



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 253 753 A5

4(51) A 01 N 43/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP A 01 N / 294 229 4
(31) P3532478.3

(22) 08.09.86
(32) 09.09.85

(44) 03.02.88
(33) DE

(71) siehe (73)

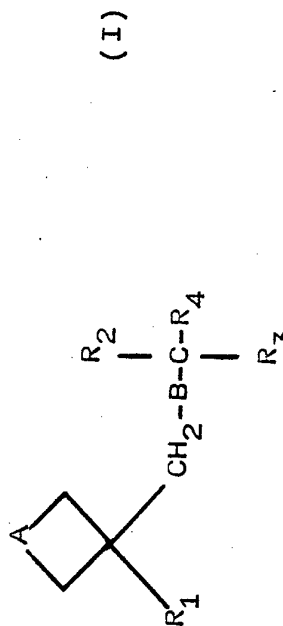
(72) Franke, Heinrich, Dr.; Joppien, Hartmut, Dr.; Franke, Helga, Dr., Personen mit ständigem Wohnsitz in Berlin (West), DE

(73) Schering AG, 1000 Berlin (West) 65, Müllerstraße 170-178, WB

(54) Schädlingsbekämpfungsmittel

(55) neue Schädlingsbekämpfungsmittel mit starker insektizider und akarizider Wirkung, geeignet zur Bekämpfung einer Vielzahl von Insekten und Milben einschließlich tierischer Ektoparasiten

(57) Die Erfindung betrifft Schädlingsbekämpfungsmittel mit einem Gehalt an neuen Oxetan- und Thietanderivaten der allgemeinen Formel I, worin beispielsweise bedeuten: R₁ Aryl oder durch C₁-C₄-Alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, Halogen-C₂-C₄-alkenyl, Phenyl-C₂-C₄-alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl, Halogen-C₂-C₄-alkinyl, Phenyl-C₂-C₄-alkinyl u. a.; R₂ und R₃ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Fluor, Cyano oder Ethinyl bedeuten; R₄ Phenyl, Pyridyl oder durch C₁-C₆-Alkyl, Halogen-C₁-C₆-alkyl, Phenyl-C₁-C₆-alkyl, durch O-, N- oder S-Atome unterbrochenes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, Halogen-C₂-C₄-alkenyl, Phenyl-C₂-C₄-alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy u. a.; A O oder S; B CH₂ oder O in Mischung mit Träger- und/oder Hilfsstoffen. Formel I



Patentanspruch:

Schädlingsbekämpfungsmittel, **gekennzeichnet durch** einen Gehalt an mindestens einem Oxetan- oder Thietanderivat der allgemeinen Formel I



in der

R₁ Aryl oder durch C₁-C₄-Alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, Halogen-C₂-C₄-alkenyl, Phenyl-C₂-C₄-alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, Halogen-C₂-C₄-alkynyl, Phenyl-C₂-C₄-alkynyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen-C₁-C₄-alkoxy, Phenyl-C₁-C₄-alkoxy, C₂-C₄-Alkenyloxy, Alkylsulfonyloxy, Halogenalkylsulfonyloxy, Arylsulfonyloxy, Halogen-C₂-C₄-alkenyloxy, Phenyl-C₂-C₄-alkenyloxy, Halogen, Cyan, Nitro, Aryloxy, Halogenaryloxy, C₁-C₄-Alkyl-aryloxy oder Nitro-C₁-C₄-alkyl-aryloxy substituiertes Aryl bedeutet,

R₂ und R₃ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Fluor, Cyano oder Ethinyl bedeuten,

R₄ Phenyl, Pyridyl oder durch C₁-C₆-Alkyl, Halogen-C₁-C₆-alkyl, Phenyl-C₁-C₆-alkyl, durch O-, N- oder S-Atome unterbrochenes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, Halogen-C₂-C₄-alkenyl, Phenyl-C₂-C₄-alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen-C₁-C₄-alkoxy, Phenyl-C₁-C₄-alkoxy, C₂-C₄-Alkenyloxy, Halogen-C₂-C₄-alkenyloxy, Phenyl-C₂-C₄-alkenyloxy, Aryloxy, Halogen-aryloxy, C₁-C₄-Alkyl-aryloxy, Arylamino, Halogenarylamino, C₁-C₄-Alkylarylamino, Aryl-N-C₁-C₄-alkyl-amino, Aryl-N-C₁-C₄-acyl-amino, Aroyl, Halogenaroyl, C₁-C₄-Alkylaroyl, Aryl, Halogenaryl, C₁-C₄-Alkylaryl oder Halogen, ein- oder mehrfach substituiertes Phenyl oder Pyridyl darstellen.

A O oder S und

B CH₂ oder O bedeuten,

in Mischung mit Träger- und/oder Hilfsstoffen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Schädlingsbekämpfungsmittel mit einem Gehalt an neuen Oxetan- und Thietanderivaten.

Die erfindungsgemäßen Mittel werden angewandt und in der Land- und Forstwirtschaft, im Material- und Vorratsschutz sowie auf dem Hygiene- und veterinärmedizinischen Sektor.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Oxetane und Thietane ähnlicher Struktur und gleicher Wirkungsrichtung sind bisher nicht beschrieben worden.

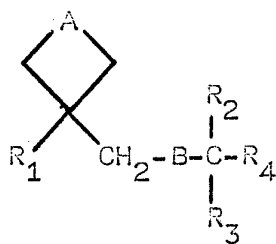
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer Schädlingsbekämpfungsmittel mit starker insektizider und akarizider Wirkung.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen aufzufinden, die eine starke insektizide und akarizide Wirkung aufweisen und die als Wirkstoff in Schädlingsbekämpfungsmitteln geeignet sind.

Es wurde nun gefunden, daß Mittel enthaltend Verbindungen der allgemeinen Formel I



(I),

in der

R₁ Aryl oder durch C₁-C₄-Alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, Halogen-C₂-C₄-alkenyl, Phenyl-C₂-C₄-alkenyl, C₂-C₄-Alkyl, Halogen-C₂-C₄-alkyl, Phenyl-C₂-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen-C₁-C₄-alkoxy, Phenyl-C₁-C₄-alkoxy, C₂-C₄-Alkenyloxy, Alkylsulfonyloxy, Halogenalkylsulfonyloxy, Arylsulfonyloxy, Halogen-C₂-C₄-alkenyloxy, Phenyl-C₂-C₄-alkenyloxy, Halogen, Cyan, Nitro, Aryloxy, Halogenaryloxy, C₁-C₄-Alkyl-aryloxy oder Nitro-C₁-C₄-alkylaryloxy substituiertes Aryl bedeutet,

R₂ und R₃ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Fluor, Cyano oder Ethinyl bedeuten,

R₄ Phenyl, Pyridyl oder durch C₁-C₆-Alkyl, Halogen-C₁-C₆-alkyl, Phenyl-C₁-C₆-alkyl, durch O-, N- oder S-Atome unterbrochenes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, Halogen-C₂-C₄-alkenyl, Phenyl-C₂-C₄-alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen-C₁-C₄-alkoxy, Phenyl-C₁-C₄-alkoxy, C₂-C₄-Alkenyloxy, Halogen-C₂-C₄-alkenyloxy, Phenyl-C₂-C₄-alkenyloxy, Aryloxy, Halogen-aryloxy, C₁-C₄-Alkyl-aryloxy, Arylamino, Halogenarylamino, C₁-C₄-Alkylarylamino, Aryl-N-C₁-C₄-alkyl-amino, Aryl-N-C₁-C₄-acyl-amino, Aroyl, Halogenaroyl, C₁-C₄-Alkylaroyl, Aryl, Halogenaryl, C₁-C₄-Alkylaryl oder Halogen, ein- oder mehrfach substituiertes Phenyl oder Pyridyl darstellen.

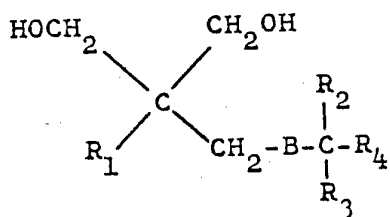
A O oder S und

B CH₂ oder O bedeuten,

besonders wertvolle insektizide und akarizide Eigenschaften besitzen.

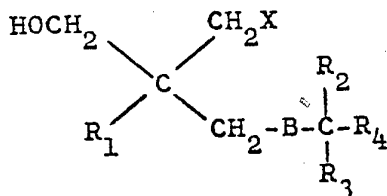
Der in der allgemeinen Formel I als R₁ bezeichnete Arylrest umfaßt auch die Reste 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, Benzofuran-5-yl, Benzothiophen-5-yl, Benzofuran-6-yl, Benzothiophen-6-yl, Benzoxazol-5-yl, Benzoxazol-6-yl, Indan-5-yl, Indan-6-yl, 1,4-Benzodioxan-6-yl, 1,3-Benzodioxan-6-yl, 1,3-Benzodioxan-7-yl und 1,3-Benzodioxol-5-yl.

Die erfindungsgemäßen Oxetane der Formel I, wobei A = Sauerstoff ist, lassen sich herstellen, indem man eine Verbindung der allgemeinen Formel II



(II)

zuerst mit einem Sulfonsäurechlorid zu einer Verbindung der Formel III



(III)

umsetzt und diese anschließend mit einer starken Base zum Oxetan cyclisiert, wobei R₁, R₂, R₃, R₄ und B die oben genannte Bedeutung haben und X eine Mesylat- oder Tosylatgruppe oder Halogen bedeutet.

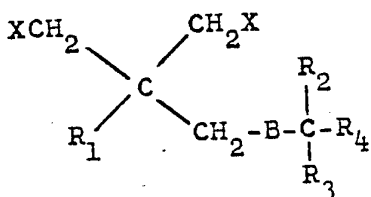
Die Cyclisierungsreaktion zum Oxetan wird im allgemeinen in Lösung durchgeführt. Als Basen geeignet sind Metallalkoholate, wie zum Beispiel Kalium-tert.-butylat, Metallhydride wie z. B. Natriumhydrid, Metallamide wie zum B. Lithiumdiisopropylamid und Metallalkylverbindungen wie z. B. Ethylmagnesiumbromid oder Butyllithium.

Als Lösungsmittel eignen sich gegenüber den Reaktanden, insbesondere den Basen, inerte Stoffe wie aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Hexan, Benzol oder Toluol und Ether, wie z. B. Diethylether, Tetrahydrofuran oder Dimethoxyethan. Geeignet sind ferner Amide wie z. B. Dimethylformamid und Diethylformamid.

Die Durchführung der Reaktionen erfolgt bei Temperaturen zwischen -78°C und 140°C, vorzugsweise bei 20-80°C, in der Regel bei Normaldruck.

Besonders vorteilhaft ist es, beide Reaktionsschritte in einer sogenannten Eintopfreaktion durchzuführen, wie es in „P. Picard, D. Leclercq, J.-P. Bats, J. Moulines, Synthesis 550 (1981)“ beschrieben ist.

Die erfindungsgemäßen Thietane der Formel I, wobei A = Schwefel ist, lassen sich herstellen, indem man eine Verbindung der allgemeinen Formel II intermediär mit einem Sulfonsäurechlorid in eine Zwischenverbindung der allgemeinen Formel IV

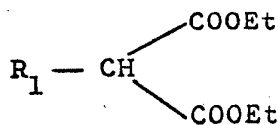


(IV)

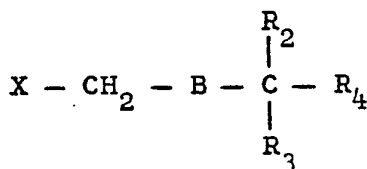
umsetzt und diese anschließend mit Natriumsulfid zum Thietan cyclisiert, wobei R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , X und B die oben genannte Bedeutung haben.

Die Cyclisierungsreaktion wird im allgemeinen in Lösung durchgeführt. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel und eine Reaktionstemperatur von 80–100°C.

Die als Ausgangsstoffe verwendeten Dirole der Formel II lassen sich in einer Zweistufensynthese herstellen, indem man erst substituierte Malonester der allgemeinen Formel



mit einem Alkylierungsmittel der Formel



in Gegenwart einer Base umsetzt und dann den disubstituierten Malonester mit Lithiumaluminiumhydrid zum Diol reduziert, wobei R_1 und X die in Formel I angegebene Bedeutung haben.

Die nach oben genannten Verfahren hergestellten erfindungsgemäßen Verbindungen können nach den üblichen Verfahren aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden, beispielsweise durch Abdestillieren des eingesetzten Lösungsmittels bei normalem oder vermindertem Druck, durch Ausfällen mit Wasser oder durch Extraktion.

Ein erhöhter Reinheitsgrad kann in der Regel durch säulenchromatographische Aufreinigung sowie durch fraktionierte Destillation oder Kristallisation erhalten werden.

Die Verbindungen sind farb- und geruchlose Öle oder Feststoffe, die in praktisch allen organischen Lösungsmitteln gut, in Wasser dagegen schwer löslich sind.

Die erfindungsgemäßen Mittel haben eine insektizide und akarizide Wirkung und sind somit zur Bekämpfung einer Vielfalt von Insekten und Milben, einschließlich tierischer Ektoparasiten, geeignet. Beispielsweise seien genannt Lepidopteren wie *Plutella xylostella*, *Spodoptera littoralis*, *Heliothis armigera* und *Pieris brassicae*; Dipteren wie *Musca domestica*, *Ceratitis capitata*, *Erioischia brassicae*, *Lucilia sericata* und *Aedes aegypti*; Homopteren einschließlich Blattläusen wie *Megoura viciae* und *Nilaparvata lugens*; Coleopteren wie *Phaedon cochleariae*, *Anthonomus grandis* und Cornrootworm (*Diabrotica* spp., z. B. *Diabrotica undecimpunctata*); Orthopteren wie *Blattella germanica*; Zecken wie *Boophilus microplus* und Läuse wie *Damalinea bovis* und *Linognathus vituli* sowie Spinnmilben wie *Tetranychus urticae* und *Panonychus ulmi*.

Die erfindungsgemäßen Mittel zeichnen sich durch gute insektizide Wirkung, insbesondere gegen Zecken, aus und stellen damit eine wertvolle Bereicherung der Technik dar.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Mittel kann in Konzentrationen von 0,0005 bis 5,0%, vorzugsweise von 0,001 bis 0,1% erfolgen, worunter das Gewicht in Gramm Wirkstoff in 100 ml Zubereitung zu verstehen ist.

Die erfindungsgemäßen Mittel können entweder allein, in Mischung miteinander oder mit anderen insektiziden Wirkstoffen angewendet werden. Gegebenenfalls können andere Pflanzenschutz- oder Schädlingsbekämpfungsmittel, wie zum Beispiel Insektizide, Akarizide oder Fungizide, je nach dem gewünschten Zweck zugesetzt werden.

Eine Förderung der Wirkungsintensität und der Wirkungsgeschwindigkeit kann zum Beispiel durch wirkungssteigernde Zusätze, wie organische Lösungsmittel, Netzmittel und Öle erzielt werden. Solche Zusätze lassen daher gegebenenfalls eine Verringerung der Wirkstoffdosierung zu.

Als Mischungspartner können außerdem Phospholipide verwendet werden, zum Beispiel solche aus der Gruppe Phosphatidylcholin, den hydrierten Phosphatidylcholinen, Phosphatidylethanolamin, den N-Acyl-phosphatidylethanolaminen, Phosphatidylinosit, Phosphatidylserin, Lysolecithin und Phosphatidylglycerol.

Zweckmäßig werden die gekennzeichneten Wirkstoffe oder deren Mischungen in Form von Zubereitungen wie Pulvern, Streumitteln, Granulaten, Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen, unter Zusatz von flüssigen und/oder festen Trägerstoffen beziehungsweise Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls Haft-, Netz-, Emulgier- und/oder Dispergierhilfsmitteln angewandt.

Geeignete flüssige Trägerstoffe sind zum Beispiel aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol, Cyclohexanon, Isophoron, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, weiterhin Mineralölfractionen und Pflanzenöle.

Als feste Trägerstoffe eignen sich Mineralien, zum Beispiel Tonsil, Silicagel, Talkum, Kaolin, Attapulgit, Kalkstein und pflanzliche Produkte, zum Beispiel Mehle.

An oberflächenaktiven Stoffen sind zu nennen zum Beispiel Calciumligninsulfonat, Polyethylenalkylphenylether, Naphthalinsulfonsäuren und deren Salze, Phenolsulfonsäuren und deren Salze, Formaldehydkondensate, Fettalkoholsulfate sowie substituierte Benzolsulfonsäuren und deren Salze.

Der Anteil des bzw. der Wirkstoffe(s) in den verschiedenen Zubereitungen kann in weiten Grenzen variieren. Beispielsweise enthalten die Mittel etwa 10 bis 90 Gew.-% Wirkstoffe, etwa 90 bis 100 Gew.-% flüssige oder feste Trägerstoffe sowie gegebenenfalls bis zu 20 Gew.-% oberflächenaktive Stoffe.

Die Ausbringung der Mittel kann in üblicher Weise erfolgen, zum Beispiel mit Wasser als Träger in Spritzbrühmengen etwa 100 bis 3000 Liter/ha. Eine Anwendung der Mittel im sogenannten Low-Volume- und Ultra-Low-Volume- erfahrung ist ebenso möglich wie ihre Applikation in Form von sogenannten Mikrogranulaten.

Die Herstellung dieser Zubereitungen kann in an sich bekannter Art und Weise, zum Beispiel durch Mahl- oder Mischverfahren, durchgeführt werden. Gewünschtenfalls können die Einzelkomponenten auch erst kurz vor ihrer Verwendung gemischt werden, wie es zum Beispiel im sogenannten Tankmixverfahren in der Praxis durchgeführt wird.

Zur Herstellung der Zubereitungen werden zum Beispiel die folgenden Bestandteile eingesetzt:

- a) 80 Gew.-% Wirkstoff
 15 Gew.-% Kaolin
 5 Gew.-% oberflächenaktive Stoffe auf Basis des Natriumsalzes des N-Methyl-N-oleyl-taurins und des Calciumsalzes der Ligninsulfonsäure
- b) 45 Gew.-% Wirkstoff
 5 Gew.-% Natriumaluminiumsilikat
 15 Gew.-% Cetylpolyglycoether mit 8 Mol Ethylenoxid
 2 Gew.-% Spindelöl
 10 Gew.-% Polyethylenglycol
 23 Teile Wasser
- c) 20 Gew.-% Wirkstoff
 35 Gew.-% Tonsil
 8 Gew.-% Zellpech
 2 Gew.-% Natriumsalz des N-Methyl-N-oleyl-taurins
 35 Gew.-% Kieselsäure
- d) 20 Gew.-% Wirkstoff
 75 Gew.-% Isophoron
 5 Gew.-% Kombinationsemulgator aus Calciumphenylsulfonat und Fettalkoholpolyglycoether

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen.

Beispiel 1

3-(4-Ethoxyphenyl)-3-[3-(3-phenoxyphenyl)-propyl]-oxetan

4,7 ml einer 1,6molaren Butyllithium-Lösung in n-Hexan werden bei 0°C zu 2,8 g 2-(4-Ethoxyphenyl)-2-[3-(3-phenoxyphenyl)-propyl]-1,3-propandiol, gelöst in 15 ml absolutem Tetrahydrofuran (THF), getropft. Nach 10 Minuten werden bei 0°C 1,3 g p-Toluolsulfonsäurechlorid, gelöst in 10 ml THF und nach weiteren 45 Minuten erneut 4,7 ml einer 1,6molaren Butyllithium-Lösung in n-Hexan zugetropft. Nach einstündigem Rühren bei 0°C und zwölfstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird auf Eiswasser gegeben, dreimal mit Ether extrahiert, mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Nach Chromatographie an Kieselgel mit einem Gemisch von Ether/Hexan 1:9 verbleiben 1,6 g Produkt (60 % d. Th.).

n_D^{20} : 1,5784

Herstellung des Ausgangsmaterials:

6,2 g (143 mmol) 55%ige Natriumhydrid-Dispersion werden durch mehrmaliges Waschen mit Toluol vom Öl befreit und dann mit 300 ml Dimethylsulfoxid (DMSO), 5,5 g Natriumjodid und 36,4 g (125 mmol) 1-Brom-3-(3-phenoxyphenyl)-propan versetzt. Bei Raumtemperatur werden 40 g (143 mmol) 4-Ethoxyphenylmalonsäurediethylester zugetropft und anschließend 20 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Man gibt in Eiswasser, extrahiert dreimal mit Ether, wäscht mit Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und dampft ein. Nach Chromatographie an Kieselgel verbleiben 53,4 g 2-(4-Ethoxyphenyl)-2-[3-(3-phenoxyphenyl)-propyl]-malonsäurediethylester (87 % d. Th.).

n_D^{20} : 1,5456

Zu 3,9 g (102 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 170 ml Ether werden 25 g (51 mmol) 2-(4-Ethoxyphenyl)-3-[3-(3-phenoxyphenyl)-propyl]-malonsäurediethylester, gelöst in 30 ml Ether, zugetropft. Es wird 1 Stunde zum Sieden erhitzt und anschließend vorsichtig zuerst mit Wasser, dann mit 10%iger Schwefelsäure hydrolysiert. Man extrahiert dreimal mit Essigsäureethylester, wäscht mit Wasser, trocknet mit Magnesiumsulfat und dampft ein.

Ausbeute: 19,8 g 2-(4-Ethoxyphenyl)-2-[3-(3-phenoxyphenyl)-propyl]-1,3-propandiol

n_D^{20} : 1,5860

Beispiel 2

3-(4-Ethoxyphenyl)-3-[3-(3-phenoxyphenyl)-propyl]-thietan

39,5 g 2-(4-Ethoxyphenyl)-2-[3-(3-phenoxyphenyl)-propyl]-1,3-propandiol-ditosylat und 13,3 g Natriumsulfid ($\text{Na}_2\text{S} \times 9\text{H}_2\text{O}$) werden in 300 ml Dimethylsulfoxid (DMSO) 3 Stunden bei 90°C gerührt. Anschließend wird auf Eiswasser gegossen, mit Ether extrahiert, getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt wird an Kieselgel chromatographiert. Man erhält 17,0 g eines farblosen Öls (76 % d. Th.).

n_D^{20} : 1,5976

Herstellung des Ausgangsmaterials

25,0 g 2-(4-Ethoxyphenyl)-2-[3-(3-phenoxyphenyl)-propyl]-1,3-propandiol werden in 150 ml Pyridin gelöst und 20 mg 4-Dimethylaminopyridin hinzugefügt. Bei -5°C werden 23,4 g p-Toluolsulfonsäurechlorid, gelöst in 20 ml Pyridin, zugetropft. Man läßt innerhalb von 2 Stunden auf Raumtemperatur kommen und rührt dann noch über Nacht weiter. Anschließend wird auf Salzsäure/Eis gegeben, mit Ether extrahiert, getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung verwendet.

Ausbeute: 40,1 g 2-(4-Ethoxyphenyl)-2-[3-(3-phenoxyphenyl)-propyl]-1,3-propandiol-ditosylat.

Beispiel 3**3-(4-Ethoxyphenyl)-3-(4-fluor-3-phenoxybenzyloxymethyl)-oxetan**

16 ml einer 1,6molaren Butyllithium-Lösung in n-Hexan werden bei 0°C zu 10,66 g (25 mmol) 2-(4-Ethoxyphenyl)-2-(4-fluor-3-phenoxybenzyloxymethyl)-1,3-propandiol, gelöst in 60 ml absolutem Tetrahydrofuran (THF), getropft. Nach 10 Minuten werden bei 0°C 5,05 g (27 mmol) p-Toluol-sulfonsäurechlorid, gelöst in 12 ml THF und nach weiteren 45 Minuten erneut 16 ml einer 1,6molaren Butyllithium-Lösung in n-Hexan zugetropft. Nach einstündigem Rühren bei 0°C und zwölfstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird auf Eiswasser gegeben, dreimal mit Ether extrahiert, mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Anschließend wird an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 5,9 g (57% d. Th.).

n_D^{20} : 1,5699

Herstellung des Ausgangsmaterials:

Zu 26,6 g (95 mmol) 4-Ethoxyphenylmalonsäurediethylester, gelöst in 100 ml Dioxan, werden 2,18 g (35 mmol) Natrium gegeben und bis zum Lösen des Natriums refluxiert. Bei 40–50°C werden 25,4 g (95 mmol) Chlormethyl-(4-fluor-3-phenoxybenzyl)-ether zugetropft und anschließend 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Es wird auf Eiswasser gegeben, dreimal mit Ether extrahiert, mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Nach Chromatographie mit Toluol an Kieselgel verbleiben 25,3 g 2-(4-Ethoxyphenyl)-2-(4-fluor-3-phenoxybenzyloxymethyl)-malonsäurediethylester (52% d. Th.).

Zu 3,8 g (100 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 120 ml Ether werden 25 g (49 mmol) 2-(4-Ethoxyphenyl)-2-(4-fluor-3-phenoxybenzyloxymethyl)-malonsäurediethylester, gelöst in 100 ml Ether, zugetropft. Es wird zwei Stunden zum Sieden erhitzt, anschließend vorsichtig zuerst mit Wasser und dann mit 10%iger Schwefelsäure hydrolysiert. Man extrahiert dreimal mit Ether, wäscht mit Wasser und trocknet. Den Eindampfrückstand chromatographiert man an Kieselgel mit einem Gemisch von Toluol/Essigsäureethylester. Es verbleiben 13,8 g 2-(4-Ethoxyphenyl)-2-(4-fluor-3-phenoxybenzyloxymethyl)-1,3-propandiol (66% d. Th.).

In analoger Weise werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

Beispiel Nr.	Verbindung	Physikalische Konstante n_D^{20} bzw. Fp.
4	3-[3-(3-Phenoxyphenyl)-propyl]-3-phenyl-oxetan	1,5838
5	3-(4-Chlorphenyl)-3-[3-(3-phenoxyphenyl)-propyl]-oxetan	1,5884
6	3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-[3-(3-phenoxyphenyl)-propyl]-oxetan	1,5824
7	3-(4-Chlorphenyl)-3-(3-phenoxybenzyloxymethyl)-oxetan	1,5840
8	3-(4-Ethoxyphenyl)-3-(3-phenoxybenzyloxymethyl)-oxetan	1,5798
9	3-(4-Methoxyphenyl)-3-[3-(3-phenoxyphenyl)-propyl]-oxetan	1,5867
10	3-(4-Ethoxyphenyl)-3-[3-(4-fluor-3-phenoxyphenyl)-propyl]-oxetan	1,5673
11	3-(4-Chlorphenyl)-3-[3-(4-fluor-3-phenoxyphenyl)-propyl]-oxetan	1,5760
12	3-(4-Chlorphenyl)-3-(4-fluor-3-phenoxybenzyloxymethyl)-oxetan	78–80°C
13	3-(4-Chlorphenyl)-3-[3-(3-phenoxyphenyl)-propyl]-thietan	1,6137
14	3-(4-Chlorphenyl)-3-(3-phenoxybenzyloxymethyl)-thietan	1,6082
15	3-(4-Ethoxyphenyl)-3-(3-phenoxybenzyloxymethyl)-thietan	1,600
16	3-[3-(3-Phenoxyphenyl)-propyl]-3-phenylthietan	1,6121
17	3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-[3-(3-phenoxyphenyl)-propyl]-thietan	1,6046
18	3-(4-Ethoxyphenyl)-3-[3-(4-fluor-3-phenoxyphenyl)-propyl]-thietan	1,5901
19	3-(4-Methoxyphenyl)-3-[3-(3-phenoxyphenyl)-propyl]-thietan	1,6055
20	3-(4-Chlorphenyl)-3-[3-(4-fluor-3-phenoxyphenyl)-propyl]-thietan	1,6053
21	3-(4-Fluorphenyl)-3-[3-(3-phenoxyphenyl)-propyl]-oxetan	1,5761
22	3-(4-Methylphenyl)-3-[3-(3-phenoxyphenyl)-propyl]-oxetan	1,5834
23	3-[3-(3-Phenoxyphenyl)-propyl]-3-(4-trifluormethylphenyl)-oxetan	1,5503
24	3-[4-(2-Fluorethoxy)-phenyl]-3-[3-(3-phenoxyphenyl)-propyl]-oxetan	1,5767
25	3-[3-(3-Phenoxyphenyl)-propyl]-3-(4-propyloxyphenyl)-oxetan	1,5748

Beispiel Nr.	Verbindung	Physikalische Konstante n_D^{20} bzw. Fp.
26	3-[3-(3-Phenoxyphenyl)-propyl]-3-[4-(prop-2-yloxy)-phenyl]-oxetan	1,5715
27	3-(3,4-Methylendioxyphenyl)-3-[3-(3-phenoxyphenyl)-propyl]-oxetan	1,5923
28	3-(4-Ethoxy-3-fluorphenyl)-3-[3-(3-phenoxyphenyl)-propyl]-oxetan	1,5713

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Anwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Mittel, die in Form der zuvor genannten Zubereitungen erfolgten.

Beispiel 29

Abtötende Wirkung auf Larven (L2) des Ägyptischen Baumwollwurmes (*Spodoptera littoralis*)

Die erfindungsgemäßen Verbindungen wurden als wässrige Emulsionen mit der Wirkstoffkonzentration 0,1% eingesetzt. Mit diesen Wirkstoffzubereitungen wurden je ein Fiederblattpaar der Puffbohne (*Vicia faba*) sowie 10 Larven (L2) des Ägyptischen Baumwollwurmes (*Spodoptera littoralis*) pro Versuchsglied mit 4mg Spritzbrühe/cm² in Polystyrol-Petrischalen dosiert gespritzt. Die geschlossenen Petrischalen wurden dann im Labor unter Langtagbedingungen für zwei Tage aufgestellt. Kriterium für die Wirkungsbeurteilung war die Mortalität der Larven in % nach 2 Tagen.

In dieser Versuchsanordnung erbrachten die Verbindungen der Beispiele 1–28 100%ige Mortalitätswirkung.

Beispiel 30

Abtötende Wirkung auf Larven (L3) des Mexikanischen Bohnenkäfers (*Epilachna varivestis*)

Die erfindungsgemäßen Verbindungen wurden als wässrige Emulsionen mit der Wirkstoffkonzentration 0,1% eingesetzt. In diese Wirkstoffzubereitung wurden Buschbohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*) im Primärblattstadium getaucht. Pro Versuchsglied wurden zwei Pflanzenstengel mit insgesamt 4 Primärblättern in mit Wasser gefüllte Glasvasen eingestellt und in Plexiglaszylindern eingekäfigt. Danach wurden je 5 Larven des Mexikanischen Bohnenkäfers (*Epilachna varivestis*) im 3. Larvenstadium in die Glaszylinder eingezählt und für 3 Tage darin gehalten. Kriterium für die Wirkungsbeurteilung war die Sterblichkeit der Larven nach 3 Tagen.

In dieser Versuchsanordnung zeigten die Verbindungen der Beispiele 1–28 eine 100%ige Mortalitätswirkung.

Beispiel 31

Insektizide bzw. akarizide Wirkung gegen *Boophilus microplus* (1), *Lucilia sericata* (2), *Musca domestica* (3) und *Blattella germanica* (4)

- (1) Filterpapier (9cm Ø) wird mit 1 ml eines aliquoten Teiles einer Lösung der Testsubstanz in Aceton bei verschiedenen Konzentrationen getränkt. Nach Trocknung werden die Filterpapiere zu Umschlägen gefaltet, in welche Zecken-Larven (*Boophilus microplus*) eingebracht und für 48 Stunden bei 25°C und 80% Raumfeuchte gehalten werden. Die prozentuale Sterberate der Schädlinglarven wird dann festgestellt und mit den Kontrollversuchen verglichen. Die Kontrollversuche ergaben eine Mortalität von < 5%, währenddessen die Verbindungen der Beispiele 1, 3, 5, 7, 9, 10, 12, 18 und 19 eine mindestens 50%ige Mortalität bei einer Konzentration von 100 ppm ergaben.
- (2) 1 ml eines aliquoten Teiles einer Lösung der Testverbindung in Aceton bei verschiedenen Konzentrationen wird auf Baumwoll-Dentalrollen (1 cm × 2 cm) aufgebracht, die sich in Glasröhrchen (2 cm Ø und 5 cm Länge) befinden. Nach Trocknung wird das so behandelte Material mit 1 ml einer Nährlösung getränkt, die von Junglarven der Schafschmeißfliege (*Lucilia sericata*) durchsetzt ist. Dann werden die Glasröhrchen mit einem Baumwollstopfen verschlossen und für 24 Stunden bei 25°C gehalten. Die Kontrollversuche ergaben eine Mortalität von < 5%, währenddessen die Verbindungen der Beispiele 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13 und 19 eine LC₅₀ bei weniger als 100 ppm aufwiesen.
- (3) Aliquote Teile einer Lösung der Testsubstanz in Aceton in verschiedenen Konzentrationen werden auf Filterpapier (9cm Ø) in Petrischalen (9cm Ø) mit Uhrglasabdeckung aufgebracht. Nach Verdampfen des Lösungsmittels werden die so behandelten Oberflächen zusammen mit Kontrollversuchen mit Aceton allein ausgewachsenen Hausfliegen (*Musca domestica*) exponiert und für 24 Stunden bei 22°C gehalten. Die prozentuale Mortalität wird anschließend durch Auszählen bestimmt. Bei Kontrollversuchen war die Mortalität < 5%, währenddessen die Verbindungen der Beispiele 1, 9 und 10 eine LD₅₀ bei weniger als 100 mg/m² aufwiesen.
- (4) Aliquote Teile einer Lösung der Testsubstanz in Aceton in verschiedenen Konzentrationen werden auf Glasplatten (10 × 10 cm) aufgebracht. Nach Verdampfen des Lösungsmittels werden die so behandelten Oberflächen zusammen mit Kontrollversuchen mit Aceton allein mit Junglarven (L2) der Deutschen Schabe (*Blattella germanica*) exponiert, indem sie durch mit Poly-Tetrafluorethylen bedampfte Glasringe (6cm Ø) auf der behandelten Oberfläche für 24 Stunden bei 22°C gehalten werden. Die prozentuale Mortalität der Insekten wird anschließend durch Auszählen bestimmt. Bei den Kontrollversuchen war die Mortalität < 5%, währenddessen die Verbindungen der Beispiele 1, 2, 3, 5, 7, 8, 9, 10, 12, 18 und 19 eine LD₅₀ bei weniger als 100 mg/m² zeigten.