Formulierungen und/oder den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen.

222666 - 15 -

3.12.1980
AP C 07 C/222 666
57 728/11

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 100 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 10 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnen sich die Wirkstoffe durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von Ekto- und Endoparasiten auf dem veterinärmedizinischen Gebiet.

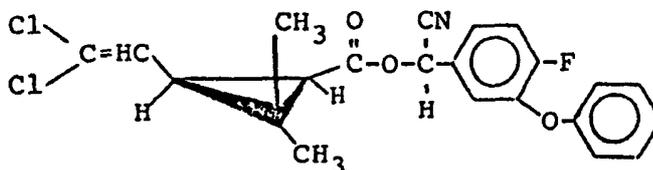
Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise, wie durch orale Anwendung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Granulaten, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens (Dippen), Sprühens (Sprayen), Aufgießens (pour-on and spot-on) und des Einpuderns sowie durch parenterale Anwendung in Form beispielsweise der Injektion.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

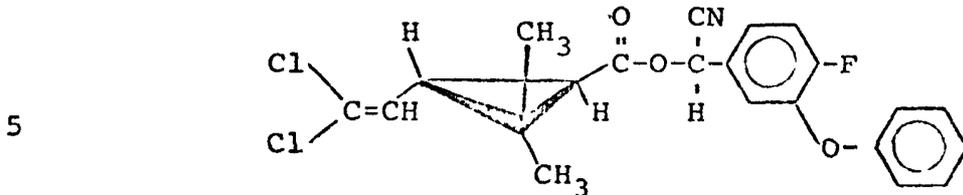


20,9 g (0,0967 Mol) 3-Phenoxy-4-fluor-benzaldehyd und
 22,0 g (0,0967 Mol) (1R)-cis-2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlor-
 5 vinyl)-cyclopropanecarbonsäurechlorid werden unter Rühren
 bei 20-25°C zu einer Mischung von 7,5 g Natriumcyanid,
 11,5 ml Wasser, 300 ml n-Hexan und 2,5 g Tetrabutyl-
 ammoniumbromid getropft und dann 4 Stunden bei 20-25°C
 gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit
 10 400 ml Toluol versetzt und zweimal mit je 300 ml Wasser
 ausgeschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt,
 über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel
 im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Letzte Lösungs-
 mittelreste werden durch kurzes Adestillieren bei
 15 60°C/1 Torr Badtemperatur entfernt. Man erhält 37,4 g
 (89,1 % d.Th.) (1R)-cis-2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlor-
 vinyl)-cyclopropanecarbonsäure-(RS)-α-cyano-3-phenoxy-
 4-fluor-benzylester als zähes Öl, mit dem spezifischen
 Drehwert $[\alpha]_D^{20} = +7,7^\circ$ (c = 2,0 in CHCl₃).

20 ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃/TMS), δ (ppm):

Dimethyl-H : 1,0-1,3 (m/6H); Cyclopropan-H:
 1,68-2,25 (m/2H); Vinyl-H: 6,08 (d/1H);
 benzyl-H: 6,21 (s/ $\frac{1}{2}$ H) u. 6,26 (s/ $\frac{1}{2}$ H);
 arom.-H: 6,8-7,5 (m/5H).

Analog vorstehendem Beispiel erhält man; Beispiel 2 (1R)-trans-2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlor-vinyl)-cyclopropan-carbonsäure-(R,S)- α -cyano-3-phenoxy-4-fluor-benzylester der Formel



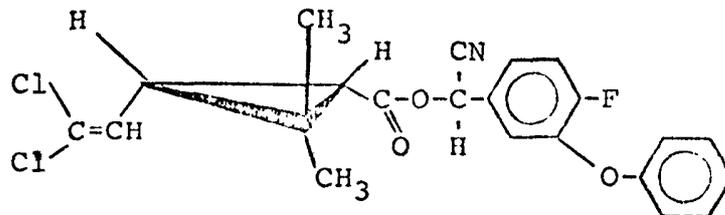
$$[\alpha]_D^{20} = -8,7^\circ \quad (c = 2,0 \text{ in } \text{CHCl}_3).$$

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3/TMS), γ (ppm)

Aromat.-H: 2,43-3,17 (m/8H); benzyl-H:
 3,64 (S/ $\frac{1}{2}$ H) und 3,67 (S/ $\frac{1}{2}$ H);
 10 vinyl-H: 4,38 (α / $\frac{1}{2}$ H) und 4,41 (α / $\frac{1}{2}$ H),
 cyclopropan-H: 7,53-8,5 (m/2H);
 dimethyl-H: 8,6-8,9 (m/6H).

Beispiel 3

(1S)-cis-2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlor-vinyl)-cyclopropan-carbonsäure-(R,S)- α -cyano-3-phenoxy-4-fluorbenzyl-
 15 ester der Formel



Beispiel 4

Trennung der α -R und α -S Diastereomeren von 1-R- Estern:

10 g cis-3-(2,2-Dichlorvinyl)-2,2-dimethyl-cyclopropan-1R-carbonsäure- α -(R,S)-cyano-3-phenoxy-4-fluor-benzylester werden einer 5, präparativen Hochdruckflüssigkeitschromatographie unterworfen.

Säule : 23,4 mm x 250 mm, 7 μ m Silicagel

Mobile Phase: 48 % n-Hexan, 47 % Cyclohexan, 5 % Diäthyläther

Durchflußmenge: .30 ml/min

Auftragsmenge: 100 mg

10 Trennzeit: Fraktion I : 8,5 min

Fraktion II : .9,5 min

Die beiden Fraktionen werden anschließend im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Als Fraktion I erhält man 1,6 g

15 cis-3-(2,2-Dichlorvinyl)-2,2-dimethyl-cyclopropan-1R-carbonsäure- α (R)-cyano-3-phenoxy-4-fluor-benzylester als farbloses Öl.

$$\left[\alpha \right]_D^{20} = - 15,0^\circ \quad (C = 1,0 \text{ in } \text{CHCl}_3)$$

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3 / TMS) τ (ppm)

-CHCN : 3,72 (S/1H)

20 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$: 8,70 (S/6H)

Le A 19 784

Als Fraktion II erhält man 1,5 g

cis-3-(2,2-Dichlorvinyl)-2,2-dimethyl-cyclopropan-1R-carbonsäure-
 α (S)-cyano-3-phenoxy-4-fluor-benzylester als farblose Kristalle
 mit dem Schmelzpunkt: 50-52°C.

$$5 \quad \left[\alpha \right]_D^{20} = + 24,5^\circ \quad (c = 1,0 \text{ in } \text{CHCl}_3)$$

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃/TMS), τ (ppm)

-CHCN : 3,68 (s/1H)

$\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\rangle$: 8,72 (s/3H) u. 8,78 (s/3H).

Beispiel A

LD₁₀₀-Test

Testtiere: Sitophilus granarius

Zahl der Testtiere: 25

5 Lösungsmittel: Aceton

2 Gewichtsteile Wirkstoff werden in 1000 Volumenteilen Lösungsmittel aufgenommen. Die so erhaltene Lösung wird mit weiterem Lösungsmittel auf die gewünschten Konzentrationen verdünnt.

10 2,5 ml Wirkstofflösung werden in eine Petrischale pipettiert. Auf dem Boden der Petrischale befindet sich ein Filterpapier mit einem Durchmesser von etwa 9,5 cm. Die Petrischale bleibt so lange offen stehen, bis das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist. Je nach Konzentration der Wirkstoff-

15 lösung ist die Menge Wirkstoff pro m² Filterpapier verschieden hoch. Anschließend gibt man die angegebene Anzahl der Testtiere in die Petrischale und bedeckt sie mit einem Glasdeckel.

20 Der Zustand der Testtiere wird 3 Tage nach Ansetzen der Versuche kontrolliert. Bestimmt wird die Abtötung in %. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Testtiere abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Testtiere abgetötet wurden.

25 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 1

Beispiel B

LT₁₀₀-Test für Dipteren

Testtiere: Musca domestica (resistent) und Aedes aegypti

Zahl der Testtiere: je 25

5 Lösungsmittel: Aceton

2 Gewichtsteile Wirkstoff werden in 1000 Volumenteilen Lösungsmittel aufgenommen. Die so erhaltene Lösung wird mit weiterem Lösungsmittel auf die gewünschten geringeren Konzentrationen verdünnt.

10 2,5 ml Wirkstofflösung werden in eine Petrischale pipettiert. Auf dem Boden der Petrischale befindet sich ein Filterpapier mit einem Durchmesser von etwa 9,5 cm. Die Petrischale bleibt so lange offen stehen, bis das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist. Je nach Konzentration der Wirkstoff-

15 lösung ist die Menge Wirkstoff pro m² Filterpapier verschieden hoch. Anschließend gibt man die angegebene Anzahl der Testtiere in die Petrischale und bedeckt sie mit einem Glasdeckel.

20 Der Zustand der Testtiere wird laufend kontrolliert. Es wird diejenige Zeit ermittelt, welche für einen 100 %igen knock down-Effekt notwendig ist.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 1, 2

Beispiel C

Grenzkonzentrations-Test / Bodeninsekten

Testinsekt:	Phorbia antiqua-Maden	(im Boden)
Lösungsmittel:	3 Gewichtsteile	Aceton
5 Emulgator:	1 Gewichtsteil	Alkylarylpolylglykoläther

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge-Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte
10 Konzentration.

Die Wirkstoffzubereitung wird innig mit dem Boden vermischt. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche
15 in ppm (= mg/l) angegeben wird. Man füllt den Boden in Töpfe und läßt diese bei Raumtemperatur stehen.

Nach 24 Stunden werden die Testtiere in den behandelten Boden gegeben und nach weiteren 2 bis 7 Tagen wird der Wirkungsgrad des Wirkstoffs durch Auszählen der toten und
20 lebenden Testinsekten in % bestimmt. Der Wirkungsgrad ist 100 %, wenn alle Testinsekten abgetötet worden sind, er ist 0 %, wenn noch genau so viele Testinsekten leben wie bei der unbehandelten Kontrolle.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der
25 Herstellungsbeispiele Überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 1 und 2

Beispiel D

Grenzkonzentrations-Test / Bodeninsekten

Testinsekt:	Tenebrio molitor	(im Boden)
Lösungsmittel:	3 Gewichtsteile	Aceton
5 Emulgator:	1 Gewichtsteil	Alkylarylpolyglykoläther

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte
10 Konzentration.

Die Wirkstoffzubereitung wird innig mit dem Boden vermischt. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche
15 in ppm (= mg/l) angegeben wird. Man füllt den Boden in Töpfe und läßt diese bei Raumtemperatur stehen.

Nach 24 Stunden werden die Testtiere in den behandelten Boden gegeben und nach weiteren 2 bis 7 Tagen wird der Wirkungsgrad des Wirkstoffs durch Auszählen der toten und
20 lebenden Testinsekten in % bestimmt. Der Wirkungsgrad ist 100 %, wenn alle Testinsekten abgetötet worden sind, er ist 0 %, wenn noch genau so viele Testinsekten leben wie bei der unbehandelten Kontrolle.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der
25 Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 1 und 2

Beispiel E

Tetranychus-Test (resistent)

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpoly-
5 glykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung
vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der ange-
gebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge
Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf
10 die gewünschte Konzentration.

Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen
Entwicklungsstadien der gemeinen Spinnmilbe oder Bohnen-
spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden
durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten
15 Konzentration behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt.
Dabei bedeutet 100 %, daß alle Spinnmilben abgetötet
wurden; 0 % bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet
wurden.

20 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen
der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegen-
über dem Stand der Technik: 1

Beispiel F

Test mit *Lucilia cuprina* res.-Larven

Lösungsmittel 35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethyl-
ether

5 35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykoether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung
vermischt man drei Gewichtsteile Wirkstoff mit sieben
Gewichtsteilen des oben angegebenen Lösungsmittel-Gemisches
und verdünnt das so erhaltene Konzentrat mit Wasser auf
10 die jeweils gewünschte Konzentration.

Etwa 20 *Lucilia cuprina* res.-Larven werden in ein Test-
röhrchen gebracht, welches ca. 1 cm² Pferdefleisch und
0,5 ml der Wirkstoffzubereitung enthält. Nach 24 Stunden
wird der Abtötungsgrad bestimmt.

15 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen
der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber
dem Stand der Technik: 1

Beispiel G

Test mit *Boophilus microplus* resistent

Lösungsmittel: 35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethylether
35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykoether

5. Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man drei Gewichtsteile Wirkstoff mit sieben Gewichtsteilen des oben angegebenen Lösungsmittel-Gemisches und verdünnt das so erhaltene Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 10 10 adulte *Boophilus microplus* res. werden in die zu testende Wirkstoffzubereitung 1 Minute getaucht. Nach Überführung in Plastikbecher und Aufbewahrung in einem klimatisierten Raum wird der Abtötungsgrad bestimmt.
- 15 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 1

Beispiel H

Plutella-Test

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 10 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (*Plutella maculipennis*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.
- Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt.
- 15 Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 1

Beispiel I

Laphygma-Test

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

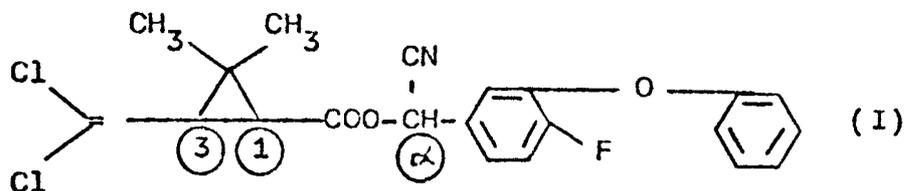
- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 10 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Eulenfalters (*Laphygma frugiperda*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

- 15 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 1

Erfindungsanspruch

1. Insektizide und/oder akarizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Stereoisomeren von 2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-1-carbonsäure- α -cyano-3-phenoxy-4-fluorbenzylester der Formel (I)



in welcher die asymmetrischen C-Atome $\textcircled{1}$ $\textcircled{3}$ und $\textcircled{\alpha}$ folgende Konfiguration besitzen:

Isomer	Absolute Konfiguration am Zentrum		
	$\textcircled{1}$	$\textcircled{3}$	$\textcircled{\alpha}$
a	R	R	R
b	R	R	S
c	R	S	R
d	R	S	S
e	S	S	S
f	S	S	R
g	S	R	S
h	S	R	R

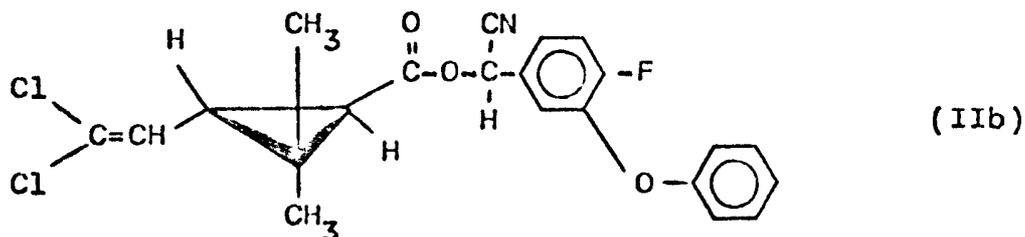
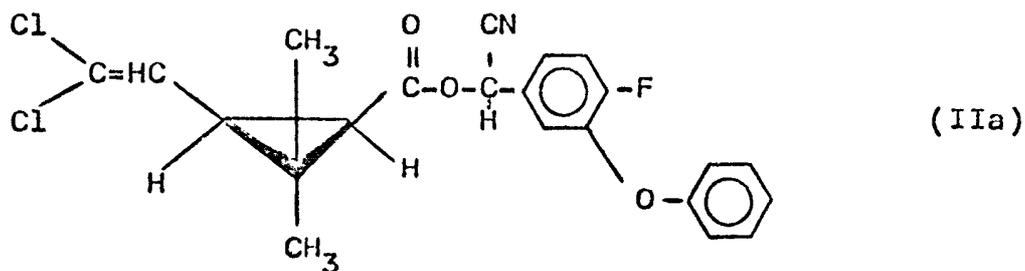
und

(1R)-cis und (1R)-trans-2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-1-carbonsäure-(R,S)- α -cyano-3-phenoxy-4-fluor-benzylester

222666 - 28 -

3.12.1980
AP C 07 C/222 666
57 728/11

der Formel (IIa) bzw. (IIb)



neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln.

2. Verwendung von Stereoisomeren von 2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-carbonsäure- α -cyano-3-phenoxy-4-fluorbenzylester der Formel (I), (IIa) oder (IIb) gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie zur Bekämpfung von Insekten und/oder Spinnentieren eingesetzt werden.

3.12.1980

AP C 07 C/222 666

57 728/11

32
222666 - 29 -

3. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten und/oder Spinnentieren, gekennzeichnet dadurch, daß man Stereoisomere von 2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-carbonsäure- α -cyano-3-phenoxy-4-fluorbenzylester der Formel (I), (IIa) oder (IIb) gemäß Punkt 1 auf Insekten und/oder Spinnentiere und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

4. Verfahren zur Herstellung insektizider und/oder akarizider Mittel, gekennzeichnet dadurch, daß man Stereoisomere von 2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-carbonsäure- α -cyano-3-phenoxy-4-fluorbenzylester der Formel (I), (IIa) oder (IIb) gemäß Punkt 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.