



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: A 01 N 37/10
C 07 C 69/734
C 07 C 121/75

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

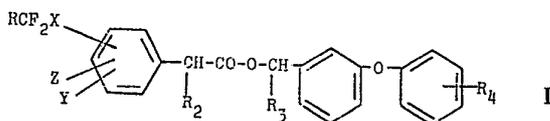
⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪ **641 638**

<p>⑳ Gesuchsnummer: 2573/79</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 19.03.1979</p> <p>③① Priorität(en): 20.03.1978 US 890568 20.03.1978 US 890721</p> <p>㉔ Patent erteilt: 15.03.1984</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 15.03.1984</p>	<p>⑦③ Inhaber: American Cyanamid Company, Wayne/NJ (US)</p> <p>⑦② Erfinder: Gerald Berkelhammer, Princeton/NJ (US) Venkataraman Kameswaran, Princeton Junction/NJ (US)</p> <p>⑦④ Vertreter: A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel</p>
--	--

⑤④ **Phenylalkansäure-m-phenoxybenzylester.**

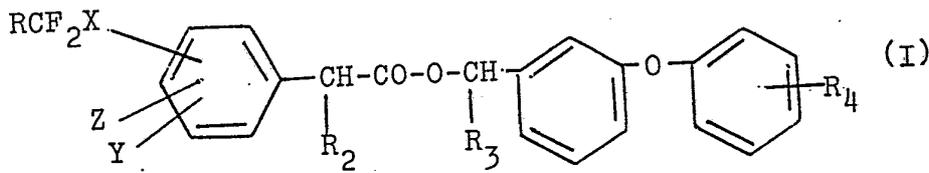
⑤⑦ m-Phenoxybenzylester der Formel:



worin X, Y, Z, R, R₂, R₃ und R₄ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, sind wirksame insektizide und hochwirksame ixodizide Mittel.

PATENTANSPRÜCHE

1. Phenylalkansäure-m-phenoxybenzylester der Formel:



worin RCF_2X , Y und Z alle in m- oder p-Stellung zu dem Kohlenstoffatom stehen, an das die Alkansäureestergruppe gebunden ist,

X für O, S, SO oder SO_2 steht,

Y und Z, die gleich oder verschieden sind, für H, Cl, F, Br, NO_2 , CH_3 oder OCH_3 stehen,

R für H, F, Cl, CHF_2 oder CF_3 steht,

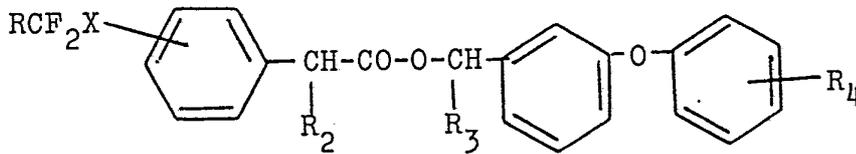
R_2 Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Isopropenyl oder tert.-Butyl bedeutet,

R_3 für H, CN oder $-\text{C}\equiv\text{CH}$ steht und

R_4 für H, F, Cl, CH_3 oder OCH_3 steht,

wobei mindestens eines der Symbole Z, Y und R_4 eine andere Bedeutung als Wasserstoff hat, wenn R_3 für H oder CN steht.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel:



entsprechen, worin RCF_2X in m- oder p-Stellung zu dem Kohlenstoffatom, an das die Alkansäureestergruppe gebunden ist, steht und

R für H oder F steht,

X für O oder S steht,

R_2 Ethyl, n-Propyl oder Isopropyl bedeutet und

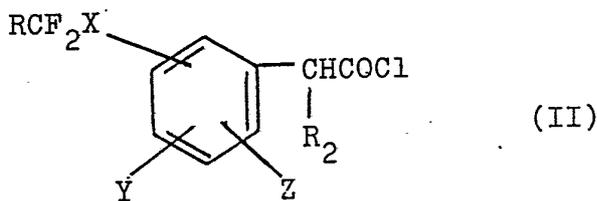
R_4 für F, Cl, CH_3 oder OCH_3 steht.

3. Verbindungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R_2 Isopropyl bedeutet, R_3 für CN steht, X für O steht und R_4 für F steht.

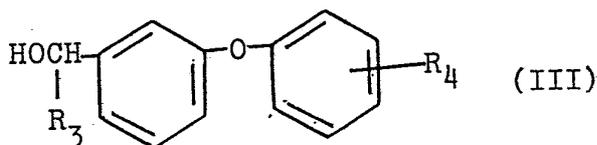
4. [α -Cyano-m-(p-fluorphenoxy)-benzyl]- α -isopropyl-4-difluormethoxyphenylacetat und [α -Cyano-m-(p-fluorphenoxy)-benzyl]- α -isopropyl-4-trifluormethoxyphenylacetat nach Anspruch 2.

5. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 in ihrer optisch aktiven Form

6. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel:



in Gegenwart von Pyridin mit einer Verbindung der Formel:



umsetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 6 zur Herstellung der Verbindungen nach einem der Ansprüche 2 bis 5.

8. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten und Milben, dadurch gekennzeichnet, dass man die Insekten und Milben,

ihrer Aufenthaltsort, ihre Brutstätten oder ihr Futter mit einer insektizid bzw. akarizid wirksamen Menge einer Verbindung nach Anspruch 1 in Kontakt bringt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung nach einem der Ansprüche 2 bis 5 verwendet.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung nach Anspruch 2 verwendet.

11. Insektizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Verbindung nach Anspruch 1, ein Emulgiermittel, ein oberflächenaktives Mittel und ein Lösungsmittel enthält.

12. Mittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Verbindung nach einem der Ansprüche 2 bis 5 enthält.

13. Mittel nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass X für S oder O steht.

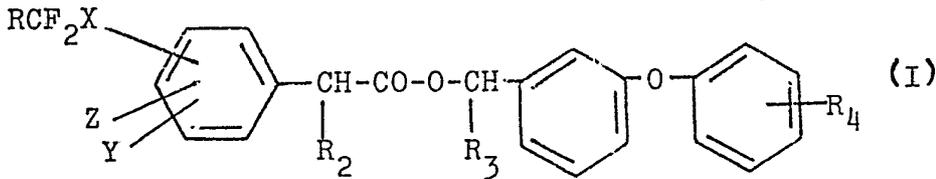
In der ZA-Patentanmeldung Nr. 73/4462 sind Zehntausende von Phenylessigsäureestern, u. a. 3'-Phenoxybenzyl- α -isopropyl-4-methoxyphenylacetat, - α -isopropyl-3-methoxyphenylacetat, - α -isopropyl-4-chlorphenylacetat, - α -isopropyl-4-methylphenylacetat, - α -isopropyl-3-chlorphenylacetat und - α -isopropyl-4-fluorphenylacetat, 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.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemässen Ester nicht nur wirksame insektizide Mittel, sondern auch hochwirksame ixodizide (zecken-tötende) Mittel sind. Überdies sind die erfindungsgemässen Ester systemische insektizide und ixodizide Mittel für Tiere. Sie können wirksam verwendet werden, um Haustiere, Laboratoriumstiere und landwirtschaftliche Nutztiere gegen Befall durch Insekten und (eigentliche) Zecken zu schützen. Die erfindungsgemässen Ester zeigen auch eine bessere restliche

ixodizide und insektizide Aktivität als bekannte Pyrethroide, wie Permethrin, Phenotrin, Allethrin und dergleichen, und eignen sich hervorragend für die Bekämpfung von «Tobacco

Budworm» [*Heliothis virescens* (Fabricus)].

Gegenstand der Erfindung sind m-Phenoxybenzylester von substituierten Phenylalkansäuren der Formel:



worin RCF_2X -, Y und Z alle in m- oder p-Stellung zu dem Kohlenstoffatom, an das die Alkansäureestergruppe gebunden ist, stehen und worin

X für O, S, SO oder SO_2 steht,

Y und Z, die gleich oder verschieden sind, für H, Cl, F, Br, NO_2 , CH_3 oder OCH_3 stehen,

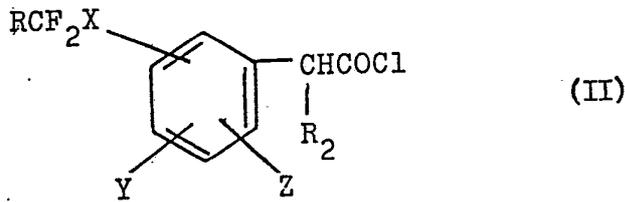
R für H, F, Cl, CHF_2 oder CF_3 steht,

R_2 Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Isopropenyl oder tert.-Butyl bedeutet,

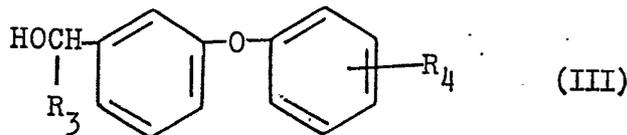
R_3 für H, CN oder $-\text{C}\equiv\text{CH}$ steht und R_4 für H, F, Cl, CH_3 oder OCH_3 steht,

wobei mindestens eines der Symbole Z, Y und R_4 eine andere Bedeutung als Wasserstoff hat, wenn R_3 für H oder CN steht; diese Verbindungen können als optisch aktive Isomere vorliegen.

Die Verbindungen der Formel I werden erfindungsgemäss hergestellt, indem man eine Verbindung der Formel:



in Gegenwart von Pyridin mit einer Verbindung der Formel:

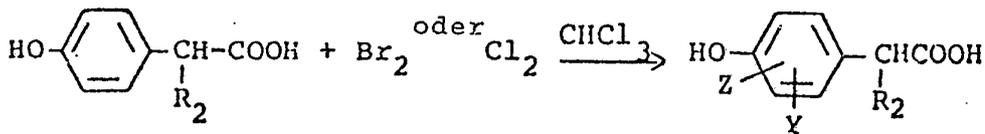


umsetzt.

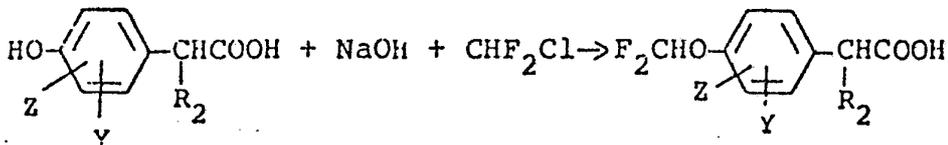
Die folgenden Reaktionsschemata erläutern die Herstellung von entsprechenden Phenylalkansäuren und von m-Phenoxybenzylalkoholen der Formel III, die Überführung

der Phenylalkansäuren in ihre Säurechloride der Formel II sowie das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I.

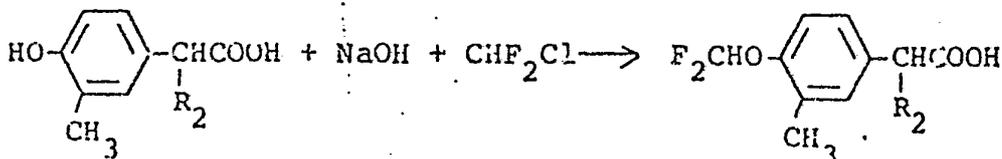
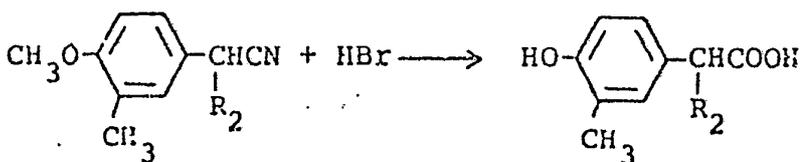
Reaktionsschemata



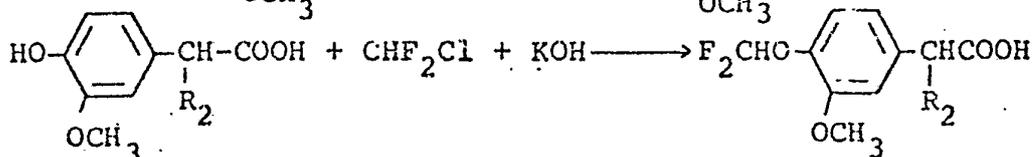
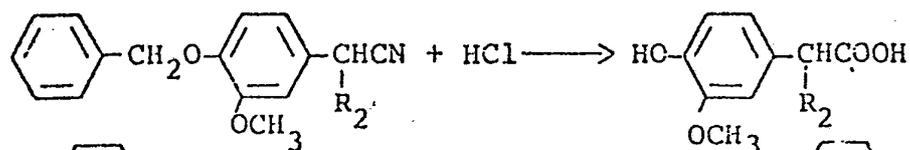
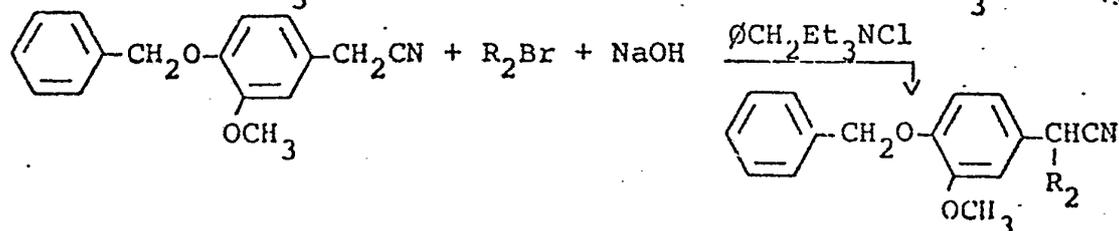
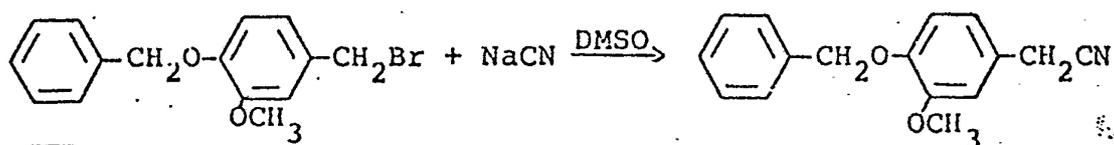
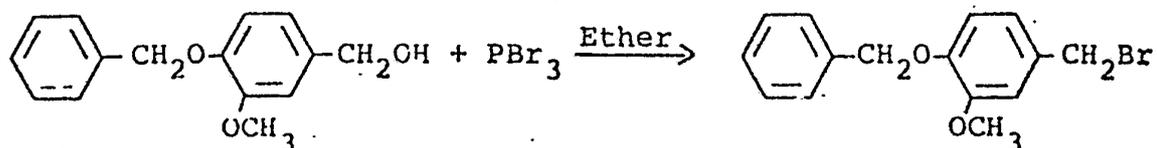
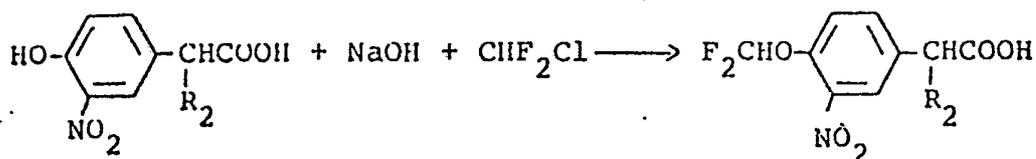
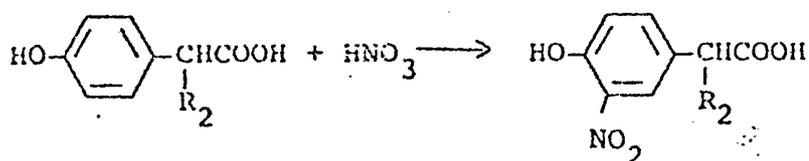
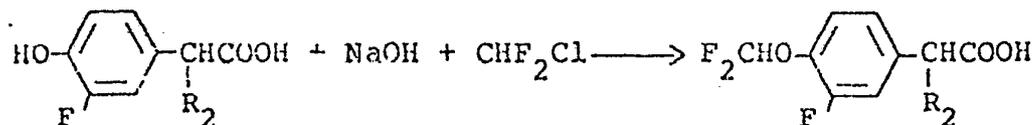
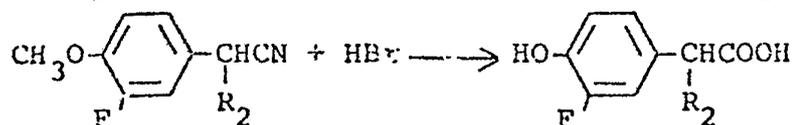
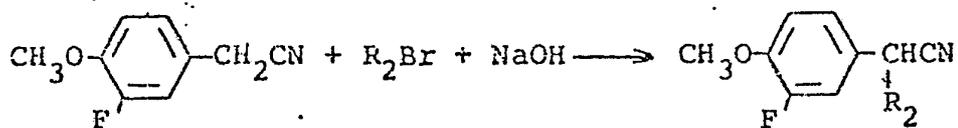
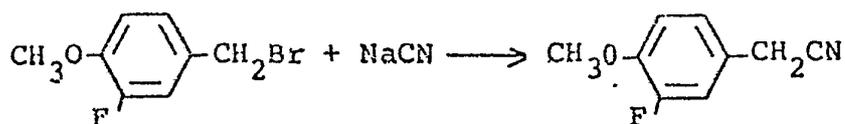
(Z und Y stehen für H, Br oder Cl)



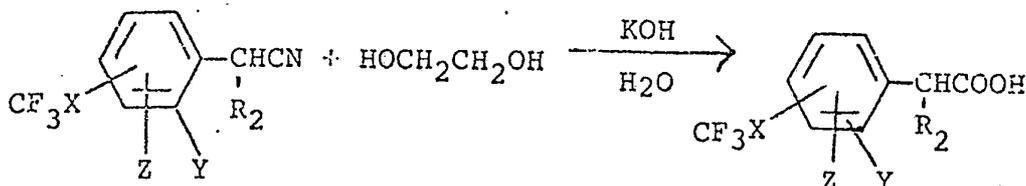
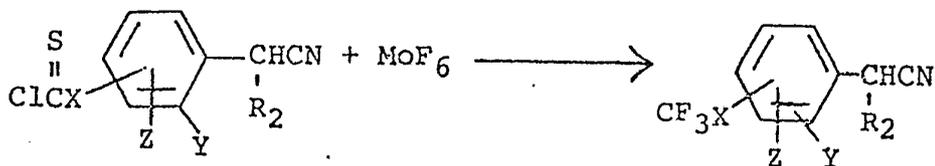
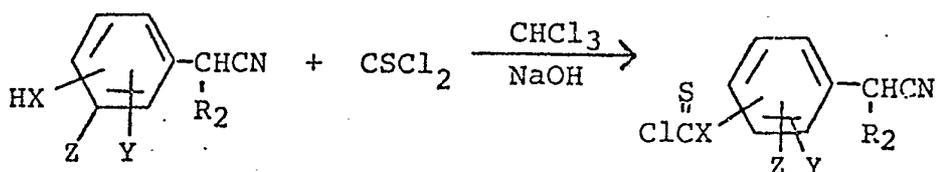
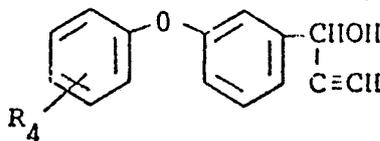
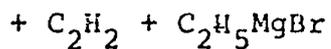
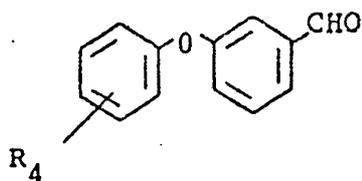
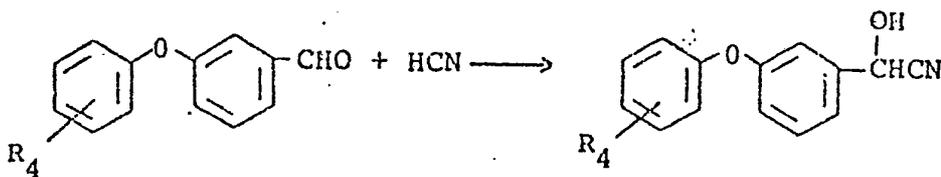
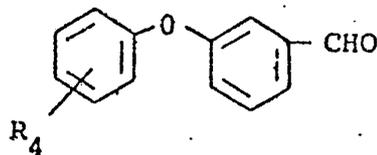
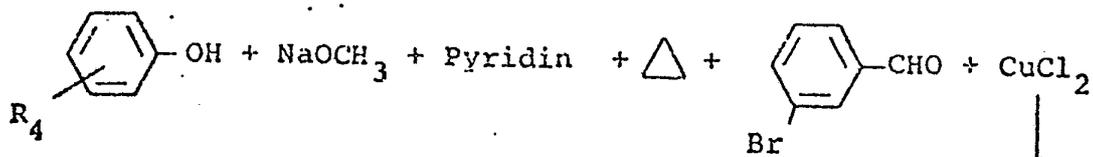
(Z und Y stehen für H, Br oder Cl)



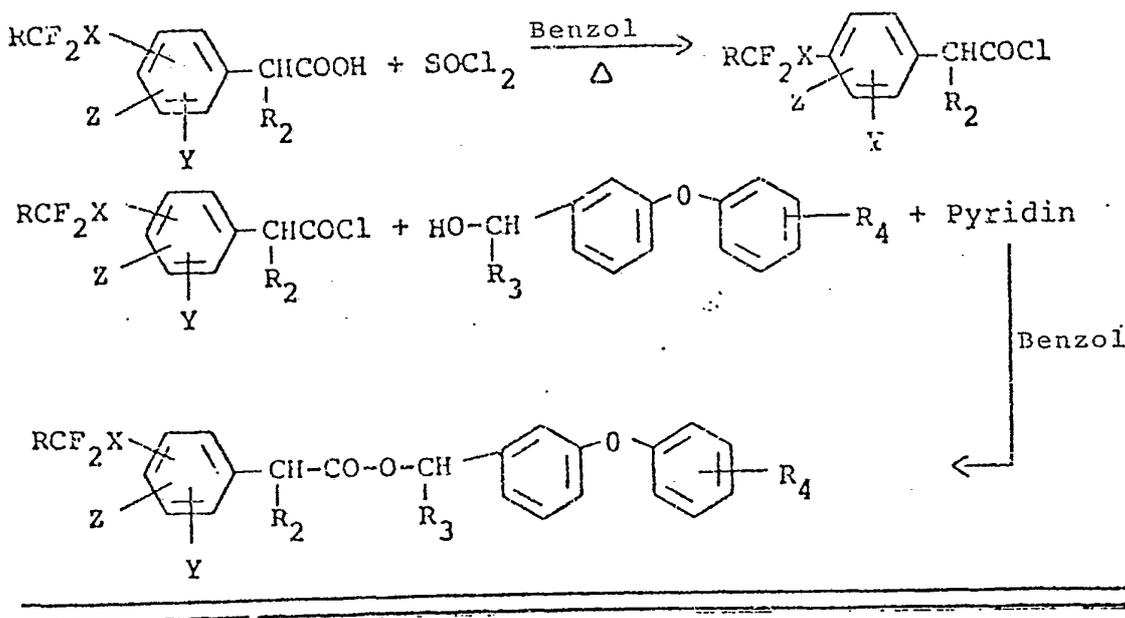
Reaktionsschemata (Fortsetzung)



Reaktionsschemata (Fortsetzung)



Reaktionsschemata (Fortsetzung)



Herstellung 1

Herstellung von alpha-Isopropyl-4-trifluormethoxyphenylacetylchlorid

Eine Lösung von 1,2 g alpha-Isopropyl-4-trifluormethoxyphenylelessigsäure und 0,6 ml Thionylchlorid in 5 ml Benzol wird 4 Stunden zum Sieden unter Rückfluss erwärmt. Durch Verdampfen des Lösungsmittels und überschüssigen Thionylchlorids wird das Säurechlorid erhalten, das als solches für die in den Beispielen 1 und 2 beschriebene Veresterung verwendet wird.

Beispiel 1

Herstellung von [alpha-Cyano-m-phenoxybenzyl]-alpha-isopropyl-4-trifluormethoxyphenylacetat

Eine Lösung von 4,58 mmol alpha-Isopropyl-4-trifluormethoxyphenylacetylchlorid in 5 ml Ether wird zu einer Lösung von 4,58 mmol alpha-Cyano-m-phenoxybenzylalkohol und 0,5 ml Pyridin in 20 ml Ether gegeben. Die Mischung wird über Nacht gerührt und filtriert. Das Filtrat und die Waschflüssigkeiten werden eingedampft, und das hinterbleibende Öl wird auf Kieselgelplatten unter Verwendung von Methylchlorid/Hexan, 1:1, als Elutionsmittel gereinigt. Die Bande vom $R_f = 0,55$ wird mit Ether extrahiert und liefert nach Verdampfen 0,85 g des gewünschten Esters.

IR (ohne Zusatz) 1755 cm^{-1} , nmr (CDCl_3) delta 6,8–7,6 (m, 13H, ArH), 6,31 und 6,28 (s, 1H, $-\text{CH}-\text{Ar}$), 3,27 [d, J =



7Hz, 1H, $\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2,0–2,6 [m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0,6–1,2 (4 Dubletts, J = 7 Hz, 6H, Isopropyl- CH_3), ^{19}F chemische Verschiebung 58,8 delta mit Bezug auf CFCl_3 .

Herstellung 2

Herstellung von alpha-Isopropyl-4-hydroxyphenylelessigsäure

Eine Mischung aus 40,0 g alpha-Isopropyl-4-methoxyphenylacetonitril und 200 ml 48prozentiger Bromwasserstoffsäure wird unter Verwendung eines Ölbades 14 Stunden bei 126 bis 128 °C zum Sieden unter Rückfluss erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird mit Eis und Wasser verdünnt, mehrere Male mit Ether extrahiert, mit Wasser gewaschen und

bis zu einem festen Rückstand eingedampft. Der Rückstand wird mit 200 ml Chloroform zum Sieden erwärmt, abgekühlt, filtriert und getrocknet. Ausbeute 23,8 g, F. = 172 bis 174 °C, ir (Nujol) 3250–2900 (breit, OH), 1690 cm^{-1} (C=O).

Vergleichbare Ergebnisse werden unter Verwendung von alpha-Ethyl-4-methoxyphenylacetonitril bzw. alpha-n-Propyl-4-methoxyphenylacetonitril zur Herstellung von alpha-Ethyl-4-hydroxyphenylelessigsäure bzw. alpha-n-Propyl-4-hydroxyphenylelessigsäure erzielt.

Herstellung 3

Herstellung von alpha-Isopropyl-4-difluormethoxyphenylelessigsäure

In eine Mischung von 10,00 g (0,0515 Mol) alpha-Isopropyl-4-hydroxyphenylelessigsäure, 65 ml Dioxan, 19,08 g NaOH-Gehalt, 18,56 g (0,464 Mol) Natriumhydroxid und 30 ml Wasser von 80 °C werden unter Rühren mit einem Magnetührer innerhalb von 4 Stunden 46 g (0,532 Mol) Chlordifluormethan eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird in 250 ml Eiswasser gegossen, und die erhaltene Mischung wird mit Ether gewaschen, mit konzentrierter Salzsäure bis auf einen pH-Wert von 3 angesäuert und dann mit 200 ml Ether extrahiert. Die Etherlösung wird einmal mit 100 ml Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft, wodurch eine weisse Paste erhalten wird. Nach Zugabe einer Mischung aus Hexan und Methylchlorid wird filtriert, wodurch der Feststoff, der Ausgangsmaterial darstellt, entfernt wird. Das Filtrat wird eingedampft, wodurch 5,41 g eines klaren braunen Öls erhalten werden. Aufgrund des NMR-Spektrums kann das Produkt als wenigstens zu 85% rein angesehen werden. NMR (CDCl_3 -d₅, Pyridin), delta 7,43 (d, J = 8,2Hz, 2H) delta 7,08 (d, J = 8,2Hz, 2H), delta 6,57 (t, J = 74,3Hz, 1H), delta 3,63 (s, unr.), delta 3,25 (d, J = 10Hz, 1H), delta 2,37 (m, 1H), delta 1,19 (d, J = 6,5Hz, 3H), delta 0,78 (d, J = 6,5Hz, 3H) delta 13,82 (s, 1H).

Vergleichbare Ergebnisse werden unter Verwendung von alpha-Ethyl-4-hydroxyphenyl- bzw. alpha-n-Propyl-4-hydroxyphenylelessigsäure zur Herstellung von alpha-Ethyl-4-difluormethoxyphenyl- bzw. alpha-n-Propyl-4-difluormethoxyphenylelessigsäure erhalten.

Herstellung 4

Herstellung von alpha-Isopropyl-3-brom-4-hydroxyphenylelessigsäure

Eine Mischung aus 20 g (0,103 Mol) alpha-Isopropyl-4-hydroxyphenylelessigsäure und 250 ml Chloroform wird auf 0 °C abgekühlt und in 30 Minuten mit 16,5 g (0,103 Mol) Brom in 15 ml Chloroform versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 30 Minuten bei 0 °C gerührt und dann auf Zimmertemperatur erwärmen gelassen. Das Lösungsmittel wird verdampft, und der Rückstand wird aus Hexan/Benzol umkristallisiert, wodurch 22,1 g des Monobromderivats vom F. = 113 bis 116 °C erhalten werden.

Herstellung 5

Herstellung von alpha-Isopropyl-3-brom-4-difluormethoxyphenylelessigsäure

Nach der in Herstellung 3 beschriebenen Arbeitsweise werden 18,0 g alpha-Isopropyl-3-brom-4-hydroxyphenylelessigsäure in die entsprechende Difluormethoxyverbindung übergeführt. Die gewünschte Säure wird durch Abtrennung des nichtumgesetzten Ausgangsmaterials durch Chromatographie an Kieselgel unter Verwendung von 2,5% Methanol enthaltendem Chloroform als Elutionsmittel als wachsartiger Feststoff in einer Menge von 4,7 g erhalten. Diese Rohsäure wird als solche in den Beispielen 2 und 3 verwendet.

Beispiel 2

Herstellung von m-Phenoxybenzyl-alpha-isopropyl-3-brom-4-difluormethoxyphenylacetat

Zu einer Lösung von m-Phenoxybenzylalkohol und Pyridin in Methylenchlorid wird eine Lösung von aus der entsprechenden Säure nach der in Herstellung 1 beschriebenen Arbeitsweise hergestelltem alpha-Isopropyl-3-brom-4-difluormethoxyphenylacetylchlorid in Methylenchlorid gegeben. Nach Rühren über Nacht wird das Reaktionsgemisch mit Wasser, verdünnter Salzsäure, verdünnter Kaliumhydroxidlösung und Wasser gewaschen und bis zu einem orangefarbenen Öl eingedampft. Nach Reinigung durch Chromatographieren an Kieselgel wird der gewünschte Ester als blassgelbe Schmiere erhalten.

NMR (CDCl₃), delta 6,8–7,7 (m, 12H, ArH), 6,45 (t, J=7,4Hz, 1H, OCHF₂), 5,10 (breites, 1H, CH₂), 3,18 (d, J=9Hz, 1H, CH–CH(CH₃)₂), 1,0 und 0,71 (2d, J=6Hz, 6H, Isopropyl–CH₃).

Beispiel 3

Herstellung von [alpha-Cyano-m-phenoxybenzyl]-alpha-isopropyl-3-brom-4-difluormethoxyphenylacetat

Nach den in der Herstellung 1 und Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweisen wird unter Verwendung von alpha-Isopropyl-3-brom-4-difluormethoxyphenylelessigsäure das Produkt als gelbe Schmiere erhalten.

NMR (CDCl₃) delta 6,9–7,7 (m, 12H, ArH), 6,50 (t, J=7,4Hz, 1H, OCHF₂), 6,33 und 6,36 (2S, 1H, CH–CN), 3,25 (d, 1H, CH–CH(CH₃)₂), 0,6–1,1 (4d, 6H, Isopropyl–CH₃).

Herstellung 6

Herstellung von alpha-Isopropyl-3-chlor-4-hydroxyphenylelessigsäure

Eine Mischung aus 30 g (0,154 Mol) alpha-Isopropyl-4-hydroxyphenylelessigsäure und 600 ml Chloroform wird auf 0 bis 5 °C abgekühlt, und dann werden langsam 12,0 g (0,169 Mol) Chlorgas eingeleitet. Das Lösungsmittel wird entfernt, und das Produkt wird aus Benzol/Hexan umkristallisiert. F. = 125 bis 128 °C.

Beispiel 4

Herstellung von [alpha-Cyano-m-phenoxybenzyl]-alpha-isopropyl-3-chlor-4-difluormethoxyphenylacetat

Nach den in den Herstellungen 1 und 3 und Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweisen wird unter Verwendung von alpha-Isopropyl-3-chlor-4-hydroxyphenylelessigsäure das Produkt als Schmiere erhalten.

NMR (CDCl₃) delta 6,8–7,5 (m, 12H, ArH), 6,50 (t, J=7,4Hz, 1H, OCHF₂), 6,33 und 6,30 (2S, 1H, –CH–CN), 3,25 (d, J=10Hz, 1H, CH–CH(CH₃)₂).

Analyse, C₂₆H₂₂ClF₂NO₄:

berechnet: C 64,26 H 4,56 N 2,88 Cl 7,30 F 7,82
gefunden: C 64,27 H 4,70 N 2,94 Cl 7,20 F 7,78.

Beispiel 5

Herstellung von m-Phenoxybenzyl-alpha-isopropyl-3-chlor-4-difluormethoxyphenylacetat

Nach den in den Herstellungen 1 und 3 und Beispiel 2 beschriebenen Arbeitsweisen wird unter Verwendung von alpha-Isopropyl-3-chlor-4-hydroxyphenylelessigsäure das Produkt als gelbes Öl erhalten.

NMR (CDCl₂) delta 6,8–7,6 (m, 12H, ArH), 6,47 (t, J=7,4Hz, OCHF₂), 5,07 (bs, 2H, CH₂).

Analyse, C₂₅H₂₃ClF₂O₄:

berechnet: C 65,15 H 5,03 Cl 7,69 F 8,24
gefunden: C 65,46 H 5,05 Cl 7,73 F 8,08

Herstellung 7

Herstellung von alpha-Isopropyl-3,5-dichlor-4-hydroxyphenylelessigsäure

Eine Mischung aus 30 g (0,155 Mol) alpha-Isopropyl-4-hydroxyphenylelessigsäure und 500 ml Chloroform wird in einem Eis-Salzbad gekühlt, und bei 5 °C werden 90 Minuten lang 30 bis 35 g Chlorgas eingeleitet. Die Lösung wird eine weitere Stunde bei 0 bis 5 °C gerührt und sich dann auf Zimmertemperatur erwärmen gelassen. Das Lösungsmittel wird verdampft, und das Produkt wird aus Hexanen umkristallisiert, wodurch 29,8 g eines weissen Feststoffs vom F. = 152 bis 154 °C erhalten werden.

Herstellung 8

Herstellung von alpha-Isopropyl-3,5-dichlor-4-trifluormethoxyphenylelessigsäure

Nach der in Beispiel 5 beschriebenen Arbeitsweise wird unter Verwendung von alpha-Isopropyl-3,5-dichlor-4-hydroxyphenylelessigsäure die in der Überschrift genannte Säure als Öl erhalten. Das NMR-Spektrum des Produkts zeigt, dass es etwa 15 Mol-% des Ausgangsmaterials enthält. Es wird als solches im Beispiel 15 eingesetzt.

Beispiel 6

Herstellung von [alpha-Cyano-m-phenoxybenzyl]-alpha-isopropyl-3-brom-4-difluormethoxyphenylacetat

Nach der in Herstellung 1 und Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweise wird unter Verwendung von alpha-Isopropyl-3,5-dichlor-4-difluormethoxyphenylelessigsäure das Produkt als gelbe Schmiere erhalten. NMR (CDCl₃) delta 6,9–7,7 (m, 11GH, ArH), 6,67 (t, J=7,4Hz, 1H, OCHF₂), 6,33 und 6,40 (2S, 1H, CH–CN), 3,23 (d, J=10Hz, 1H, CH–CH(CH₃)₂), 0,6–1,1 (4d, 6H, Isopropyl–CH₃).

Analyse, C₂₂H₂Cl₂F₂NO₄:

berechnet: C 60,01 H 4,07 N 2,69
gefunden: C 59,78 H 4,30 N 2,31

Beispiel 7

Herstellung von m-Phenoxybenzyl-alpha-isopropyl-3,5-dichlor-4-difluormethoxyphenylacetat

Nach den in Herstellung 1 und Beispiel 2 beschriebenen Arbeitsweisen wird unter Verwendung von alpha-Isopropyl-3,5-dichlor-4-difluormethoxyphenylelessigsäure das Produkt als Schmiere erhalten.

Analyse, $C_{25}H_{22}Cl_2F_2O_4$:

berechnet: C 60,61 H 4,48 Cl 14,32 F 7,67
 gefunden: C 60,50 H 4,60 Cl 14,13 F 7,52

Herstellung 9

Herstellung von alpha-Isopropyl-3-methyl-4-difluormethoxyphenylelessigsäure

3-Methyl-4-methoxyphenylacetoneitril wird nach den in den Herstellungen 2 und 3 beschriebenen Arbeitsweisen in die in der Überschrift genannte Verbindung übergeführt. Das Produkt ist, wie sein NMR-Spektrum zeigt, mit etwas alpha-Isopropyl-3-methyl-4-hydroxyphenylelessigsäure verunreinigt. Es wird jedoch als solches zur Veresterung nach Beispiel 9 verwendet, wo dann der erhaltene Ester chromatographisch gereinigt wird.

Beispiel 8

Herstellung von [alpha-Cyano-m-phenoxybenzyl]-alpha-isopropyl-3-methyl-4-difluormethoxyphenylacetat

Nach den in Herstellung 1 und Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweisen wird unter Verwendung der nach Herstellung 9 erhaltenen Säure der Ester als viskoses Öl erhalten. NMR ($CDCl_3$) delta 6,8–7,6 (m, 12H, ArH), 6,45 (t, $J=7,4$ Hz, 1H, $OCHF_2$), 6,48 und 6,53 (2S, 1H, CH-CN), 2,25 (S, 3H, CH_3).

Analyse, $C_{27}H_{25}F_2NO_4$:

berechnet: C 69,66 H 5,41 N 3,01
 gefunden: C 70,05 H 5,86 N 2,83

Herstellung 10

Herstellung von 3-Fluor-4-methoxyphenylacetoneitril

Eine Mischung aus 45,8 g (0,21 Mol) 4-(Brommethyl)-2-fluoranol, 1,4 g Trihexylamin und 20,5 g (0,42 Mol) Natriumcyanid in 50 ml Wasser wird 18 Stunden auf 60 bis 65 °C erwärmt. Die Mischung wird abgekühlt und mit Ether extrahiert. Der Etherextrakt wird mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Durch Verdampfen des Lösungsmittels werden 33,2 g eines Feststoffs vom F. = 42 bis 46 °C erhalten.

Herstellung 11

Herstellung von alpha-Isopropyl-3-fluor-4-methoxyphenylacetoneitril

Eine Mischung aus 30 g (0,18 Mol) 3-Fluor-4-methoxyphenylacetoneitril, 27,7 g (0,225 Mol) 2-Brompropan, 2,3 g (0,01 Mol) Benzyltriethylammoniumchlorid und 66 ml einer 50-prozentigen Natriumhydroxidlösung wird 1 Stunde auf 55 °C erwärmt und abgekühlt. Die Mischung wird mit Wasser verdünnt und mit Ether extrahiert, und der Extrakt wird mit Wasser, 1n HCl und Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Durch Verdampfen wird das Produkt als braunes Öl in einer Menge von 30,7 g erhalten. Das NMR-Spektrum zeigt das Benzylproton als Dublett bei 3,6 delta.

Herstellung 12

Herstellung von alpha-Isopropyl-3-fluor-4-difluormethoxyphenylelessigsäure

Ausgehend von alpha-Isopropyl-3-fluor-4-methoxyphenylacetoneitril, wird nach den in den Herstellungen 2 und

3 beschriebenen Arbeitsweisen das Produkt als braunes Öl erhalten. Das NMR-Spektrum zeigt, dass es durch Ausgangsmaterial verunreinigt ist. Deshalb wird das rohe Reaktionsgemisch zwei weitere Male der in Herstellung 3 beschriebenen Freon 22-Reaktion unterworfen, wodurch das Produkt als braunes Öl erhalten wird. Das NMR-Spektrum zeigt, dass das Produkt etwa 96 Gewichtsprozent ausmacht.

Beispiel 9

Herstellung von [alpha-Cyano-m-phenoxybenzyl]-alpha-isopropyl-3-fluor-4-difluormethoxyphenylacetat

Ausgehend von alpha-Isopropyl-3-fluor-4-difluormethoxyphenylelessigsäure, wird nach den in den Herstellungen 1 und Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweisen der Ester als gelbes Öl erhalten. NMR ($CDCl_3$) delta 6,8–7,5 (m, 12H, ArH), 6,63 (t, $J=7,4$ Hz, 1H, $OCHF_2$), 6,33 und 6,37 (2S, 1H, CH-CN).

Analyse, $C_{26}H_{22}F_3NO_4$:

berechnet: C 66,52 H 4,72 N 2,98
 gefunden: C 66,27 H 4,87 N 2,99

Herstellung 13

Herstellung von alpha-Isopropyl-3-nitro-4-hydroxyphenylelessigsäure

Eine Mischung aus 18,2 g (0,094 Mol) alpha-Isopropyl-4-hydroxyphenylelessigsäure und 130 ml Essigsäure wird auf 40 °C erwärmt und mit 9,56 g (0,095 Mol) 70prozentiger Salpetersäure in einer Geschwindigkeit versetzt, bei der die Reaktionstemperatur bei 38 bis 40 °C bleibt und zu keiner Zeit 45 °C übersteigt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei 40 bis 42 °C gerührt und in Eiswasser gegossen. Der gelbe Feststoff wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Man erhält 19,1 g Substanz vom F. = 103 bis 105 °C.

Herstellung 14

Herstellung alpha-Isopropyl-3-nitro-4-difluormethoxyphenylelessigsäure

Unter Verwendung von alpha-Isopropyl-3-nitro-4-hydroxyphenylelessigsäure wird nach der in Herstellung 3 beschriebenen Arbeitsweise die in der Überschrift genannte Säure als mit nichtumgesetztem Ausgangsmaterial verunreinigtes Rohprodukt erhalten. Durch dreimalige Wiederholung der in Herstellung 3 beschriebenen Freon 22-Umsetzung, wobei das jedesmal erhaltene Produkt verwendet wird, wird das Produkt schliesslich aus Hexanen als feiner beigefarbener Feststoff vom F. = 88 bis 90 °C erhalten.

Beispiel 10

Herstellung von [alpha-Cyano-m-phenoxybenzyl]-alpha-isopropyl-3-nitro-4-difluormethoxyphenylacetat

Unter Verwendung von alpha-Isopropyl-3-nitro-4-difluormethoxyphenylelessigsäure wird nach den in Herstellung 1 und Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweisen das Produkt als gelbes Öl erhalten.

Analyse, $C_{26}H_{22}F_2N_2O_6$:

berechnet: C 62,90 H 4,47 N 5,64
 gefunden: C 62,51 H 4,77 N 5,58

Beispiel 11

Herstellung von [alpha-Cyano-m-phenoxybenzyl]-alpha-isopropyl-3-methoxy-4-difluormethoxyphenylacetat

Unter Verwendung von alpha-Isopropyl-3-methoxy-4-difluormethoxyphenylelessigsäure wird nach den in Herstellung 1 und Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweisen das Produkt als eine Schmiere erhalten.

Herstellung 15

Herstellung von m-(m-Fluorphenoxy)benzaldehyd

Durch Vermischen von 15,13 g (0,135 Mol) 3-Fluorphenol mit 7,29 g (0,135 Mol) Natriummethoxid in 115 ml Pyridin wird das Natriumsalz von 3-Fluorphenol hergestellt. Das Reaktionsgemisch wird auf 110 °C erwärmt, wobei 34 ml Pyridin/Methanol abdestillieren. Nach Abkühlen auf 80 °C werden 25,0 g (0,135 Mol) m-Brombenzaldehyd und 4,05 g (0,049 Mol) Kupfer(I)-chlorid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht zum Sieden unter Rückfluss erwärmt. Am folgenden Tag wird der grösste Teil des Pyridins abdestilliert, und das abgekühlte Reaktionsgemisch wird mit 80 ml Toluol verdünnt. Die Feststoffe werden abfiltriert, und das Filtrat wird mit 20prozentiger HCl, Wasser, 5prozentiger NaOH und Wasser gewaschen und bis zu einem dunkelbraunen Öl eingedampft. Durch Vakuumdestil-

lation wird das Produkt als klare Flüssigkeit in einer Menge von 6,6 g erhalten. $K_p = 82-88^\circ\text{C}$ (0,5 mm).

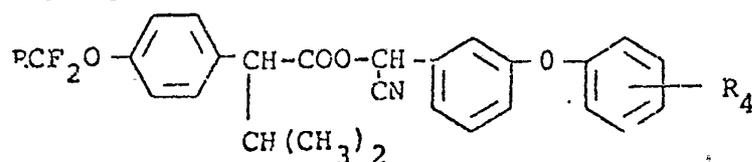
Analyse, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{FO}_2$:

berechnet: C 72,22 H 4,20 F 8,79
 gefunden: C 72,03 H 4,30 F 8,60

Beispiel 12

Herstellung von substituierten [α -Cyano-m-phenoxybenzyl]-estern von Fluoralkoxyphenylelessigsäuren

10 Ausgehend von α -Isopropyl-4-difluormethoxyphenylelessigsäure oder α -Isopropyl-4-trifluormethoxyphenylelessigsäure und dem Cyanhydrin eines entsprechend substituierten Aldehyds, werden nach den in Herstellung 1
 15 und Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweisen folgende Ester erhalten:



R	R ₄	NMR	Analyse, ber.	Analyse, gef.
H	p-Cl	6,8-7,5 (m, 12H, ArH), 6,45 (t, J=7,4Hz, 1H, OCHF ₂), 6,30, 6,33 (2S, 1H, CH-CN), 3,25 (d, J=10Hz, 1H, CH-CH(CH ₃) ₂), 0,6-1,2 (d, 6H, Isopropyl CH ₃)	C 64,27 H 4,56 N 2,88	C 64,54 H 4,92 N 2,82
H	p-OCH ₃	6,8-7,4 (m, 12H, ArH) 6,47 (t, J=7,4Hz, 1H, OCHF ₂), 6,28, 6,33 (2S, 1H, CN-CN), 3,80 (S, 3H, OCH ₃)	C 67,35 H 5,23 N 2,91	C 67,30 H 5,46 N 2,92
H	p-CH ₃	6,8-7,5 (m, 12H, ArH), 6,50 (t, J=7,4Hz, 1H, OCHF ₂), 6,33, 6,37 (2S, 1H, CH-CN), 2,40 (S, 3H, CH ₃)	C 69,67 H 5,41 N 3,01	C 69,37 H 5,72 N 2,82
H	p-F	6,8-7,5 (m, 12H, ArH), 6,47 (t, J=7,4Hz, 1H, OCHF ₂), 6,30, 6,36 (2S, 1H, -CH-CN),	C 66,51 H 4,73 N 2,98	C 66,48 H 4,95 N 2,64
F	p-F	6,8-7,5 (m, 12H, ArH), 6,32, 6,37 (2S, 1H, -CH-CN), 3,30 (d, J=10Hz, 1H, CH-CH(CH ₃) ₂)	C 64,06 H 4,35 N 2,87	C 63,85 H 4,31 N 2,63
H	o-F	6,8-7,4 (m, 12H, ArH), 6,43 (t, J=7,4Hz, 1H, OCHF ₂), 6,30 und 6,34 (2S, 1H, -CH-CN), 3,27 (d, J=10Hz, 1H, CH-CH(CH ₃) ₂)	C 66,52 H 4,72 N 2,98 F 12,14	C 66,68 H 4,80 N 3,04 F 12,05
H	m-F	6,5-7,5 (m, 12H, ArH), 6,33 und 6,39 (2S, 1H, -CH-CN), 6,47 (t, J=7,4Hz, 1H, OCHF ₂), 3,28 d, J=10Hz, 1H, CH-CH(CH ₃) ₂)	C 66,52 H 4,72 N 2,98 F 12,14	C 66,80 H 4,77 N 2,89 F 11,93
F	p-Cl	6,8-7,5 (m, 12H, ArH), 6,37 und 6,41 (2S, 1H, -CH-CN), 3,33 (d, J=10Hz, CH-CH(CH ₃) ₂), 0,6-1,2 (4d, bH, isopropyl CH ₃)	C 61,97 H 4,20 N 2,78	C 62,05 H 4,25 N 2,52
F	p-CH ₃	6,8-7,4 (m, 12H, ArH), 6,37 und 6,41 (2S, 1H, -CH-CN) 2,40 (S, 3H, CH ₃)	C 67,07 H 5,00 N 2,90	C 65,28 H 5,18 N 2,26
F	p-OCH ₃	6,9-7,5 (m, 12H, ArH), 6,25 und 6,30 (2S, 1H, CH-CN), 3,63 (S, 3H, OCH ₃)	C 64,92 H 4,84 N 2,80	C 64,04 H 4,87 N 2,65

Herstellung 16

Herstellung von α -Ethinyl-m-phenoxybenzylalkohol

Acetylen wird nacheinander durch Fallen mit Trokeneis-Aceton, konzentrierter Schwefelsäure und Calciumchlorid getrocknet und 10 Minuten bei einem Druck

von etwa 0,35 kg/cm² in 100 ml trockenes Tetrahydrofuran eingeleitet. 0,14 Mol technisches Ethylmagnesiumbromid werden 2 Stunden tropfenweise mit einer Geschwindigkeit zugegeben, bei der eine langsame und gleichmässige Ethanentwicklung erfolgt. Danach wird 15 Minuten Acetylen ein-

geleitet. Bei 15 bis 20 °C wird das Reaktionsgemisch mit 27,7 g (0,14 Mol) m-Phenoxybenzaldehyd in 25 ml THF versetzt. Anschliessend wird über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. Der Komplex wird mit gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt. Das Produkt wird mit Ether extrahiert, und der Etherextrakt wird mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Durch Verdampfen des Lösungsmittels und anschliessende Vakuumdestillation unter Verwendung von Kugelrohr werden 21,5 g des Alkohols erhalten.

Beispiel 13

Herstellung von [alpha-Ethynyl-m-phenoxybenzyl]-alpha-iso-propyl-4-trifluormethoxyphenylacetat

Unter Verwendung des nach Herstellung 16 erhaltenen Alkohols und von alpha-Isopropyl-4-trifluormethoxyphenylelessigsäure wird nach den in Herstellung 1 und Beispiel 2 beschriebenen Arbeitsweisen das Produkt als gelbe Schmiere erhalten. Das NMR-Spektrum zeigt das charakteristische Alkynylproton als Multiplett bei 2,52 delta und Benzylprotonen bei 6,35 delta.

Analyse, C₂₇H₂₃F₃O₄:
berechnet: C 69,22 H 4,95
gefunden: C 68,17 H 4,11

Nach der gleichen Arbeitsweise erhält man unter Verwendung des Alkohols nach Herstellung 16 und von alpha-Isopropyl-4-difluormethoxyphenylelessigsäure das [alpha-Ethynyl-m-phenoxybenzyl]-alpha-isopropyl-4-difluormethoxyphenylacetat.

Analyse, C₂₇H₂₄F₂O₄:
berechnet: C 71,99 H 5,37
gefunden: C 71,59 H 5,53

Die erfindungsgemässen Verbindungen sind hochwirksam als Kontakt- und Magengifte für Ixodidzecken und eine grosse Vielfalt verschiedener Insekten, insbesondere Diptera-, Lepidoptera-, Coleoptera- und Homoptera-Insekten. In bei Pyrethroiden ungewöhnlicher Weise zeigen sie eine stark ausgedehnte insektizide Rückstandswirkung auf Pflanzengewebe, sind wirksam im Boden und überraschend wirksam bei der Bekämpfung von Ixodidae und zum Schutz von Tieren gegen Insekten und Ixodidae, wenn sie den Tieren oral oder parenteral verabreicht oder als topische insektizide oder akarizide Zubereitung auf die Tiere angewandt werden. Für insektizide und akarizide Zubereitungen mit stabilisierten Wirkungen ist ein Vermischen mit einem Stabilisierungsmittel erforderlich. Die Wirkstoffe können jedoch auch zusammen mit anderen biologisch wirksamen Chemikalien verwendet werden, z. B. mit Pyrethroidsynergisten, wie Piperonylbutoxid, Sesamex oder n-Octylsulfoxid von Isosafrol. Die erfindungsgemässen Verbindungen können auch zusammen mit üblichen Insektiziden, z. B. Phosphaten, Carbamaten, Formamidinen, chlorierten Kohlenwasserstoffen oder Halogenbenzoylharnstoffen, verwendet werden. Zur Bekämpfung von Insekten, einschliesslich Bodeninsekten, die wachsende Pflanzen und/oder geerntetes Gut, einschliesslich gelagertes Korn, angreifen, können die erfindungsgemässen insektiziden Verbindungen auf das Blattwerk von Pflanzen, den Ort des Vorkommens der Insekten und/oder ihre Nahrung aufgebracht werden. Im allgemeinen wird der Wirkstoff in Form eines verdünnten Flüssigsprühmittels angewandt, er kann aber auch als Aerosol, Staub, Granulat oder Spritzpulver angewandt werden.

Flüssigsprühmittel, die besonders gut geeignet sind, sind Ölsprühmittel und emulgierbare Konzentrate, die zur Anwendung weiter verdünnt werden können. Während sie als flüssige Konzentrate hergestellt werden, werden diese Zubereitungen üblicherweise wegen der einfacheren Handhabung und des erleichterten Transports erst am Anwendungsort in Wasser dispergiert und dann als verdünnte flüssige Sprühmittel auf das Blattwerk der Pflanzen, den Boden oder die Oberfläche des zu behandelnden Bereichs aufgebracht.

Ein emulgierbares Konzentrat, das zum Schutz einer Vielzahl von Nutzpflanzen, wie Getreide, Kohl, Kürbis, Mais, Baumwolle, Tabak, Sojabohnen, Zierpflanzen, Sträuchern und dergleichen verwendet werden kann, kann etwa 20 Gewichtsprozent Wirkstoff, 4 Gewichtsprozent eines Emulgiermittels, wie es üblicherweise zur Herstellung von Pyrethroidformulierungen verwendet wird, 4 Gewichtsprozent eines oberflächenaktiven Mittels, 25 Gewichtsprozent eines organischen Lösungsmittels, wie Cyclohexanon, und etwa 47 Gewichtsprozent eines Erdöllösungsmittels mit einem Aromatengehalt von etwa 83 Volumenprozent enthalten.

Beispiel 14

Insektizide Wirksamkeit

Die insektizide Wirksamkeit der erfindungsgemässen Verbindungen wird anhand der folgenden Untersuchungen nachgewiesen, bei denen die Tabakraupe *Heliothis virescens* (Fabricius), der Kartoffelblatthüpfer, Western Potato Leafhopper, *Empoasca abrupta* (DeLong) und die Bohnenblattlaus, *Aphis fabae* (Scopoli), als Insektenarten verwendet werden. Die angewandten Verfahrensweisen sind folgende:

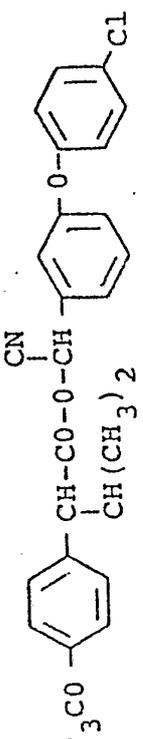
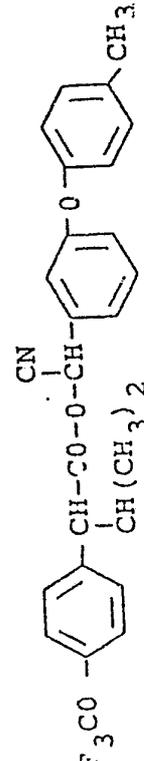
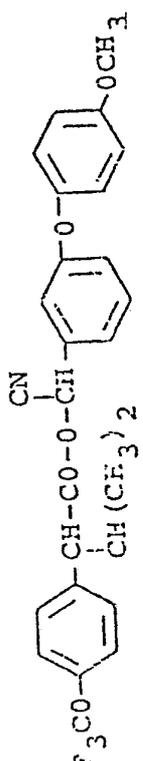
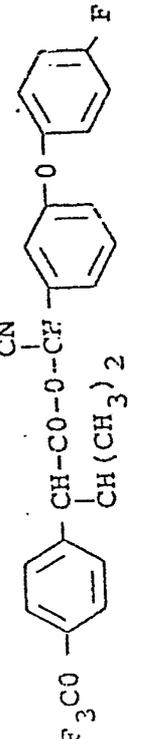
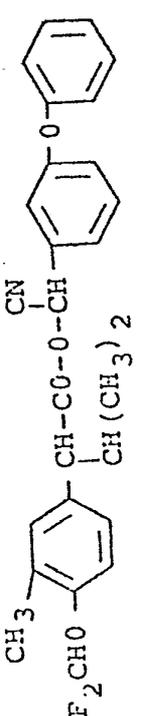
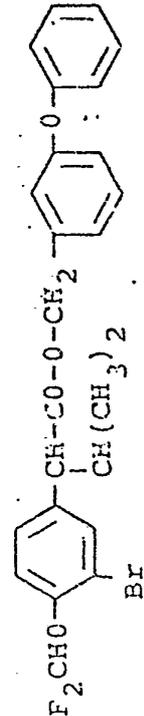
Tabakraupe, *Heliothis virescens* (Fabricius) im ersten Entwicklungsstadium

Man taucht eine Baumwollpflanze mit zwei echten ausgefalteten Blättern während 3 Sekunden unter Rühren in die zu untersuchende Lösung (35% Wasser/65% Aceton), die 300, 100 bzw. 10 ppm der zu untersuchenden Verbindung enthält. Dann bringt man jedes Blatt in einen Becher mit einem Docht ein und gibt ein mit 50 bis 100 frisch geschlüpfte Larven besetztes Mulltuch zu, bevor man den Becher mit einem Deckel verschliesst. Nach 3 Tagen bei einer Temperatur von 27 °C (80 °F) und einer relativen Feuchtigkeit von 50% werden die Becher untersucht und die Abtötung der frisch geschlüpfte Larven bewertet. Die erhaltenen Zahlenwerte sind als Prozentsatz der Abtötung in der Tabelle I aufgeführt.

Bohnenblattlaus, *Aphis fabae* (Scopoli)

Man bringt fünf Fasertöpfe, die jeweils eine Kapuzinerkressepflanze mit einer Höhe von 5 cm (2 inches), die zwei Tage vorher mit 100 bis 150 Blattläusen besetzt worden ist, enthalten, auf einen Drehtisch auf, der mit einer Drehzahl von 4 min⁻¹ betrieben wird, und besprüht die Pflanzen mit einer 35% Wasser und 65% Aceton enthaltenden Lösung, die 100, 10, 1,0 bzw. 0,1 ppm der zu untersuchenden Verbindung enthält, wobei man die Lösung während zwei Umdrehungen unter Verwendung einer Sprühvorrichtung (DeVilbis Atomizer) aufbringt, die mit Luft mit einem Druck von 1,41 kg/cm² (20 psi) betrieben wird. Die Sprühdüse wird etwa 15 cm von der Pflanze entfernt angeordnet, und der Sprühstrahl wird so gerichtet, dass die Blattläuse und die Pflanzen vollständig bedeckt werden. Die bespritzten Pflanzen werden dann in weisse Emailschalen abgelegt. Die Bestimmung der Mortalität erfolgt nach einem Tag bei 21 °C (70 °F) und einer relativen Feuchtigkeit von 50%. Die erhaltenen Zahlenwerte sind als Prozentsatz der Mortalität in der folgenden Tabelle I aufgeführt.

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung	% Mortalität Tabakraupenlarve 1. Entwicklungsstadium		Blatttipfer		Blattlaus		0,1 ppm
	300 ppm	100 ppm	100 ppm	10 ppm	100 ppm	10 ppm	
	100	100	100	100	100	100	0
	100	100	0	100	100	100	0
	90	80	0	100	100	100	0
	100	100	100	100	100	100	0
	100	100	100	100	100	100	0
	100	80	0	100	100	100	0

Kartoffelblatthüpfer, *Empoasca abrupta* (DeLong)

Man taucht eine Bohnenpflanze (*Sieva lima*) mit auf 7,5 bis 10 cm (3 bis 4 inches) ausgefaltetem erstem Blatt in eine Lösung aus 35% Wasser und 65% Aceton, die 100, 10 bzw. 1 ppm der zu untersuchenden Verbindung enthält. Dann bringt man die eingetauchte Pflanze zum Trocknen in einen Abzug und schneidet ein 2,5 cm langes Stück der Spitze eines Blattes ab und bringt es in eine Petrischale mit einem Durchmesser von 10 cm (4 inches) ein, die am Boden ein feuchtes Filterpapier enthält. Dann überführt man drei bis zehn Nymphen des zweiten Entwicklungsstadiums in die Petrischale, die dann bedeckt wird. Die Auszählung der Mortalität erfolgt dann nach dem Aufbewahren der Petrischalen während zwei Tagen bei 27 °C (80 °F) und einer relativen Feuchtigkeit von 50%. Die erhaltenen Zahlenwerte sind in der Tabelle I aufgeführt. Bei diesen Untersuchungen wird Permethrin als Vergleichsstandard verwendet.

Beispiel 15

Insektizide Wirkung

Die insektizide Wirkung der erfindungsgemässen Verbindungen wird weiterhin mit Hilfe der folgenden Untersuchungsmethoden ermittelt, bei denen die Wirkung gegen Moskitolarven, mexikanischen Marienkäfer und Baumwollraupen untersucht wird.

Malariamücke, *Anopheles quadrimaculatus* (Say)

Man pipettiert 1 ml einer Lösung aus 35% Wasser und 65% Aceton, die 300 ppm der zu untersuchenden Verbindung enthält, in ein 400-ml-Becherglas, das 250 ml entionisiertes Wasser enthält, verrührt mit der Pipette und erreicht eine Konzentration von 1,2 ppm. Dann entnimmt man aliquote Anteile dieser Lösung und verdünnt sie weiter auf 0,4, 0,04 bzw. 0,004 ppm. Um zu verhindern, dass die Eier an der Seitenwand des Becherglases aufschwimmen und dort austrocknen, lässt man auf der Oberfläche der zu untersuchenden Lösung einen in das Becherglas passenden Wachspapier ring mit einer Breite von 0,6 cm schwimmen. Man verwendet einen Sieblöffel zur Aufnahme und Übertragung von etwa 100 Eiern (mit einem Alter von 0 bis 24 Stunden) in das Becherglas. Nach 2 Tagen bei 27 °C (80 °F) und einer relativen Feuchtigkeit von 50% wird das Schlüpfen beobachtet. Die prozentuale Mortalität ist in der folgenden Tabelle II aufgeführt.

Mexikanische Marienkäfer, *Epilachna varivestis* (Mulsant)

Man taucht Bohnenpflanzen (*Sieva lima*) (zwei pro Topf) mit 7,5 bis 10 cm langen ersten Blättern in die 300, 100, 10 bzw. 1 ppm der zu untersuchenden Verbindung enthaltende Lösung und lässt sie im Abzug trocknen. Dann nimmt man ein Blatt von der Pflanze ab und bringt es in eine 10-cm-Petrischale ein, die am Boden ein feuchtes Filterpapier und 10 Larven im letzten Entwicklungszustand (13 Tage vor dem Schlüpfen) enthält. Am Tag nach der Behandlung nimmt man ein weiteres Blatt von der Pflanze ab und verfüttert es an die Larven, nachdem man die Reste des ersten Blattes entfernt hat. 2 Tage danach verfüttert man ein drittes Blatt an die Larven, wobei dies im allgemeinen das letzte erforderliche Blatt ist. Das vierte Blatt wird am dritten Tag nach dem Beginn der Behandlung gegeben, wenn die Larven nicht zu fressen aufgehört haben. Dann werden die Petrischalen beiseite gestellt und aufbewahrt, bis die ausgewachsenen Tiere geschlüpft sind, was in etwa 9 Tagen nach dem Beginn der Behandlung der Fall ist. Nach dem vollständigen Austreten der Tiere wird jede Petrischale bezüglich getöteter Larven, Puppen oder ausgewachsener Tiere, deformierter Puppen oder ausgewachsener Tiere, Zwischenstufen zwischen dem Larvenstadium und dem Puppenstadium und

dem Puppenstadium und dem ausgewachsenen Stadium oder bezüglich irgendwelcher anderer Einwirkungen in das normale Mausern, die normale Entwicklung und das normale Auftreten von Puppen oder ausgewachsenen Tieren untersucht.

Die erhaltenen Zahlenwerte sind in der folgenden Tabelle II aufgeführt.

Baumwollraupe, (Southern Armyworm), *Spodoptera eridania* (Cramer)

Man taucht Bohnenpflanzen (*Sieva lima*) mit zwei ausgefalteten 7,5 bis 10 cm langen ersten Blättern während 3 Sekunden unter Rühren in die Behandlungslösungen und lässt sie dann in einem Abzug trocknen. Nachdem die Blätter trocken sind, werden sie ausgeschnitten, worauf jedes ausgeschnittene Blatt in eine 10-cm-Petrischale eingebracht wird, die ein Stück feuchtes Filterpapier und 10 Baumwollraupenlarven im dritten Entwicklungszustand mit einer Länge von etwa 1 cm enthält. Die Petrischalen werden bedeckt und während 2 Tagen bei einer Temperatur von 27 °C (80 °F) und einer relativen Feuchtigkeit von 50% aufbewahrt. Die Auszählung der Mortalität erfolgt nach 2 Tagen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle II zusammengestellt.

Beispiel 16

Insektizide Wirkung

Zweifleckige Spinnmilbe, *Tetranychus urticae* (Koch)

Man besetzt Bohnenpflanzen (*Sieva lima*), deren erste Blätter 7,5 bis 10 cm lang sind, mit etwa 100 ausgewachsenen, phosphatresistenten Milben pro Blatt, und zwar 4 Stunden vor der Durchführung der Untersuchung, um das Ablegen von Eiern vor der Behandlung zu ermöglichen. Die befallenen Pflanzen werden dann während 3 Sekunden unter Rühren in die 1000, 300, 100 bzw. 10 ppm des Wirkstoffs enthaltende Lösung eingetaucht, worauf die Pflanzen zum Trocknen in den Abzug gestellt werden. Nach 2 Tagen bei 27 °C (80 °F) wird die Mortalität der ausgewachsenen Milben auf einem Blatt unter einem stereoskopischen Mikroskop mit 10facher Vergrößerung abgeschätzt. Das andere Blatt wird während weiterer 5 Tage an der Pflanze belassen und dann bei 10facher Verstärkung untersucht, um die Abtötung der Eier der frisch geschlüpften Nymphen abzuschätzen, wodurch die ovizide Wirkung bzw. die Restwirkung festgestellt werden können. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle III zusammengestellt.

Tabakraupe, *Heliothis virescens* (Fabricius) im dritten Entwicklungsstadium

Man taucht drei Baumwollpflanzen mit gerade eben ausgefalteten Keimblättern in die 1000 bzw. 100 ppm des Wirkstoffs enthaltende Lösung und überführt sie dann zum Trocknen in einen Abzug. Nach dem Trocknen wird jedes Keimblatt halbiert, und es werden 10 Blattabschnitte in einen 28-g-Kunststoffarzneimittelbecher eingebracht, der einen 1,25 cm dicken Zahnarztampon enthält, der mit Wasser gesättigt ist, worauf man eine Tabakraupe im dritten Entwicklungsstadium in den Becher einbringt. Man verschliesst den Becher und bewahrt ihn während 3 Tagen bei 27 °C (80 °F) und einer relativen Feuchtigkeit von 50% auf, worauf man die Mortalität auszählt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle III zusammengestellt.

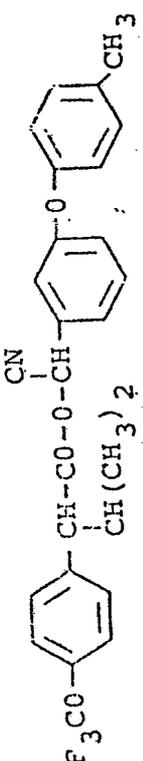
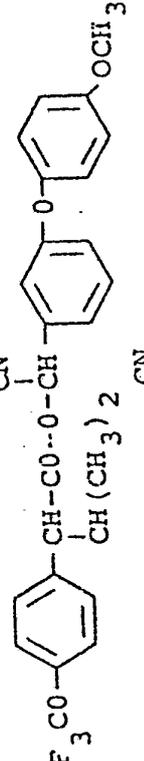
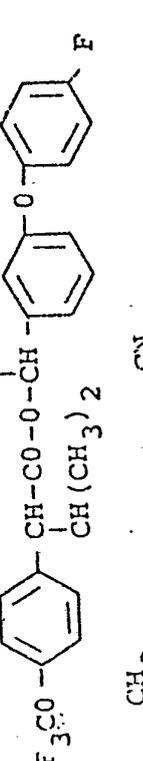
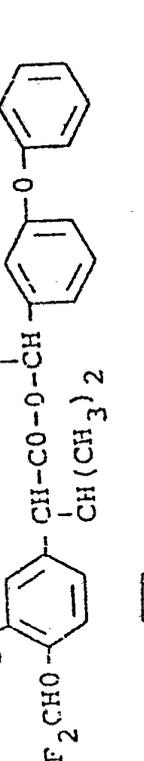
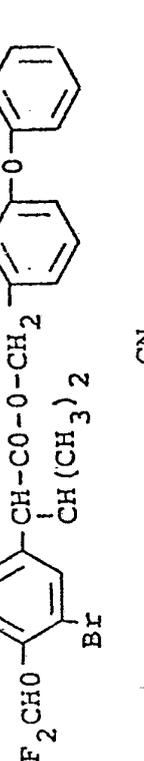
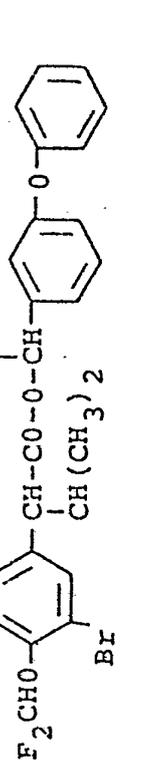
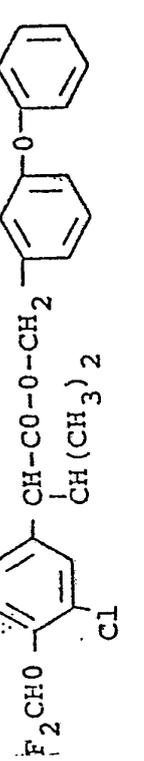
Kohlraupe (Cabbage Looper) *Trichoplusia ni* (Hübner) im dritten Entwicklungsstadium.

Man taucht ein echtes Blatt einer Baumwollpflanze in die zu untersuchende Lösung, die 1000, 100 bzw. 10 ppm der zu untersuchenden Verbindung enthält, rührt während 3 Sekunden, entnimmt die Pflanze und lässt sie im Abzug trock-

Tabelle II
Bewertung der insektiziden Wirkung

Verbindung	% Mortalität Moskitolarven		Baumwollraupe		Mexikanischer Marienkäfer			
	1,2 ppm	0,4 ppm	1000 ppm	100 ppm	300 ppm	100 ppm	10 ppm	1 ppm
$ \begin{array}{c} \text{F}_2\text{CHO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}(\text{CN})-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array} $	100	100	100	90	100	40	0	0
$ \begin{array}{c} \text{F}_2\text{CHO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}(\text{CN})-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array} $	80	100	100	100	90	0	-	-
$ \begin{array}{c} \text{F}_2\text{CHO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}(\text{CN})-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array} $	100	100	100	0	100	80	0	-
$ \begin{array}{c} \text{F}_2\text{CHO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}(\text{CN})-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F} \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array} $	100	100	100	100	100	50	0	-
$ \begin{array}{c} \text{F}_2\text{CHO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}(\text{CN})-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F} \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array} $	100	100	100	100	100	100	100	0
$ \begin{array}{c} \text{F}_2\text{CHO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}(\text{CN})-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F} \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array} $	100	100	100	100	100	100	100	0
$ \begin{array}{c} \text{F}_3\text{CO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}(\text{CN})-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array} $	100	100	100	100	100	60	100	0

Tabelle II (Fortsetzung)

Verbindung	% Mortalität Moskitolarven		Baumwollraupe		Mexikanischer Marienkäfer		
	1,2 ppm	0,4 ppm	0,004 ppm	1000 ppm	100 ppm	300 ppm	1000 ppm
	100	100	80	100	50	100	50
	100	100	100	100	100	100	50
	100	100	100	100	100	100	40
	100	100	100	100	100	100	90
	100	-	-	100	100	100	-
	100	-	-	100	100	100	-
	100	100	80	100	0	0	-

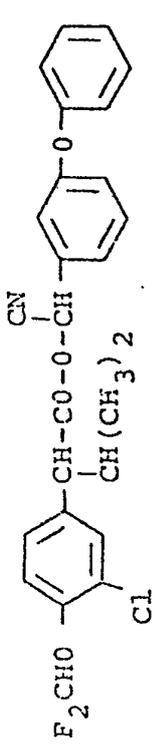
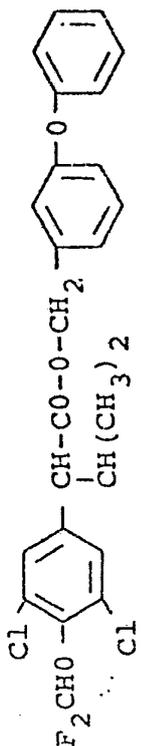
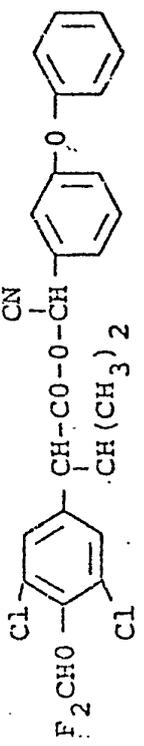
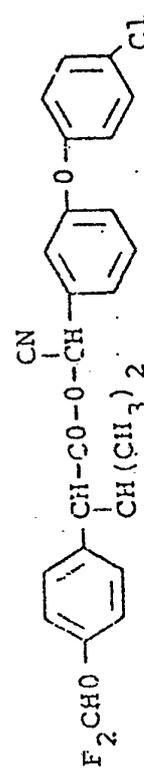
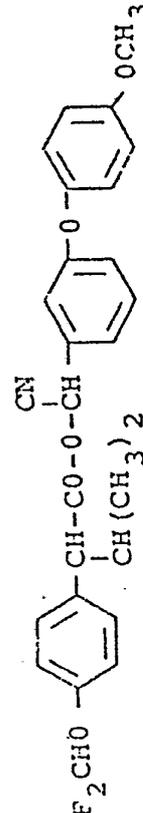
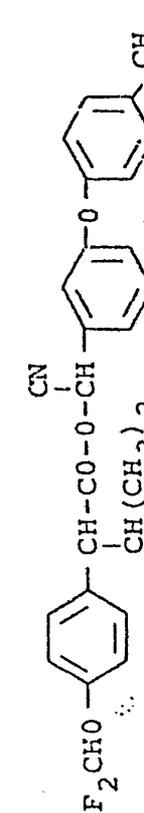
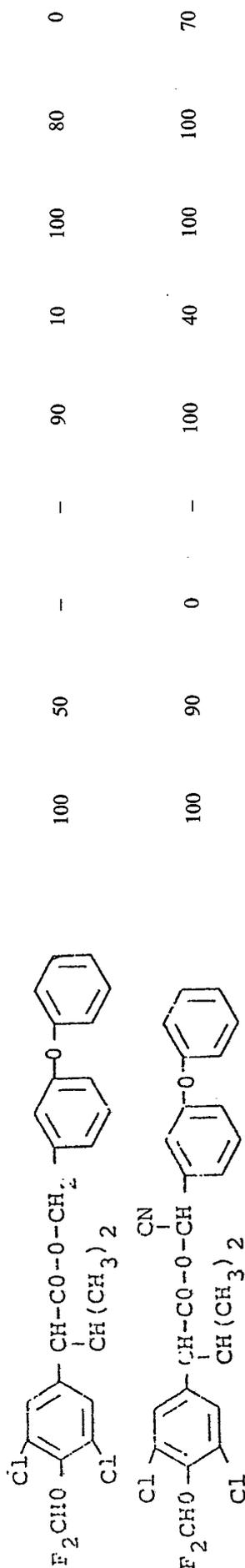
	80	100	100	0	100	100	70	100	-	-
	100	-	-	-	100	90	0	100	-	-
	100	-	-	-	100	100	0	100	-	-

Tabelle III
Insektizide Wirkung

Verbindung	% Mortalität Phosphatresistente Milben			Tabakraupe i. 3. Entwicklungsstadium			Kohlrabe i. 3. Entwicklungsstadium		
	1000 ppm	300 ppm	100 ppm	1000 ppm	100 ppm	100 ppm	1000 ppm	100 ppm	100 ppm
	100	0	-	-	100	40	100	100	60
	100	0	-	-	50	-	100	100	0
	100	0	-	-	100	20	100	100	30



nen. Nach dem Trocknen überführt man das Blatt in eine 9,0-cm-Petrischale, die am Boden ein feuchtes Filterpapier enthält. Dann gibt man 10 Larven im dritten Entwicklungsstadium zu und bedeckt die Schale mit dem Deckel. Die Auszählung der Mortalität erfolgt nach 3 Tagen bei 27 °C (80 °F) und einer relativen Feuchtigkeit von 50 ± 10%. Die erhaltenen Zahlenwerte sind in der Tabelle III zusammengestellt.

Beispiel 17

Ixodizide Wirkung

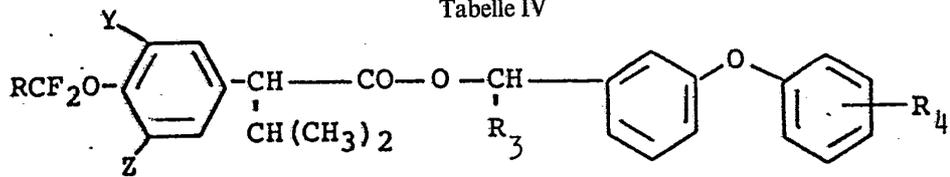
Mit Hilfe der folgenden Untersuchungen wird die wirksame Bekämpfung von Milbenlarven untersucht, wobei Larven von *Boophilus microplus*, einer Einwirts-Zecke, die während ihrer drei Entwicklungsstadien, d. h. dem Larvenstadium, dem Nymphenstadium und dem ausgewachsenen Stadium, auf einem einzigen Wirt vorliegen kann, untersucht. Bei dieser Untersuchung wird eine Mischung aus 10% Aceton und 90% Wasser verwendet, die 700, 100, 1, 0,1, 0,01, 0,001, 0,004 bzw. 0,00001 ppm der zu untersuchenden Verbindung enthält. Es werden 20 Larven in eine an einem Ende mit einem Gazematerial verschlossene Pipette eingebracht, worauf die die zu untersuchende Verbindung enthaltende Lösung mit Hilfe eines Vakuumschlauchs durch die Pipette gezogen wird, wodurch ein Spritzsystem simuliert wird. Die Zecken werden dann während 48 Stunden bei Raumtemperatur aufbewahrt, wonach die Mortalität bestimmt wird. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle IV zusammengestellt.

Beispiel 18

Man bestimmt die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen bezüglich der Bekämpfung von ausgewachsenen Zecken (*Boophilus microplus*) mit Hilfe der folgenden Untersuchungsmethode, bei der die zu prüfende Verbindung nach der Verfahrensweise von Beispiel 17 in Lösung gebracht wird, mit dem Unterschied, dass man den Wirkstoff in solchen Mengen verwendet, dass man Lösungen erhält, die 500, 125, 62, 37,9, 32, 31, 15, 16, 8, 2 bzw. 0,25 ppm der zu untersuchenden Verbindung enthalten.

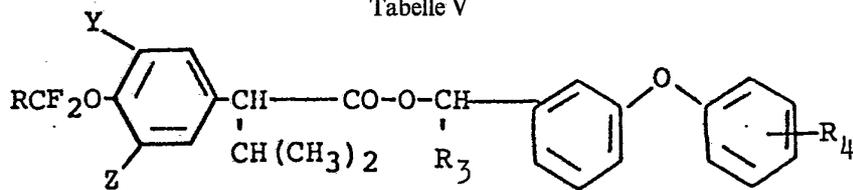
Dann taucht man ausgewachsene, satte, weibliche Zecken während 3 Sekunden in die zu untersuchenden Lösungen, überführt sie in einzelne Behälter und bewahrt sie während 48 Stunden bei 27 °C (80 °F) und einer relativen Feuchtigkeit von 50% auf. Nach Ablauf der Aufbewahrungszeit werden die Zecken untersucht, und es werden die Eiabscheidungen ausgezählt. Satte weibliche Zecken, die keine Eier abgeschrieben haben, werden als tot bewertet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle V zusammengestellt.

Tabelle IV



R	Y	Z	R ₃	R ₄	% Mortalität bei — ppm
H	H	H	CN	p-Cl	100 bei 100
H	H	H	CN	p-OCH ₃	75 bei 100
H	H	H	CN	p-CH ₃	100 bei 100
H	H	H	CN	p-F	100 bei 0,1; 30 bei 0,01
H	H	H	CN	m-F	100 bei 100
H	H	H	CN	o-F	100 bei 100
F	H	H	CN	p-Cl	80 bei 100
F	H	H	CN	p-CH ₃	100 bei 0,1; 10 bei 0,01
F	H	H	CN	p-OCH ₃	90 bei 100
F	H	H	CN	p-F	75 bei 0,01; 20 bei 0,001
F	H	H	-C≡CH	H	100 bei 100
H	CH ₃	H	CN	H	0 bei 100
H	Br	H	H	H	0 bei 100
H	Br	H	CN	H	100 bei 700
H	Cl	H	H	H	100 bei 100
H	Cl	H	CN	H	75 bei 100
H	Cl	Cl	H	H	40 bei 100
F	H	H	H	H	100 bei 0,004

Tabelle V



R	Y	Z	R ₃	R ₄	prozentuale Verminderung lebensfähiger Eier bei — ppm
H	H	H	CN	p-Cl	94 bei 125; 80 bei 31
H	H	H	CN	p-CH ₃	85 bei 125; 52 bei 31
H	H	H	CN	p-F	94,9 bei 125; 37,9 bei 32
H	H	H	CN	m-F	94 bei 125; 52 bei 31
H	H	H	CN	o-F	99 bei 500; 65 bei 125
F	H	H	CN	p-CH ₃	89 bei 16; 73 bei 8
F	H	H	CN	p-F	96 bei 8; 49,6 bei 2
F	H	H	H	H	67 bei 0,25