



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 601 04 860 T2 2005.08.18

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 311 158 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 601 04 860.1

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP01/09562

(96) Europäisches Aktenzeichen: 01 967 287.2

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 02/015692

(86) PCT-Anmeldetag: 20.08.2001

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: 28.02.2002

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 21.05.2003

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 11.08.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 18.08.2005

(51) Int Cl.⁷: A01N 37/18

A01N 37/22

(30) Unionspriorität:

00810754 24.08.2000 EP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(73) Patentinhaber:

Givaudan S.A., Vernier-Genève, CH

(72) Erfinder:

GAUTSCHI, Markus, CH-4314 Zeiningen, CH;
BLONDEAU, Philippe, F-75010 Paris, FR

(74) Vertreter:

Spott & Weinmiller, 80336 München

(54) Bezeichnung: ZUSAMMENSETZUNG MIT INSEKTABSCHRECKENDEN EIGENSCHAFTEN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von bestimmten Verbindungen in Zusammensetzungen, die Insekten abwehrende oder vertreibende Eigenschaften aufweisen.

[0002] Viele Insekten sind als Belästigung oder Missstand bekannt, und einige Insektengattungen stellen sogar eine Gesundheitsgefährdung oder -bedrohung dar. Von Moskitos ist bekannt, dass sie Krankheiten übertragen, wie Gelbfieber, Dengue- oder Dandyfieber, Enzephalitis und Malaria. Die Exkreme von Schaben oder Kakerlaken sowie deren tote Körper wurden als ein beträchtliches Allergen im Hausstaub identifiziert und verursachen Asthma bei Kindern. Daher wurden viele Anstrengungen unternommen, diese Ungeziefer auszurotten oder auszumerzen oder zumindest zu bekämpfen oder zu kontrollieren. Verschieden wirksame Insektizide wurden bisher hergestellt, aber verschiedene Insekten entwickelten eine Resistenz gegen sie, und andere waren in der Lage sie zu entdecken und zu vermeiden. Da viele Insektizide unerwünschte Wirkungen auf das Leben von Mensch und anderen Tieren aufweisen, wurde deren Verwendung oft reguliert oder sogar verboten. Außerdem wurde die Öffentlichkeit empfindlich und neigt dazu, die Sicherheit von vielen Chemikalien, die früher genehmigt oder bewilligt wurden, in Frage zu stellen. Ferner fragt die Öffentlichkeit nach Produkten nach, die in niedrigen Konzentrationen angewendet werden können.

[0003] Aufgrund der oben genannten Besorgnisse gibt es einen Bedarf für ein Produkt, das auf einem verschiedenen Prinzip basiert, um von den Insekten loszukommen. Da physikalische Hindernisse oder Barrieren für die Insekten nicht immer möglich sind, z. B. an der frischen Luft oder bei Freiluftveranstaltungen, wurden Insektenabwehrmittel oder Insektenvertreibungsmittel oder Repellentien wichtig.

[0004] Bestimmte Verbindungen, die Insekten abwehrende oder vertreibende Eigenschaften besitzen, sind bekannt, einschließlich Materialien, wie Zitronell-Öl, Tolu- und Perubalsame, Campher, etc. Andere natürliche Quellen wurden von Forschern untersucht, z. B. der abwehrende oder vertreibende Effekt von verschiedenen Eukalyptus(sorten) gegen eine Auswahl von Schädlingen oder Parasiten.

[0005] Diethyl-m-toluamid (DEET), das kommerziell als Delphone™ erhältlich ist, wurde häufig als Abwehrmittel oder Vertreibungsmittel verwendet, und es wird für ein allgemeines oder so genanntes Breitbandinsektenabwehrmittel oder Abwehrmittel gegen ein breites Spektrum von Insekten gehalten. Jedoch führten Ängste über eine mögliche eine Allergie auslösende Eigenschaft oder Allergenizität zu der Suche nach weniger gefährlichen Insektenabwehrmitteln.

[0006] Einige Cyclohexylcarboxamidderivate wurden als Insektenabwehrmittel in der US 4 530 935 A beschrieben. In der US 5 182 305 A sind N-Aryl- und N-Cycloalkylneoalkanamide beschrieben, die Insekten abwehrende oder vertreibende Eigenschaften aufweisen. Aufgrund der guten Haltbarkeit an Oberflächen, auf die sie angewendet wurden, kann eine lang andauernde Abwehr oder Vertreibung erreicht werden. In ähnlicher Weise werden in der US 5 391 578 A N-Niederalkylneoalkanamide im Hinblick auf eine lang anhaltende oder dauernde Wirksamkeit der Insektenabwehr oder Insektenvertreibung als gegenüber DEET überlegen beschrieben. In der WO 00/16738 A ist Menthyl-2-pyrrolidon-5-carboxylat als ein wirksames Insektenabwehrmittel beschrieben, vergleichbar zu DEET.

[0007] Es war eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Zusammensetzung bereitzustellen, die eine herausragende Aktivität oder Wirksamkeit hinsichtlich der Abwehr oder Vertreibung gegen Insekten aufweist.

[0008] Es war ferner eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Zusammensetzung bereitzustellen, die eine herausragende Aktivität oder Wirksamkeit in der Abwehr oder Vertreibung gegen Deutsche Schaben oder Kakerlaken (German cockroaches) aufweisen.

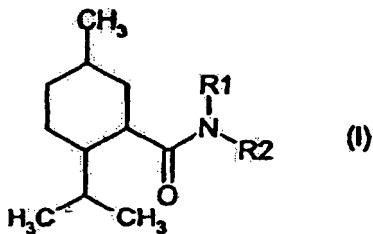
[0009] Es war ferner eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Zusammensetzung bereitzustellen, die eine geringere Toxizität aufweist und daher sicher ist, um auf den menschlichen Körper, Tiere und Vieh angewendet zu werden.

[0010] Überraschenderweise wurde gefunden, dass Verbindungen der Formel I in Insekten abwehrenden oder vertreibenden Zusammensetzungen zu Anwendungen auf Flächen, Orte, Gegenstände, Materialien und Strukturen und auf Oberflächen davon angewendet werden können, um sie gegen Insektenbefall und -schädigung zu schützen.

[0011] Das US Patent 4 150 052 A offenbart N-substituierte p-Methancarboxamide, die bemerkenswerte phy-

siologische Kühlwirksamkeit aufweisen, die geringen oder keinen Geruch aufweisen und die im Wesentlichen nicht toxisch sind. Diese Verbindungen können einfach hergestellt werden nach Verfahren, die bei Fachleuten bekannt sind. Solche Verfahren schließen z. B. die Umsetzung von p-Menthancarbonylchlorid, erhalten aus Menthancarbonsäure mit Thionylchlorid, mit dem geeigneten Amin in Gegenwart eines Protonenfängers, wie z. B. Pyridin, ein.

[0012] Diese Verbindungen sind 3-substituierte p-Menthane der Formel I:



worin

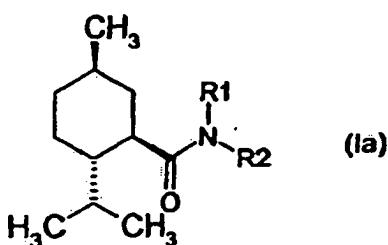
R^1 und R^2 stehen für H oder einen geraden, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder heteroaliphatischen Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen cyclischen Rest mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, wobei Kohlenstoffatome von gegebenenfalls vorhandenen Substituenten an oder in dem Ringsystem nicht gezählt sind, und die Anzahl der Kohlenstoffatome des Ringsystems und der Substituenten an dem Ring- system kleiner als 20 ist,

und, wenn R^1 für H steht, R^2 auch ein substituierter oder unsubstituierter Aryl- oder Heteroarylrest sein kann mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen, z. B. substituiertes Phenyl, Phenalkyl oder Phenylalkyl oder substituiertes Phenalkyl oder Phenylalkyl, Naphthyl, Pyridyl oder

R^1 und R^2 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein cyclisches oder heterocyclisches, gesättigtes oder ungesättigtes Ringsystem bilden können, das 4 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist, wobei Kohlenstoffatome von gegebenenfalls vorhandenen Substituenten an oder in dem Ringsystem nicht gezählt sind, und die Anzahl der Kohlenstoffatome des Ringsystems und der Substituenten an oder in dem Ringsystem kleiner als 20 ist. Das Ringsystem kann z. B. Piperidino, Morpholino etc. sein.

[0013] Bei der obigen Definition des Ausdrucks „aliphatischer oder heteroaliphatischer Rest“ sind z. B. Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Aryloxyalkyl, Alkylaminoalkyl, Arylaminoalkyl und ähnliche Kombinationen eingeschlossen.

[0014] Die Verbindungen zur Verwendung bei der Erfindung weisen 3 stereogene Zentren auf, was zu 8 Stereoisomeren führt. Daher sind alle möglichen Stereoisomere in den Schutzbereich der vorliegenden Erfindung eingeschlossen. Im Allgemeinen sind Verbindungen der Formel (Ia)



die aus dem natürlich vorkommenden Menthol [(-)-3-p-Menthanol] abgeleitet sind, viel leichter zugänglich und daher bevorzugt.

[0015] Die folgenden Verbindungen der Formel I oder Ia sind bevorzugt, worin in der Formel R^1 für H steht und R^2 entweder steht für einen geraden oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder heteroaliphatischen Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen cyclischen Rest mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, wobei Kohlenstoffatome von gegebenenfalls vorhandenen Substituenten an oder in dem Ringsystem nicht gezählt sind; oder

R^1 für Methyl steht, und R^2 steht für einen geraden, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder heteroaliphatischen Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen cyclischen Rest mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, wobei Kohlenstoffatome von gegebenenfalls vorhandenen Substituenten an oder in dem Ring- system nicht gezählt sind; oder

R^1 für Ethyl steht und R^2 steht für einen geraden oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder heteroaliphatischen Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen cyclischen Rest mit 4 mit 8

Kohlenstoffatomen, wobei Kohlenstoffatome von gegebenenfalls vorhandenen Substituenten an dem Ringsystem nicht gezählt sind; oder

R¹ für Propyl steht, und R² steht entweder für einen geraden oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder heteroaliphatischen Rest mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, wobei Kohlenstoffatome von gegebenenfalls vorhandenen Substituenten an oder in dem Ringsystem nicht gezählt sind; oder

R¹ steht für H oder einen geraden oder verzweigten C₁ bis C₆ aliphatischen oder heteroaliphatischen Rest, und R² steht für H oder einen geraden oder verzweigten C₁ bis C₆ aliphatischen oder heteroaliphatischen Rest; oder R¹ steht für H, und R² steht für H oder einen geraden oder verzweigten C₁-C₈ aliphatischen oder heteroaliphatischen Rest; oder

R¹ steht für H, und R² steht für einen substituierten oder unsubstituierten Aryl- oder Heteroarylrest mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen; oder

R¹ und R² bilden zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein cyclisches oder heterocyclisches, gesättigtes oder ungesättigtes Ringsystem mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, wobei Kohlenstoffatome von gegebenenfalls vorhandenen Substituenten an oder in dem Ringsystem nicht gezählt sind.

[0016] Ferner sind bevorzugte Verbindungen

N-Methyl-p-menthan-3-carboxamid,

N-Ethyl-p-menthan-3-carboxamid,

N-Propyl-p-menthan-3-carboxamid,

N-Isopropyl-p-menthan-3-carboxamid,

N-Butyl-p-menthan-3-carboxamid,

N-sek.-Butyl-p-menthan-3-carboxamid,

N-tert.-Butyl-p-menthan-3-carboxamid,

N-Pentyl-p-menthan-3-carboxamid,

N-Isopentyl-p-menthan-3-carboxamid,

N-Hexyl-p-menthan-3-carboxamid,

N-Octyl-p-menthan-3-carboxamid,

N-Ethylhexyl-p-menthan-3-carboxamid,

N,N-Dimethyl-p-menthan-3-carboxamid,

N,N-Diethyl-p-menthan-3-carboxamid,

N,N-Dipropyl-p-menthan-3-carboxamid,

N,N-Dibutyl-p-menthan-3-carboxamid,

N,N-Dihexyl-p-menthan-3-carboxamid,

N,N-Ditridecylamin-p-menthan-3-carboxamid,

N-Methyl-N-butyl-p-menthan-3-carboxamid und

N-Ethyl-N-butyl-p-menthan-3-carboxamid.

[0017] Zusammensetzungen zur Verwendung gemäß der vorliegenden Erfindung umfassen mindestens eine der Verbindungen der Formel I in einer Menge, die wirksam ist, um Insekten abzuwehren oder zu vertreiben. Die Mengen, in denen die Verbindungen der Formel I in die verschiedenen unten beschriebenen Zusammensetzungen einverlebt sind, sind verschieden innerhalb eines weiten Bereichs. Die Mengen hängen ab von der Natur und der beabsichtigten Verwendung der Zusammensetzungen, in die sie zugegeben werden, und von der Gegenwart oder Abwesenheit von anderen Insektenabwehrmitteln. Typische Konzentrationen der Verbindungen der vorliegenden Erfindung betragen von 1 ppm in verdünnter Gebrauchsform bei einem Bodenreinigungsmittel bis zu 20 Gew.-% in Zusammensetzungen, die als ein Konzentrat in ein Endprodukt eingeführt werden. Weitere Variationen oder Veränderungen sind aufgrund dessen möglich, dass der Konzentrationsbereich nicht als kritisch erachtet wird.

[0018] Zusammensetzungen, die eine Verbindung der Formel I oder Ia umfassen, werden an Gegenstände angewendet, die geschützt werden sollen gegen Insekten, entweder direkt, in flüssiger Form oder Dispersion, als Aerosole oder (Luft oder Gas)-Sprays, oder dispergiert oder verteilt in einem gepulverten Träger oder in einer geeigneten Zusammensetzung.

[0019] Produkte, die geeignet sind, um Insekten abzuwehren, sind z. B. Detergenszusammensetzungen oder oberflächenaktive Zusammensetzungen, Reingigungszusammensetzungen, Farben, Tapeten, Polster- und/oder Teppich- oder Wolldeckenshampoos oder -pflegemittel, flüssige Seifen, Seifenstücke, Bodenpoliermittel, Bodenwachse, Möbelpoliermittel, etc. Produkte oder Erzeugnisse, die geeignet sind, um Insekten von dem menschlichen Körper abzuwehren, sind auch eingeschlossen in den Schutzbereich der vorliegenden Erfindung und schließen Zusammensetzungen ein, wie z. B. feine Düfte oder Duftstoffe oder Parfüms, Kölnisch Wasser, Hautcremes, Sonnencremes, Hautlotionen, Deodorantien, Talke, Badeöle, Seifen, Shampoos, Haar-

behandlungsmittel (Hair Conditioner), und Stylingmittel.

[0020] Die Zusammensetzungen zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung können Verbindungen der Formel I in Kombination oder zusammen mit anderen bekannten Insektenabwehrmitteln umfassen, einschließlich aber nicht beschränkt auf N,N-Diethyl-m-toluamid (DEET), N,N-Diethylbenzamid, Menthyl-2-pyrrolidon-5-carboxylat, N-Aryl- und N-Cycloalkylneoalkanamide, N-Niederalkylneoalkanamide und Nepetalacton. Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können auch natürliche Öle umfassen, die für ihre Insekten abwehrende oder vertreibende Eigenschaften bekannt sind. Beispiele für solche Öle schließen z. B. Zitronell-Öl, Echtes Katzenminzen-Öl, Eukalyptusöl, Zypressenöl, Galbanumöl, Tolu- und Perubalsame ein, ohne darauf beschränkt zu sein.

[0021] Verbindungen der Formel I können auch als Insektizide verwendet werden, um Insekten von einer Fläche oder einem Bereich abzuwehren oder zu vertreiben, und an einem Ort, wo das Insektizid angewendet wird, um die Wirkung des Insektizids in einem speziellen Bereich, wie z. B. der Küche etc., zu vermeiden. Alternativ oder bei einer anderen Ausführungsform können Verbindungen der Formel I mit Insektiziden formuliert werden, sodass sie nach einem Verlust der abwehrenden oder vertreibenden Aktivität oder Wirksamkeit die behandelte Fläche noch immer nicht sicher für die Insekten ist.

[0022] Die Verbindungen der Formel I können entweder direkt oder vorzugsweise durch Beimischung einer Verbindung der Formel I mit einer oder mehreren Duft- oder Duftstoffverbindungen, Duft- oder Duftstoffzusammensetzungen und dergleichen in eine flüssige Zusammensetzung gegeben werden und durch Zugeben der erhaltenen Mischung in die Zusammensetzung. Solche Duft- oder Duftstoffzusammensetzungen können von natürlicher und/oder synthetischer Herkunft sein, wobei Beispiele für solche natürlichen oder synthetischen Duftinhaltsstoffe gefunden werden können in „Perfume and Flavor Materials of Natural Origin“, S. Arctander, Hrsg., Elizabeth, N. J., USA, 1960, und „Perfume and Flavor Chemicals“, S. Arctander, Hrsg., Band I & II, Allured Publishing Corporation, Carol Stream, USA, 1994. Verbindungen der Formel I können auch zu der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung in Form einer Lösung gegeben werden. Lösungsmittel, die verwendet werden können, sind den Fachleuten bekannt und schließen z. B. Ethanol, Ethylenglycol, Propylenglycol, Diethylphthalat und Dimethylphthalat ein. Als ein bevorzugtes Lösungsmittel wird Dimethylphthalat verwendet, das für seine Insekten abwehrende oder vertreibende Eigenschaften bekannt ist.

[0023] Die Zusammensetzungen zur Verwendung bei der vorliegenden Erfindung können andere Inhaltsstoffe umfassen, die normalerweise bei der Formulierung der Zusammensetzungen verwendet werden. Solche Inhaltsstoffe sind Fachleuten bekannt und schließen z. B. Antischäummittel, antimikrobielle Mittel, Antioxidantien oder Oxidationsinhibitoren, Mittel gegen eine erneute Ablagerung oder Wiederablagerungen verhindernde Mittel, Bleichmittel, Farb- oder Färbemittel, Emulgatoren, Enzyme, Fette, fluoreszierende Mittel, Fungizide, Hydrophile oder hydrophobe Mittel, Befeuchtungsmittel oder Feuchtigkeitsspender, optische Aufheller, Parfümträgerstoffe, Parfüm, Konservierungsmittel, Proteine, Silicone, Soil-Release-Mittel, Solubilisierungsmittel, Zuckerdervative, Sonnenschutzmittel, oberflächenaktive Mittel, Vitamine, Wachse, etc. ein.

[0024] Die Verbindungen der Formel I weisen einen herausragenden Effekt auf sowohl als Kontakt- als auch Dampfabwehr- oder -vertreibungsmittel. Sie sind gegenüber verschiedenen kommerziellen Insektenvertreibungsmittern überlegen bei der Abwehrwirksamkeit, insbesondere gegen Deutsche Schaben oder Kakerlaken (German Cockroaches), die als die am schwierigsten zu bekämpfenden Haushaltsschädlinge oder Parasiten betrachtet werden. Aufgrund ihres niedrigen Dampfdrucks sind die Verbindungen der Formel I lang anhaltend oder dauerhaft auf Oberflächen, auf die sie angewendet wurden. Die lang anhaltende oder andauernde Insektenabwehr oder -vertreibung kann bis zu 2 bis 3 Wochen nach der Anwendung auf eine Fläche oder eine topische Anwendung andauern, abhängig von der verwendeten Konzentration. Außerdem sind Verbindungen der Formel I ausreichend stabil in den Zusammensetzungen, die Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind, um deren Insektenabwehr oder -vertreibung aufrechtzuerhalten.

[0025] Zusammensetzungen zur Verwendung bei der vorliegenden Erfindung können auch verschiedenen Materialien einverleibt werden aufgrund ihres Herstellungsprozesses. Verfahren zur Herstellung eines Produkts oder Erzeugnisses der Formel I sind lang anhaltend oder dauerhaft auf Oberflächen, auf die sie angewendet wurden. Die lang andauernde Insektenabwehr oder -vertreibung kann bis zu 2 bis 3 Wochen nach einer topischen Anwendung andauern, abhängig von der verwendeten Konzentration. Außerdem sind Verbindungen der Formel I ausreichend stabil in den Zusammensetzungen, die Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind, um deren Insektenabwehr oder -vertreibung aufrechtzuerhalten.

[0026] Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können auch verschiedenen Materialien einverleibt

werden aufgrund ihres Herstellungsprozesses. Verfahren zur Herstellung eines Produkts oder Erzeugnisses, das eine Zusammensetzung gemäß der Erfindung durch Einverleibung der Zusammensetzung in das Erzeugnis während einer Extrusion oder eines Strangpressens umfasst, sind bevorzugt.

[0027] Verbindungen der Formel I zeigen auch an, dass sie neben ihrer Wirksamkeit gegen Deutsche Schaben oder Kakerlaken auch wirksam sind gegen andere Insekten, wie z. B. Ameisen, Bienen, Flöhe, Fliegen, Hornissen, Moskitos, Motten, Silberfische und Wespen, und gegen spinnenartige Tiere oder Spinnentiere oder Arachniden, wie z. B. Milben, Spinnen und Zecken.

[0028] Die Wirksamkeit gegen Moskitos ist wichtig auch aufgrund von wirtschaftlichen Gründen, insbesondere gegen die Gattungen Anopheles (die ein bekannter Träger von Malaria ist und auch Filariasis oder Filarose und Enzephalitis überträgt), Culex oder Stechmücke (die ein Träger der viralen Enzephalitis und Filariasis ist) und Aedes (die Gelbfieber, Dengue- oder Dandyfieber und Enzephalitis trägt). Von der letztgenannten Gattung ist die Aktivität gegen Aedes aegypti besonders wichtig.

[0029] Die Erfindung wird nun zur Veranschaulichung mit den folgenden Beispielen weiter beschrieben.

Beispiel 1

[0030] Verbindungen der Formeln I und Ia wurden gemäß dem Verfahren, das in US 4 150 052 A (Watson et al., 16. Mai 1977) beschrieben ist, aus p-Menthan-3-carbonsäure hergestellt.

N-Methyl-p-menthan-3-carboxamid (1)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 0,77 (d, 3H, J = 6,9, CH₃); 0,89 (d, 3H, J = 6,3, CH₃); 0,90 (d, 3H, J = 7,0, CH₃); 0,90 bis 1,06 (m, 2H, CH₂); 1,25 (quint., 1H, J = 12,0, CH); 1,27 bis 1,38 (m, 1H, CH); 1,53 (tt, 1H, J = 11,3, 2,8, CH); 1,64 bis 1,80 (m, 4H, 2CH₂); 1,99 (td, 1H, J = 11,3, 3,4, CH); 2,81 (d, 3H, J = 4,8, CH₃); 5,56 (br., 1H, NH).

IR (ν_{max}, cm⁻¹, ATR): 3275m, 2957m, 2928m, 1636s, 1558m.

MS [m/z (EI)]: 197 (M⁺, 15%), 154 (20), 86 (95), 73 (100), 58 (35), 55 (43).

N-Ethyl-p-menthan-3-carboxamid (2)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 0,78 (d, 3H; J = 6,9, CH₃); 0,89 (d, 3H, J = 6,4, CH₃); 0,90 (d, 3H, J = 6,9, CH₃); 0,89 bis 1,07 (m, 2H; CH₂); 1,12 (t, 3H, J = 7,0, CH₃); 1,27 (quint., 1H, J = 12,0, CH); 1,22 bis 1,40 (m, 1H, CH); 1,44 bis 1,60 (m, 1H, CH); 1,62 bis 1,82 (m, 4H, 2CH₂); 1,98 (td, 1H, J = 11,4, 3,3, CH); 3,20 bis 3,40 (m, 2H, NCH₂); 5,52 (br., 1H, NH).

IR (ν_{max}, cm⁻¹, ATR): 3270m, 2957m, 2925m, 2869m, 1637s, 1559m.

MS [m/z (EI)]: 211 (M⁺, 15%), 168 (20), 100 (97), 87 (100), 83 (22), 72 (36), 55 (50), 44 (32).

N-Propyl-p-menthan-3-carboxamid (3)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 0,78 (d, 3H, J = 6,9, CH₃); 0,88 bis 0,94 (m, 9H, CH₂, 3CH₃); 0,90 bis 1,07 (m, 2H, CH₂); 1,25 (quint., 1H, J = 12,1, CH); 1,27 bis 1,40 (m, 1H; CH); 1,47 bis 1,56 (m, 3H; CH, CH₂); 1,65 bis 1,78 (m, 4H, 2CH₂); 1,98 (td, 1H, J = 11,4, 3,3, CH); 3,13 bis 3,30 (m, 2H, CH₂); 5,56 (br., 1H, NH).

IR (ν_{max}, cm⁻¹, ATR): 3286m, 2956m, 2920m, 1637s, 1553m.

MS [m/z (EI)]: 225 (M⁺, 15%), 182 (18), 114 (82), 101 (100), 86 (28), 55 (45), 43 (52).

N-Phenyl-p-menthan-3-carboxamid (4)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 0,83 (d, 3H, J = 6,9, CH₃); 0,91 (d, 3H, J = 6,3, CH₃); 0,92 (d, 3H, J = 6,9, CH₃); 0,95 bis 1,10 (m, 2H; CH₂); 1,32 (quint., 1H, J = 12,0, CH); 1,30 bis 1,45 (m, 1H, CH); 1,59 bis 1,92 (m, 5H, CH, 2CH₂); 2,16 (td, 1H, J = 11,3, 3,5, CH); 7,09 (t, 1H, J = 6,4); 7,25 (br., 1H, NH); 7,31 (m, 2H); 7,53 (dd, 2H, J = 8,6, 1,0).

IR (ν_{max}, cm⁻¹, ATR): 3250m, 2963m, 1651s, 1597s, 1537s, 1442s, 753s.

MS [m/z (EI)]: 259 (M⁺, 4%), 135 (7), 93 (100), 83 (44), 55 (32).

N,N-Dimethyl-p-menthan-3-carboxamid (5)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 0,73 (d, 3H; J = 6,9, CH₃); 0,89 (d, 3H, J = 6,4, CH₃); 0,90 (d, 3H, J = 6,9, CH₃);

0,92 bis 1,16 (m, 2H, CH₂); 1,18 (tt, 1H, J = 12,1, 12,1, CH); 1,30 bis 1,42 (m, 1H, CH); 1,60 bis 1,75 (m, 5H, CH, 2CH₂); 2,54 (td, 1H, J = 10,8, 3,5, CH); 2,95 (s, CH₃); 3,07 (s, CH₃).
IR (ν_{max}, cm⁻¹, ATR): 2951m, 2933m, 1639s, 1395m, 1119m.
MS [m/z (EI)]: 211 (M⁺, 30%), 168 (22), 100 (100), 87 (92), 72 (86), 55 (43).

N,N-Diethyl-p-menthan-3-carboxamid (6)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 0,75 (d, 3H, J = 6,9, CH₃); 0,89 (d, 3H, J = 6,4, CH₃); 0,90 (d, 3H, J = 6,9, CH₃); 0,93 bis 1,08 (m, 2H, CH₂); 1,10 (t, 3H, J = 7,1, CH₃); 1,19 (t, 3H, J = 7,1, CH₃); 1,23 (tt, 1H, J = 11,9, 12,5, CH); 1,30 bis 1,42 (m, 1H, CH); 1,60 bis 1,77 (m, 5H, CH, 2CH₂); 2,43 (td, 1H, J = 11,5, 3,5, CH); 3,28 bis 3,43 (m, 4H, 2NCH₂).
IR (ν_{max}, cm⁻¹, ATR): 2954m, 2871m, 1633s, 1429m, 1121m.
MS [m/z (EI)]: 239 (M⁺, 32%), 196 (51), 128 (100), 100 (73), 83 (60), 72 (56), 55 (54), 41 (38).

Beispiel 2

[0031] Die Wirksamkeit der Verbindungen der Formel I als Insektenabwehrmittel wurde bestimmt unter Verwendung von Deutschen Schaben oder Kakerlaken (German Cockroaches), die einer Formica-Oberfläche ausgesetzt wurden, die teilweise mit einer Testverbindung der Formel I behandelt/teilweise unbehandelt war.

[0032] Die Untersuchung wurde durchgeführt in einem klimatisierten Labor bei einer Temperatur von 22°C ± 2°C unter einem normalen Tag-/Nachtzyklus, unter Verwendung von Deutschen Schaben oder Kakerlaken (Blatella Germanica) gemischten Geschlechts und Alters. Die Untersuchung wurde über einen Zeitraum von 3 Tagen durchgeführt, und die Wirksamkeit des Abwehrmittels oder Vertreibungsmittels wurde 1, 2 und 3 Tage nach Einführung der Kakerlaken oder Schaben bestimmt.

Testverfahren

A. Behandlung

[0033] Ein Rechteck von Formica mit 40 cm × 30 cm wurde mit 20 mg/m² mit einer Testverbindung der Formel I behandelt. Dies wurde erreicht durch Tränken eines Papiertuchs (Rag on a Roll, ca. 20 cm × 20 cm) in eine Lösung der Testverbindung in Ethanol, einem Ausdrücken oder Auspressen der überschüssigen Flüssigkeit und ein Wischen über die Oberfläche, um die benötigte Bedeckung zu ergeben. Dies wurde überprüft durch Wägung des Stoffs nach der Anwendung. Die Oberfläche ließ man trocknen. Ein ähnliches Rechteck wurde mit Ethanol allein (unbehandelte Oberfläche) abgewischt.

B. Biologische Prüfungen oder Untersuchungen (Bioassays)

[0034] Die behandelten Formica-Rechtecke wurden auf die Plattform oder Bank gesetzt und ein Kunststoffbehälter wurde über das Rechteck gesetzt. Dies wurde mit Fluon behandelt, um ein Entkommen der Schaben zu vermeiden.

[0035] Zwei Blätter von Formica (10 cm × 10 cm) wurden auf das Formica gesetzt, eines auf die behandelte Oberfläche und eines auf die unbehandelte Oberfläche. Dies diente als Schaben- oder Kakerlakenunterschlupf. Die Formicablätter, die in dem behandelten Bereich verwendet werden sollten, wurden mit dem gleichen Verhältnis, wie die behandelten Formica, behandelt. Das Formica wurde auf zwei 1 cm hohe Flaschenverschlüsse gegeben, um es den Schaben Zugang unter das Formica zu ermöglichen.

[0036] 20 Deutsche Schaben oder Kakerlaken (5 Erwachsene und 15 Puppen oder Nymphen) wurden in die Mitte des Formica hineingegeben. Keine Nahrung und Wasser wurde für diese Schaben bereitgestellt.

[0037] Nach 1, 2 und 3 Tagen nach Einführung der Schaben wurde die Anzahl der Schaben unter jeder Unterkunft gezählt. Nach jeder Zählung wurde die Position der Unterkunft verändert, um die Möglichkeit einer Gewöhnung an einen Ort zu vermeiden, die Unterkünfte wurden umgesetzt und neue Schaben wurden zugegeben, um tote Schaben zu ersetzen.

[0038] Das obige Verfahren wurde dreimal wiederholt, um insgesamt 4 Wiederholungen bereitzustellen.

C. Abwehr- oder Vertreibungsergebnisse für Verbindung 1 (Beispiel 1)

| Zeit nach der Einführung der Schaben (Tage) | Wiederholung | Anzahl der anwesenden Schaben (n=20) | | | |
|--|--------------|---|--------------------------|-----|--------|
| | | Behandelter Bereich | Unbehandelter Bereich | Tot | Gesamt |
| 1 | 1 | 5 | 15 | 0 | 20 |
| | 2 | 3 | 17 | 0 | 20 |
| | 3 | 7 | 13 | 0 | 20 |
| | 4 | 0 | 20 | 0 | 20 |
| Gesamt | | 15 | 65 | 0 | 80 |
| 2 | 1 | 5 | 15 | 0 | 20 |

| Zeit nach der Einführung der Schaben (Tage) | Wiederholung | Anzahl der anwesenden Schaben (n=20) | | | |
|--|--------------|---|--------------------------|-----|--------|
| | | Behandelter Bereich | Unbehandelter Bereich | Tot | Gesamt |
| 3 | 2 | 3 | 17 | 0 | 20 |
| | 3 | 5 | 14 | 1 | 20 |
| | 4 | 0 | 20 | 0 | 20 |
| | Gesamt | 13 | 66 | 1 | 80 |
| 4 | 1 | 4 | 16 | 0 | 20 |
| | 2 | 3 | 16 | 1 | 20 |
| | 3 | 4 | 16 | 0 | 20 |
| | 4 | 0 | 20 | 0 | 20 |
| Gesamt | | 11 | 68 | 1 | 80 |

[0039] D. Auf eine ähnliche Weise wurden die Abwehr- oder Vertreibungsergebnisse für die Verbindung 2, 3, 4, 5 und 6 bestimmt. Alle Ergebnisse sind in der Tabelle unten zusammengefasst:

| Testverbindung | Tage nach der Behandlung | Prozentualer Anteil präsenter Schaben | | |
|----------------|--------------------------|---------------------------------------|-----------------------|-----|
| | | Behandelter Bereich | Unbehandelter Bereich | Tot |
| 1 | 1 | 18,7 | 81,3 | 0 |
| | 2 | 16,3 | 82,5 | 1,2 |
| | 3 | 13,8 | 85,0 | 1,2 |
| | Durchschnitt | 16,3 | 82,9 | |
| 2 | 1 | 17,5 | 82,5 | 0 |
| | 2 | 16,3 | 82,5 | 1,2 |
| | 3 | 13,8 | 83,7 | 2,5 |
| | Durchschnitt | 15,9 | 82,9 | |
| 3 | 1 | 16,3 | 83,7 | 0 |
| | 2 | 6,3 | 92,5 | 1,2 |
| | 3 | 6,3 | 93,7 | 0 |
| | Durchschnitt | 9,6 | 90,0 | |
| 4 | 1 | 46,3 | 53,7 | 0 |
| | 2 | 35,0 | 65,0 | 0 |
| | 3 | 12,5 | 86,3 | 1,2 |
| | Durchschnitt | 31,3 | 68,3 | |

| Testverbindung | Tage nach der Behandlung | Prozentualer Anteil präsenter Schaben | | |
|----------------|--------------------------|---------------------------------------|-----------------------|-----|
| | | Behandelter Bereich | Unbehandelter Bereich | Tot |
| 5 | 1 | 15,0 | 85,0 | 0 |
| | 2 | 10,0 | 88,8 | 1,2 |
| | 3 | 15,0 | 83,8 | 1,2 |
| | Durchschnitt | 13,3 | 85,9 | |
| 6 | 1 | 11,3 | 88,7 | 0 |
| | 2 | 13,8 | 86,2 | 0 |
| | 3 | 6,3 | 91,2 | 2,5 |
| | Durchschnitt | 10,5 | 88,7 | |

[0040] Alle Verbindungen zeigten gute bis sehr gute Schabenabwehr- oder -vertreibung bis zu 3 Tagen in diesem Screening-Experiment.

Beispiel 3

[0041] Die Wirksamkeit der Verbindung 2 (Beispiel 1) als Insektenabwehrmittel wurde bestimmt unter Verwendung von Deutschen Schaben oder Kakerlaken, die einer Formica-Oberfläche ausgesetzt wurden, die teilweise behandelt/teilweise unbehandelt war, und wurde direkt verglichen mit der Abwehr- oder Vertreibungseigenschaft des gut bekannten Insektenabwehrmittels DEET (N,N-Diethylmetatoluamid) und N-Methylneodecanamid.

[0042] Die Untersuchung wurde durchgeführt in einem klimatisierten Labor bei einer Temperatur von 22°C ±

2°C bei einem normalen Tag-/Nachtzyklus unter Verwendung von Deutschen Schaben (*Blatella Germanica*) von gemischem Geschlecht und Alter. Die Untersuchung wurde über einen Zeitraum von 7 Tagen durchgeführt, und die Wirksamkeit der Abwehrmittel wurde 1, 3, 5 und 7 Tage nach der Einführung der Schaben bewertet. Jede Schale oder jeder Boden, die oder der bei der Untersuchung verwendet wurde, bestand aus einer quadratischen Melaminschale von 1,8 m × 1,8 m und 20 cm hohen Wänden. Der obere Teil der Wand wurde mit einem elektrischen Streifen ausgestattet, der die Schaben an einem Entkommen hinderte.

Testverfahren

A. Behandlung

[0043] Ein Rechteck aus 90 cm × 180 cm Vinyl wurde mit der Testverbindung mit 20 mg/m² behandelt. Dies wurde erreicht durch Tränken eines Papierwischtuchs (Rag on a Roll, ca. 20 cm × 20 cm) in eine Lösung der Testverbindung in Ethanol, einem Ausdrücken oder Ausquetschen der überschüssigen Flüssigkeit und einem Wischen über die Oberfläche, um die benötigte Abdeckung zu ergeben. Dies wurde überprüft durch Wägung des Stoffs nach der Anwendung. Die Oberfläche ließ man trocknen.

B. Biologische Untersuchungen (Bioassays)

[0044] Das behandelte Vinyl-Rechteck wurde in eine Hälfte der Schale gegeben. Ein ähnliches unbehandeltes Rechteck wurde in die andere Hälfte der Schale gegeben. Dieses Rechteck wurde mit Ethanol allein behandelt.

[0045] Zwei Blätter aus Formica (30 cm × 30 cm) wurden an eine Ecke von jeder Schale gesetzt, eines auf die behandelte Oberfläche und eines auf die unbehandelte Fläche. Dies diente als Unterkunft oder Unterschlupf für die Schaben. Das Formica-Blatt, das in dem behandelten Bereich verwendet wurde, wurde in dem gleichen Verhältnis wie das behandelte Formica behandelt. Das Formica wurde auf zwei 1 cm hohe Flaschenkappen oder -aufsätze gegeben, um es den Schaben zu ermöglichen Zuschlupf oder Unterschlupf unter dem Formica zu finden.

[0046] 50 Deutsche Schaben (15 Erwachsene und 35 Puppen oder Nymphen) wurden in die Mitte der Schale gegeben. Kein Futter und Wasser wurde diesen Schaben Zur Verfügung gestellt.

[0047] An den Tagen 1, 2, 3 und 7 nach Einführung der Schaben wurde die Anzahl der Schaben unter jedem Unterschlupf gezählt. Nach jeder Zählung wurde die Position des Unterschlupfs verändert, um die Möglichkeit einer Gewöhnung an einen Ort zu vermeiden, die Unterschlupfe wurden an andere Stellen versetzt, und neue Schaben wurden zugegeben, um tote Schaben zu ersetzen.

[0048] Das obige Verfahren wurde dreimal wiederholt, um insgesamt vier Wiederholungen bereitzustellen.

C. Abwehr- oder Vertreibungsergebnisse für die Verbindung 2 (Beispiel 1)

| Zeit nach der Einführung der Schaben (Tage) | Wiederholung | Anzahl der anwesenden Schaben | | | |
|--|--------------|-------------------------------|--------------------------|-----|--------|
| | | n=50 | | | |
| | | Behandelter Bereich | Unbehandelter Bereich | Tot | Gesamt |
| 1 | 1 | 0 | 50 | 0 | 50 |
| | 2 | 0 | 49 | 1 | 50 |
| | 3 | 3 | 47 | 0 | 50 |
| | 4 | 0 | 50 | 0 | 50 |
| | Gesamt | 3 | 196 | 1 | 200 |
| 2 | 1 | 0 | 50 | 0 | 50 |
| | 2 | 1 | 49 | 0 | 50 |
| | 3 | 0 | 50 | 0 | 50 |
| | 4 | 0 | 49 | 1 | 50 |
| | Gesamt | 1 | 198 | 1 | 200 |
| 3 | 1 | 6 | 44 | 0 | 50 |
| | 2 | 3 | 47 | 0 | 50 |
| | 3 | 0 | 50 | 0 | 50 |
| | 4 | 0 | 49 | 1 | 50 |
| | Gesamt | 9 | 190 | 1 | 200 |
| 7 | 1 | 7 | 43 | 0 | 50 |
| | 2 | 19 | 30 | 1 | 50 |

| Zeit nach der Einführung der Schaben (Tage) | Wiederholung | Anzahl der anwesenden Schaben | | | |
|--|--------------|-------------------------------|--------------------------|-----|--------|
| | | n=50 | | | |
| | | Behandelter Bereich | Unbehandelter Bereich | Tot | Gesamt |
| | 3 | 3 | 47 | 0 | 50 |
| | 4 | 11 | 38 | 1 | 50 |
| | Gesamt | 40 | 158 | 2 | 200 |

[0049] D. Auf eine ähnliche Art und Weise wurden die Abwehr oder Vertreibungsergebnisse für DEET und N-Methylneodecanamid bestimmt. Alle Ergebnisse sind in der Tabelle unten zusammengefasst:

| Behandlung | Tage nach der Behandlung | Prozentualer Anteil anwesender Schaben | | |
|-----------------------|--------------------------|--|-----------------------|-----|
| | | Behandelte Bereich | Unbehandelter Bereich | Tot |
| 2 | 1 | 1,5 | 98,0 | 0,5 |
| | 2 | 0,5 | 99,0 | 0,5 |
| | 3 | 4,5 | 95,0 | 0,5 |
| | 7 | 20,0 | 79,0 | 1,0 |
| DEET | 1 | 3,0 | 96,5 | 0,5 |
| | 2 | 2,5 | 96,0 | 1,5 |
| | 3 | 27,5 | 72,0 | 0,5 |
| | 7 | 55,0 | 44,0 | 1,0 |
| N-Methyl-neodecanamid | 1 | 0,0 | 99,5 | 0,5 |
| | 2 | 11,5 | 88,5 | 0,0 |
| | 3 | 36,5 | 62,5 | 1,0 |
| | 7 | 45,0 | 54,0 | 1,0 |

[0050] Die Verbindung 2 stellte eine hervorragende Abwehr oder Vertreibung bereit mit weniger als 5% von Schaben, die anwesend waren auf der behandelten Oberfläche nach 3 Tagen und nur 20% nach 7 Tagen. Die erreichten Ergebnisse sind weit besser als bei den Bezugsabwehrmitteln DEET und N-Methylneodecanamid.

Beispiel 4

[0051] Die Wirksamkeit der Verbindung 2 (Beispiel 1) als Insektenabwehrmittel wurde bestimmt unter Verwendung von Ameisen, die einer Formica-Fläche ausgesetzt wurden, die teilweise behandelt/teilweise unbehandelt war mit der Verbindung 2, und wurde direkt verglichen mit der Abwehr oder Vertreibung der gut bekannten Insektenabwehrmittel Farnesol und Dihydrofarnesal.

[0052] Die Untersuchung wurde durchgeführt in einem klimatisierten Labor bei einer Temperatur von $22^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ bei einem normalen Tag-/Nachzyklus unter Verwendung von Schwarzen Ameisen (*Ochetellus* sp) gemischten Geschlechts und Alters. Die Untersuchung wurde durchgeführt über einen Zeitraum von 3 Tagen, und die Wirksamkeit des Abwehrmittels nach 1, 2 und 3 Tagen nach der Einführung der Ameisen wurde bewertet.

Testverfahren

A. Behandlung

[0053] Eine Hälfte eines Rechtecks aus Formica $40\text{ cm} \times 30\text{ cm}$ wurde behandelt mit 20 mg/m^2 mit den Testverbindungen: Dies wurde erreicht durch Tränken eines Papierwischtuchs („Rag On A Roll“, ca. $20\text{ cm} \times 20\text{ cm}$) in eine Lösung der Testverbindung in Ethanol, einem Auswringen oder Ausdrücken der überschüssigen Flüssigkeit und einem Wischen über die Oberfläche, um die benötigte Bedeckung zu ergeben. Dies wurde überprüft durch Wägung des Stoffs nach der Anwendung. Die Oberfläche ließ man trocknen. Die andere Hälfte wurde mit Ethanol allein (unbehandelte Fläche) abgewischt.

[0054] Das behandelte Formica-Rechteck wurde auf die Plattform gesetzt und ein Glasring (Durchmesser 20 cm) wurde auf das Rechteck gesetzt. Dies wurde mit Fluon behandelt, um ein Entkommen der Ameisen zu verhindern.

[0055] Ein kleiner Kunststoffbehälter, 2 cm im Durchmesser, wurde auf das Formica gesetzt, einer auf die behandelte Oberfläche und einer auf die unbehandelte Oberfläche. Der Plastikbehälter, der auf die behandelte Oberfläche gesetzt wurde, wies ein Abwehrmittel auf, das auf die gleiche Art und Weise angewendet wurde, als die behandelte Formica. Der Kunststoffbehälter auf der unbehandelten Oberfläche wurde mit Ethanol ab-

gewischt.

[0056] 24 h nach der Behandlung (1 Tag) wurden 20 Ameisen in die Mitte des Formica gegeben. Keine Nahrung und Wasser wurde diesen Ameisen zur Verfügung gestellt. 2 h danach wurde die Anzahl der Ameisen auf den behandelten und unbehandelten Oberflächen gezählt.

[0057] Das obige Verfahren wurde dreimal wiederholt, um insgesamt vier Wiederholungen bereitzustellen.

[0058] Das obige Verfahren wurde am 2. Tag und am 3. Tag wiederholt. Neue Ameisen wurden bei jedem Zeitraum verwendet.

C. Ameisenabwehr oder -vertreibungsergebnisse für die Verbindung 2 (Beispiel 1)

| Zeit nach der Einführung der Ameisen (Tage) | Wiederholung | Anzahl der anwesenden schwarzen Ameisen | | | |
|---|--------------|---|-----------------------|-----|--------|
| | | n=20 | | | |
| | | Behandelter Bereich | Unbehandelter Bereich | Tot | Gesamt |
| 1 | 1 | 0 | 20 | 0 | 20 |
| | 2 | 2 | 18 | 0 | 20 |
| | 3 | 1 | 19 | 0 | 20 |
| | 4 | 0 | 20 | 0 | 20 |
| | Gesamt | 3 | 77 | 0 | 80 |
| | 1 | 1 | 19 | 0 | 20 |

| Zeit nach der Einführung der Ameisen (Tage) | Wiederholung | Anzahl der anwesenden schwarzen Ameisen | | | |
|---|--------------|---|-----------------------|-----|--------|
| | | n=20 | | | |
| | | Behandelter Bereich | Unbehandelter Bereich | Tot | Gesamt |
| 2 | 1 | | | | |
| | 2 | 3 | 17 | 0 | 20 |
| | 3 | 2 | 18 | 0 | 20 |
| | 4 | 3 | 17 | 0 | 20 |
| | Gesamt | 9 | 71 | 0 | 80 |
| 3 | 1 | 0 | 20 | 0 | 20 |
| | 2 | 1 | 19 | 0 | 20 |
| | 3 | 2 | 18 | 0 | 20 |
| | 4 | 3 | 17 | 0 | 20 |
| | Gesamt | 6 | 74 | 0 | 80 |

[0059] D. Auf eine ähnliche Art und Weise wurden die Ameisenabwehr- oder -vertreibungsergebnisse für Far-

nesol und Dihydrofarnesal bestimmt. Alle Ergebnisse sind in der Tabelle unten zusammengefasst.

| Behandlung | Tage nach der Behandlung | Prozentualer Anteil Anwesenheit | | |
|-----------------|--------------------------|---------------------------------|----------------------|-----|
| | | Behandelte Bereich | Unbehandelte Bereich | Tot |
| Dihydrofarnesal | 1 | 20,0 | 80,0 | 0 |
| | 2 | 21,2 | 78,8 | 0 |
| | 3 | 12,5 | 87,5 | 0 |
| | Durchschnitt | 17,9 | 82,1 | 0 |
| Farnesol | 1 | 20,0 | 80,0 | 0 |
| | 2 | 10,0 | 90,0 | 0 |
| | 3 | 20,0 | 80,0 | 0 |
| | Durchschnitt | 16,7 | 83,3 | 0 |
| 2 | 1 | 3,7 | 96,3 | 0 |
| | 2 | 11,2 | 88,8 | 0 |
| | 3 | 7,5 | 92,5 | 0 |
| | Durchschnitt | 7,5 | 92,5 | 0 |

[0060] Alle drei Produkte ergaben eine Abwehr oder Vertreibung von Ameisen bei den drei Zeiträumen (1, 2 und 3 Tage) nach der Behandlung und es gab keine Verringerung der Abwehr oder Vertreibung nach 3 Tagen. Der durchschnittliche prozentuale Anteil an Ameisen auf der behandelten Fläche oder dem behandelten Bereich betrug etwa 17% für Dihydrofarnesal und Farnesol. Die Verbindung 2 der vorliegenden Erfindung war diesen zwei Produkten überlegen und ergab einen durchschnittlichen prozentualen Anteil von Ameisen auf der behandelten Fläche von 7,5%.

Beispiel 5

[0061] Die Wirksamkeit der Verbindung 2 (Beispiel 1), um die Anwesenheit von Kleidermotten auf Wollstoff zu vermindern, wurde bestimmt und wurde unmittelbar verglichen mit der Abwehr oder der Vertreibung der gut bekannten Mottenabwehrmittel Citronellol und Farnesol.

[0062] Die Untersuchung wurde durchgeführt in einem klimatisierten Labor bei einer Temperatur von $22^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ unter einem normalen Tag-/Nachtzyklus unter Verwendung von Pelzmotten (*Tinea pellionella*) von gemischem Geschlecht und Alter. Die Untersuchung wurde über einen Zeitraum von 5 Tagen durchgeführt, und die Wirksamkeit des Abwehrmittels wurde wie folgt bewertet:

Erwachsene – 2 Tage nach Einführung der Insekten

Testverfahren

A. Behandlung

[0063] Ein $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ Quadrat aus schwarzem Wollstoff ohne Bakterizid wurde in eine Lösung des zu untersuchenden Abwehrstoffs in Ethanol bei 20 g/l getränkt, ausgedrückt und getrocknet. Das wollene Quadrat wurde in eine kleine Schachtel ($5\text{ cm} \times 10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$) gegeben, die an einem Ende offen war, um den Zugang von erwachsenen Kleidermotten zu ermöglichen.

[0064] Ein ähnliches Quadrat aus Stoff, behandelt mit Ethanol (Kontrolle), wurde in eine weitere Schachtel der gleichen Größe gegeben.

B. Biologische Untersuchungen (Bioassays)

[0065] Diese zwei Schachteln wurden in ein Aquarium gegeben und 50 erwachsene Motten gemischten Ge-

schlechts wurden hineingegeben. Diese wurden mit Nahrung und Wasser versorgt und 5 Tage stehen gelassen.

[0066] Am Ende von 2 Tagen wurde die Anzahl der erwachsenen Motten in jeder Schachtel gezählt.

[0067] Das obige Verfahren wurde dreimal wiederholt, um vier Wiederholungen bereitzustellen.

C. Ergebnisse der Abwehr oder Vertreibung von erwachsenen Motten

| Verbindung | Zeit nach der Einführung der Motten (Tage) | Wiederholung | Anzahl der anwesenden Motten (n = 50) | |
|--------------------|--|--------------|---------------------------------------|-----------------------|
| | | | Behandelter Bereich | Unbehandelter Bereich |
| 2 | 2 | 1 | 6 | 9 |
| | | 2 | 7 | 19 |
| | | 3 | 11 | 27 |
| | | 4 | 8 | 22 |
| | | Gesamt (%) | 32 (29,4%) | 77 (70,6%) |
| Citronellol | 2 | 1 | 7 | 20 |

| Verbindung | Zeit nach der Einführung der Motten (Tage) | Wiederholung | Anzahl der anwesenden Motten (n = 50) | |
|-----------------|--|--------------|---------------------------------------|-----------------------|
| | | | Behandelter Bereich | Unbehandelter Bereich |
| | | 2 | 0 | 12 |
| | | 3 | 5 | 26 |
| | | 4 | 14 | 25 |
| | | Gesamt (%) | 26 (23,9%) | 83 (76,1%) |
| Farnesol | 2 | 1 | 9 | 18 |
| | | 2 | 4 | 19 |
| | | 3 | 5 | 21 |
| | | 4 | 9 | 19 |
| | | Gesamt (%) | 27 (26,0%) | 77 (74,0%) |

E. Ergebnisse

Abwehr der Erwachsenen

[0068] Die Verbindung 2 der vorliegenden Erfindung zeigt ähnliche wirkende Abwehr als die Vergleichs- oder Referenzabwehrmittel Citronellol und Farnesol, und die Unterschiede sind gering (Bereich von 23,9% bis 29,4% der Erwachsenen auf behandelten Oberflächen).

Beispiel 6

Abwehr- oder Vertreibungstest von Schaben bei einer Bodenreinigeranwendung

[0069] Die Wirksamkeit der Verbindungen der Formel I als Insektenabwehrmittel wurde getestet unter Verwendung von Deutschen Schaben (*Blatella germanica*), die einer Oberfläche ausgesetzt wurden, die teilweise behandelt/teilweise unbehandelt war mit einer Testverbindung der Formel I. Die Wirksamkeit wurde gemessen durch Zählen der Anzahl von Schaben in den zwei Bereichen der Testfläche und durch Beobachtung des Verhaltens der Schaben in regelmäßigen Intervallen.

[0070] Ein Testraum von 30 m³, der eine Grundfläche von 12 m² aufwies, wurde für die Tests verwendet, um die Testnormen AFNOR NF T 72-320 für Wirksamkeitstests des Aerosoltyps zu erfüllen.

[0071] Testinsekten: Deutsche Schaben (*Blatella germanica*), beiden Geschlechts, 2 bis 15 Tage alt (Ursprung Standard INA).

[0072] Die Grundfläche des Raumes wurde diagonal in zwei gleiche Stücke geteilt durch ein schwarzes Klebeband. In der Mitte der Fläche wurde ein Kreis mit einem 30 cm Durchmesser markiert.

[0073] Eine Hälfte der Fläche, mit Ausnahme des Kreises in der Mitte, wurde mit 5 ml einer Reinigungslösung behandelt, die die Verbindung der Formel I umfasste, die getestet werden soll.

[0074] Nachdem die behandelte Oberfläche wieder trocken war, wurden 40 Schaben in dem Kreis in der Mitte der Oberfläche gesetzt. Während eines Zeitraums von 1 h wurden die Positionen der Schaben alle 5 min bestimmt.

[0075] Für jeden Zeitpunkt wurde die Anzahl an Insekten (in %) auf der unbehandelten Seite bestimmt.

Beispiel 7

[0076] N-Ethyl-p-menthan-3-carboxamid (2) wurde mit 0,05 Gew.-% zu einem herkömmlichen Allzweckreiniger (AZR) gegeben, hergestellt nach Beispiel 10. Dieser Bodenreinigergrundstoff wurde verdünnt zu 2% in Wasser, und 5 ml dieser Lösung A wird auf eine Hälfte der Testfläche (Beispiel 1) angewendet.

[0077] Auf eine ähnliche Weise wurde eine Lösung B, die Nepetalacton (Vergleichs- oder Referenzprodukt) enthielt, hergestellt und getestet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle unten zusammengefasst:

| Verbindung | % Insekten auf unbehandelter Seite | |
|---------------------------------------|------------------------------------|----------|
| | Nach 5 min | Nach 1 h |
| AZR-Grundstoff, keine Zusatzstoffe | 42% | 45% |
| Lösung B, Nepetalacton | 81% | 77% |
| Lösung A, Verbindung 2, Beispiel 1 | 86% | 91% |

[0078] Der AZR, der die Verbindung 2 enthielt, zeigte sehr gute Abwehr oder Vertreibung, viel besser als der AZR, der das Vergleichs- oder Referenzabwehrmittel Nepetalacton enthielt.

Beispiel 8

[0079] Die Wirksamkeit von Parfümzusammensetzungen, um Ameisen abzuwehren oder zu vertreiben, wurde bestimmt durch Analyse der Daten der gezählten Anzahl von Ameisen auf der behandelten Seite von Flächen, die halb behandelt waren mit den Testparfümzusammensetzungen. Die Insekten, die für diese Untersuchung verwendet wurden, waren Pharaoameisen (*Monomorium pharaonis*), aktive Arbeiter aus einer wilden Kolonie. Alle Ameisen wurden vor dem Test überprüft, um zu sehen, ob ihre Fühler intakt waren. Pro Wieder-

holung wurden 20 Ameisen verwendet.

Testverfahren

A. Behandlung

[0080] Eine Hälfte einer 40 cm × 70 cm Fläche wurde mit 10 g/m² mit der Testlösung behandelt. Dies wurde erreicht durch direktes Aufsprühen auf den Boden der Flächen von ethanolischen Lösungen, die 0,5% Parfüm A bzw. B enthielten. Die Pumpsprays wurden davor und danach gewogen. Die andere Hälfte der Fläche wurde mit Ethanol allein behandelt.

B. Biologische Untersuchungen (Bioassays)

[0081] Die Ameisen wurden auf die Fläche auf der unbehandelten Seite eingeführt, und deren Verhalten wurde beobachtet durch Aufzeichnen, ob die Ameisen, die die Produktabgrenzung erreichen, diese Abgrenzung überschreiten oder sich davon weg drehen und ein Überschreiten vermeiden. Um zu gewährleisten, dass es keine Lenkung in eine bestimmte Richtung gab für das Verhalten der Ameisen, wurden die Flächen um 180° gedreht oder rotiert. Deren Verhalten wurde beobachtet durch Aufzeichnung oder Aufnehmen, ob die Ameisen, die die Produktgrenzenlinie erreichten, diese überschritten oder davon abgelenkt wurden. Für jeden Test wurden 2 Wiederholungen durchgeführt.

C. Analyse der Daten

[0082] Die Ergebnisse der Abwehr oder der Vertreibung wurden berechnet unter Verwendung der folgenden Gleichungen:

Abwehr = (Anzahl der Ameisen, die sich von der Grenzlinie entfernen/Anzahl der Ameisen, die die Grenzlinie erreichen) × 100.

Beispiel 9

[0083] Die Wirksamkeit einer Parfümzusammensetzung, die die Verbindung 2 (Beispiel 1) umfasst, um die Ameisen zu vertreiben oder abzuwehren, wurde bestimmt gemäß dem Verfahren, das in Beispiel 8 beschrieben ist. Die Abwehr oder das Vertreiben dieser Parfümzusammensetzung (Parfüm A) wurde verglichen mit einer Zusammensetzung ohne Verbindung 2 (Parfüm B).

Zusammensetzung der getesteten Parfüme A und B

| Inhaltsstoffe | Gewichtsteile | |
|---|---------------|----------|
| | Parfüm A | Parfüm B |
| Bergamottessenz Italien | 100,0 | 100,0 |
| Kaneel (Canelle) Essenz, China | 2,0 | 2,0 |
| Farnesol ¹⁾ | 4,0 | 4,0 |
| Galbanumessenz | 2,0 | 2,0 |
| Georgienholz ²⁾ (Georgywood) | 15,0 | 15,0 |
| Ionon Beta ³⁾ | 25,0 | 25,0 |
| Lavandin-Grosso-Essenz | 50,0 | 50,0 |
| Linalool ⁴⁾ | 75,0 | 75,0 |
| Litsea Cubeba-Essenz | 75,0 | 75,0 |
| Menthe Crepue Essenz USA | 2,0 | 2,0 |
| Orangenessenz Florida | 200,0 | 200,0 |
| Peonil (Peonile) ⁵⁾ | 50,0 | 50,0 |
| Benzylsalicylat | 250,0 | 250,0 |
| Dipropylenglycol | 0,0 | 150,0 |
| N-Ethyl-p-menthan-3-carboxamid (2) | 150,0 | 0,0 |
| Gesamt | 1000,0 | 1000,0 |

¹⁾ 3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol²⁾ 1-(1,2,8,8-Tetramethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydronaphthalin-2-yl)³⁾ (3E)-4-(2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-3-buten-2-on⁴⁾ 3,7-Dimethyl-1,6-octadien-3-ol⁵⁾ 2-Cyclohexyliden-2-phenylacetonitril

Ergebnisse der Abwehr oder Vertreibung

| Zeit nach Einführung der Ameisen | Anzahl der Ameisen, die sich von Grenzlinie entfernen | Anzahl der Ameisen, die die Grenzlinie erreichen | Abwehr |
|---|---|--|--------|
| | | | |

| | Parfüm A | Parfüm B | Parfüm A | Parfüm B | Parfüm A | Parfüm B |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0h | 45 | 36 | 47 | 52 | 95,7 | 69,2 |
| 24 h | 32 | 28 | 39 | 43 | 82,0 | 65,1 |
| 48 h | 45 | 31 | 51 | 48 | 88,2 | 64,6 |
| 72 h | 36 | 26 | 49 | 41 | 73,5 | 63,4 |

[0084] Das Parfüm A ergab sehr gute Ergebnisse hinsichtlich der Abwehr gegen Ameisen im Bereich von 96% (nach der Anwendung) bis 74% (3 Tage nach der Anwendung) und wies insgesamt viel bessere Abwehr-eigenschaften auf als das entsprechende Parfüm ohne Verbindung 2 (Parfüm B).

Beispiel 10

[0085] Zusammensetzungen, die geeignet sind zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung, schließen folgendes ein:

A. Allzweckreiniger (AZR KLASSISCH: FBA 001)

| Inhaltsstoffe | Chemischer Name | % m/m |
|--------------------------------|---|---------|
| Phase A | | |
| Citronensäure | | 1,05 |
| Deionisiertes Wasser | | Bis 100 |
| Phase B | | |
| Hostapur SAS 60 | Natriumparaffinsulfonat | 2,00 |
| Neodol 91/8 | Ethoxylierter Fetalkohol C ₉ C ₁₁ 8EO | 1,00 |
| Dowanol DPnB | n-Butylether von Propylenglycol | 4,00 |
| TEA (98%) | Triethanolamin | 1,00 |
| NaOH (50%) | Natriumhydroxid | 1,20 |
| Phase C | | |
| Paracetol DF 35 | | 0,1 |
| N-Ethyl-p-menthan-3-carboxamid | | 0,1 |

Verfahren

[0086] Unter Rühren gib einen Teil nach dem anderen der Teile A, B und C zu. Der pH Wert des Endprodukts beträgt 9,3.

B. Allzweckreiniger (AZR Desinfizier- oder Desinfektionsmittel: FBA 005)

| Inhaltsstoffe | Chemischer Name | % m/m |
|--------------------------------------|---|---------|
| Deionisiertes Wasser | | Bis 100 |
| Trinatriumcitrat x 2H ₂ O | | 0,8 |
| Trilon B | Tetranatriumsalz von EDTA | 0,4 |
| Trilon A 92 | Trinatriumsalz von EDTA | 0,2 |
| Arquad 16/29 | Hexadecyltrimethylammoniumchlorid | 3,5 |
| Neodol 45/7 | Ethoxylierter Fetalkohol C ₁₄ -C ₁₅ 7EO | 1,0 |
| Inhaltsstoffe | | |
| BDGE | Butyldioxitol | 4,0 |
| Paracetol A 26 | | 0,1 |
| N-Ethyl-p-menthan-3-carboxamid (2) | | 0,1 |

Verfahren

[0087] Mische bei Raumtemperatur die verschiedenen Bestandteile in der aufgelisteten Reihenfolge. Der pH Wert des Endproduktes beträgt 8,10.

C. Allzweckreiniger (AZR SEIFENREINIGER: FBA 006)

| Inhaltsstoffe | Chemischer Name | % m/m |
|------------------------------------|--|------------------------------------|
| Deionisiertes Wasser | | 50,00 |
| Kokosnussöl | | 1,00 |
| TEA (98%) | Triethanolamin | 1,50 |
| KOH (50%) | Kaliumhydroxid | 0,40 |
| Deionisiertes Wasser | | 30,00 |
| Carbitol | Ethoxydiglycerol | 3,00 |
| Neodol 91/8 | Ethoxylierter Fettalkohol C ₉ C ₁₁ 8EO | 6,00 |
| N-Ethyl-p-menthan-3-carboxamid (2) | | 0,10 |
| Wasser | | So viel wie nötig bis zu 100,00 |

Verfahren

[0088] Erwärme auf 45°C unter Rühren von 50% des deionisierten Wassers. Gib in der folgenden Reihenfolge: KOH, TEA und das Kokosnussöl zu. Rühre über einen Zeitraum von 15 min. Gib in der Reihenfolge zu 30% des DI Wassers unter Rühren, Carbitol, Neodol 91/8 und N-Ethyl-p-menthan-3-carboxamid. Rühre über einen Zeitraum von 15 min. Gib das verbleibende DI Wasser zu, und stelle den pH auf 8,5 ein mit KOH (50%). Rühre über einen Zeitraum von 5 min.

D. Hydroalkoholische Creme (DED 002)

| Inhaltsstoffe | Chemischer Name | % m/m |
|------------------------------------|---------------------|---|
| Phase A | | |
| BRIJ 72 | Steareth-2 | 4,00 |
| BRIJ 721 | Steareth-21 | 2,00 |
| Arlamol E | PPG-15 Stearylether | 8,50 |
| Stearylalkohol | Stearylalkohol | 1,50 |
| Paraffinöl | Mineralöl | 4,00 |
| Cetiol OE | Dicaprilylether | 3,00 |
| Phase B | | |
| Carbopol 980 | Carbomer | 0,25 |
| Demineralisiertes Wasser | | So viel wie nötig bis zu 100 |
| Phase C | | |
| NaOH (10%) | Natriumhydroxid | So viel wie nötig für pH 6,0 bis 6,5 |
| Phase D | | |
| Ethylalkohol 96 | Alkohol | 20,00 |
| N-Ethyl-p-menthan-3-carboxamid (2) | | 0,50 |

Verfahren

[0089] Dispergiere Carbopol in Wasser bei 45°C, erwärme dann Phase A und B auf die gleiche Temperatur (etwa 70°C) unter starkem Rühren. Wenn abgekühlt ist, gib Natriumhydroxid, Alkohol und N-Ethyl-p-menthan-3-carboxamid zu.

E. AHA Creme Gel: DED 004

| Inhaltsstoffe | Chemischer Name | % m/m |
|------------------------------------|--|------------------------------|
| Crodamol MM | Myristylmyristat | 3,00 |
| Sepigel 305 | Polyacrylamid, C13-C14 Isoparaffin, Laureth 7 | 4,00 |
| Deionisiertes Wasser | | So viel wie notig bis zu 100 |
| AHA Konzentrat | Citronensäure, Weinsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Ascorbinsäure, Glycolsäure, Salycilsäure | 5,00 |
| Germaben II | Propylenglycol, Diazolidinylharnstoff, Methylparaben, Propylparaben | 1,00 |
| N-Ethyl-p-menthan-3-carboxamid (2) | | 0,50 |

Verfahren

[0090] Erwärme Crodamol MM auf 60°C. Bei 50°C gib Sepigel unter Rühren zu. Dann gib auf 50°C vorgewärmtes Wasser unter Rühren zu. Bei 40°C gib den Rest der Bestandteile zu. Stelle den pH Wert mit Natriumhydroxid (25%) auf 4,0 ein.

F. Hydrogel (DED 005)

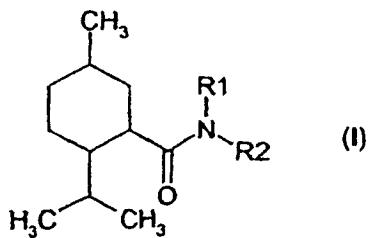
| Inhaltsstoffe | Chemischer Name | % m/m |
|------------------------------------|--|--|
| Carbopol 980 | Carbomer | 0,50 |
| Pemulen TR1 | Acrylat/C10-C30 | 0,20 |
| | Alkylacrylatcrosscopolymere | |
| Lubragel CG | Polyglycerylmethacrylat & Propylenglycol | 0,50 |
| | | 1,00 |
| Ucon 75H450 | PEG/PPG-17/6-copolymer | 4,00 |
| Glycerin | Glycerin | 2,00 |
| D Panthenol | Panthenol | 2,00 |
| Hexylenglycol | Hexylenglycol | 77,90 |
| Inhaltsstoffe | Chemischer Name | % m/m |
| Deionisiertes Wasser | | 0,60 |
| Germall 115 | Imidazolidinylharnstoff | 10,00 |
| Deionisiertes Wasser | | |
| NaOH (10%) | Natriumhydroxid | So viel wie nötig bis zu einem pH von 5,50 |
| Cremophor RH 40 | PEG 40 Hydriertes Ricinusöl | 1,00 |
| N-Ethyl-p-menthan-3-carboxamid (2) | | 0,50 |

Verfahren

[0091] Gib D-Panthenol und Glycerol zu dem Wasser, dann dispergiere Carbopol 980, dann Pemulen TR 1, dann gib den Rest der Bestandteile dazu.

Patentansprüche

1. Verwendung einer Verbindung der Formel I als Insektenabwehrmittel



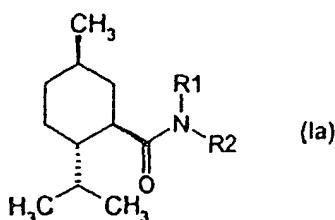
worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander stehen für H oder einen geraden oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen oder heteroaliphatischen Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen cyclischen Rest mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, wobei gegebenenfalls vorhandene Substituenten an oder in dem Ringsystem nicht gezählt sind;

und wenn R^1 für H steht, R^2 ein substituierter oder unsubstituierter Aryl- oder Heteroaryl-Rest mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen sein kann, oder

R^1 und R^2 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein cyclisches oder heterocyclisches, gesättigtes oder ungesättigtes Ringsystem mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen bilden, wobei gegebenenfalls vorhandene Substituenten an oder in dem Ringsystem nicht gezählt sind.

2. Verwendung einer Verbindung gemäß Anspruch 1, worin die Verbindung für



steht, worin

R^1 und R^2 die gleichen Bedeutungen wie in Anspruch 1 aufweisen.

3. Verwendung einer Verbindung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, worin in der Verbindung R^1 für H steht und

R^2 für einen geraden oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder heteroaliphatischen Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen cyclischen Rest mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenstoffatome von gegebenenfalls vorhandenen Substituenten an oder in dem Ring nicht gezählt sind, steht.

4. Verwendung einer Verbindung gemäß Anspruch 1 oder Anspruch 2, worin in der Verbindung R^1 für Methyl steht und

R^2 für einen geraden oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder heteroaliphatischen Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen cyclischen Rest mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenstoffatome von gegebenenfalls vorhandenen Substituenten an oder in dem Ring nicht gezählt sind, steht.

5. Verwendung einer Verbindung gemäß Anspruch 1 oder 2, worin in der Verbindung R^1 für Ethyl steht und

R^2 für einen geraden oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder heteroaliphatischen Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen cyclischen Rest mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenstoffatome von gegebenenfalls vorhandenen Substituenten an oder in dem Ring nicht gezählt sind, steht.

6. Verwendung einer Verbindung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei in der Verbindung R^1 für Propyl steht und

R^2 für einen geraden oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder heteroaliphatischen Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen cyclischen Rest mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenstoffatome von gegebenenfalls vorhandenen Substituenten an oder in dem Ring nicht gezählt sind, steht.

7. Verwendung einer Verbindung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei in der Verbindung

R¹ für H oder einen geraden oder verzweigten C₁- bis C₆-Alkylrest steht und

R² für H oder einen geraden oder verzweigten C₁ bis C₆ aliphatischen oder heteroaliphatischen Rest steht.

8. Verwendung einer Verbindung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei in der Verbindung

R¹ für H steht,

R² für H oder einen geraden oder verzweigten C₁ bis C₈ aliphatischen oder heteroaliphatischen Rest steht.

9. Verwendung einer Verbindung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei in der Verbindung

R¹ für H steht und

R² für einen substituierten oder unsubstituierten Aryl- oder Heteroaryl-Rest mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen steht.

10. Verwendung einer Verbindung gemäß Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei in der Verbindung

R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein cyclisches oder heterocyclisches, gesättigtes oder ungesättigtes Ringsystem bilden mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, wobei Kohlenstoffatome von gegebenenfalls vorhandenen Substituenten an oder in dem Ringsystem nicht gezählt sind.

11. Verwendung einer Verbindung nach Formel I oder Ia, wie in Anspruch 1 oder Anspruch 2 definiert, als Abwehrmittel gegen spinnenartige Tiere oder Arachnide.

12. Verwendung einer Verbindung nach Formel I oder Ia als Insektenabwehrmittel in einer Zusammensetzung, die eine Verbindung umfasst, die ausgewählt ist aus Lösungsmitteln, Duftinhaltsstoffen, Insektiziden und Insektenabwehrmitteln.

13. Verwendung einer Zusammensetzung gemäß Anspruch 12 in einem Erzeugnis, das ausgewählt ist aus der Liste von Haushaltsprodukten, gewerblichen oder industriellen Reinigungsmitteln oder -erzeugnissen, Tier- oder Haustier- und Viehhigiene- oder -gesundheitspflegemitteln, Stoffen, Kunststoffmaterialien und Abdeckungs-, Umkleidungs-, Bezugs- oder Überzugsmaterialien.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen