

Ausschliessungspatent

Erteilt gemäss § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

0151 868

Int. Cl.³

3(51) A 01 N 53/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP A 01 N/ 221 101
(31) P2919870 7

(22) 14 05 80
(32) 16 05 79

(44) 11 11 81
(33) DE

- (71) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT LEVERKUSEN, DE,
(72) FUCHS RAINER, DR. HAMMANN, INGEBORG, DR., HOMER, BERNHARD, DR. BEHRENS, WOLFGANG, DR.,
STENDEL, WILHELM, DR., DE
(73) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN, DE
(74) INTERNATIONALES PATENTBÜRO BERLIN, 1020 BERLIN, WALLSTRASSE 23/24

(54) INSEKTIZIDE UND AKARIZIDE MITTEL

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft insektizide und/oder akarizide Mittel, die als Wirkstoff mindestens einen neuen fluor substituierten Oxalkenyl cyclopropan-carbonsäureester der allgemeinen Formel I, in welcher R¹, R² und R³ die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln enthalten. Ueberraschenderweise zeigen die erfindungsgemäss eingesetzten Verbindungen der Formel I eine erheblich höhere insektizide und akarizide Wirkung als aus dem Stand der Technik bekannte Verbindungen analoger Konstitution und gleicher Wirkungsrichtung. Sie eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblutertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. - Formel I -

Insektizide und/oder AkarizideAnwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Insektizide und/oder Akarizide, die als Wirkstoff fluor-substituierte Oxyalkenyl-cyclopropan-carbonsäureester der nachfolgend genannten allgemeinen Formel I enthalten.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß bestimmte Alkenyl-cyclopropan-carbonsäure-ester, wie z. B. 3-(2-Methyl-propen-1-yl)-2,2-di-methyl-cyclopropan-1-carbonsäure-(3-phenoxy-benzyl)-ester und 3-(2,2-Dichlor-vinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-1-carbonsäure-(3-phenoxy-benzyl)-ester insektizid und akarizid wirksam sind (vergleiche DE-OS 1 926 433 und 2 326 077). Die Wirkung dieser Verbindungen ist jedoch, insbesondere bei niedrigen Wirkstoffkonzentrationen und Aufwandmengen, nicht immer zufriedenstellend.

Ziel der Erfindung

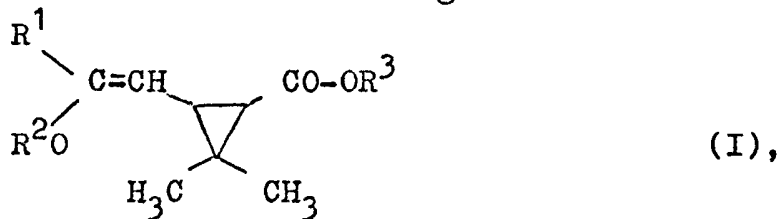
Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen der Formel (I) eine erheblich höhere insektizide und akarizide Wirkung als aus dem Stand der Technik bekannte Verbindungen analoger Konstitution und gleicher Wirkungsrichtung.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue insektizide und/oder akarizide Mittel zur Verfügung zu stellen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue

- (1) insektizide und/oder akarizide Mittel, die als Wirkstoff mindestens einen fluor-substituierten Oxyalkenyl-cyclopropan-carbonsäureester der allgemeinen Formel I

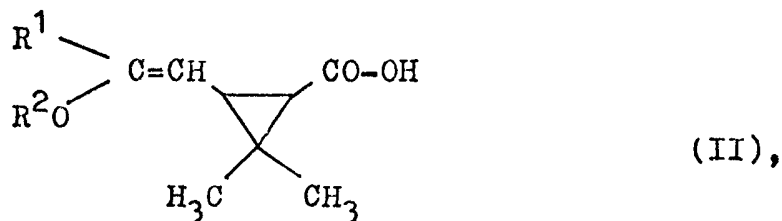


in welcher

- R^1 für Alkyl steht, das durch mindestens ein Fluoratom substituiert ist,
 R^2 für gegebenenfalls substituierte Reste Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Aryl steht und
 R^3 für einen in der Alkoholkomponente von Pyrethroiden üblichen Rest steht,

neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln enthalten;

- (2) ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, daß man fluor-substituierte Oxyalkenyl-cyclopropan-carbonsäuren der Formel II



in welcher

- R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

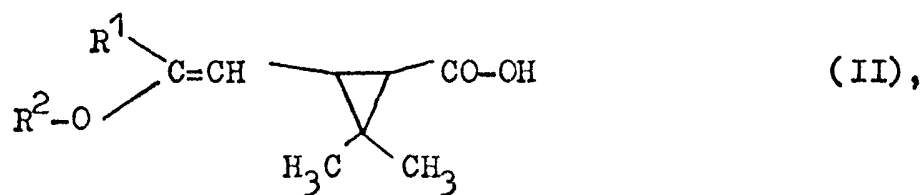
oder reaktionsfähige Derivate derselben, mit Alkoholen der Formel III



in welcher

R^3 die oben angegebene Bedeutung hat,
oder mit reaktionsfähigen Derivaten derselben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls unter Verwendung eines oder mehrerer Verdünnungsmittel umgesetzt;

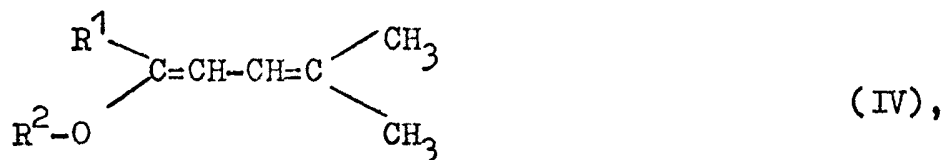
(3) neue fluor-substituierte Oxyalkenyl-cyclopropan-carbonsäuren der Formel II



in welcher

R^1 und R^2 die unter (1) angegebenen Bedeutungen haben;

(4) ein Verfahren zur Herstellung von fluor-substituierten Oxyalkenyl-cyclopropan-carbonsäuren der Formel (II), gekennzeichnet dadurch, daß man fluor-substituierte Oxy-diene der Formel IV



in welcher

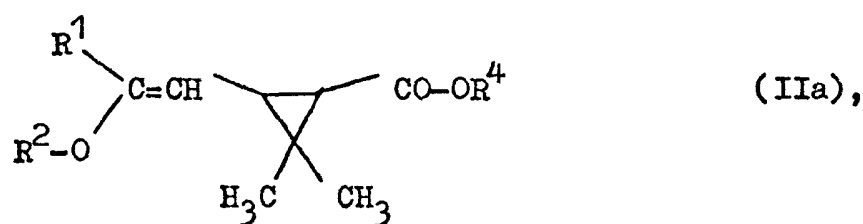
R^1 und R^2 die unter (1) angegebenen Bedeutungen haben,
mit Diazocessigsäureestern der Formel V



in welcher

R^4 für C_1 - C_4 -Alkyl steht;

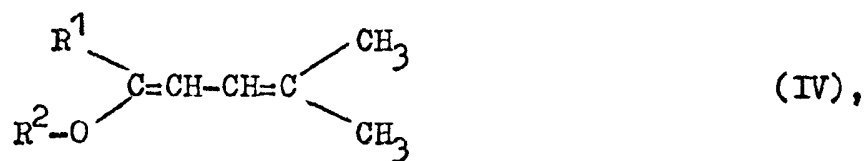
in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt und die auf diese Weise hergestellten Ester der Formel IIa



in welcher

R^1 , R^2 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben, nach üblichen Methoden, durch Erhitzen mit wäßrigen-alkoholischen Alkalilaugen, zu den entsprechenden Carbonsäuren der Formel (II) verseift;

(5) neue fluor-substituierte Oxy-diene der Formel IV



in welcher

R^1 und R^2 die unter (1) angegebenen Bedeutungen haben,

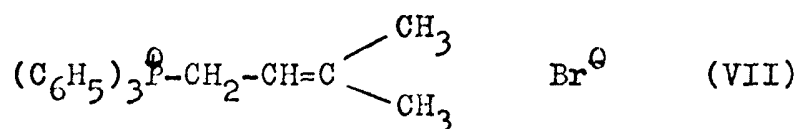
- (6) ein Verfahren zur Herstellung von fluor-substituierten Oxy-dionen der Formel (IV), dadurch gekennzeichnet, daß man fluor-substituierte Carbonsäureester der Formel VI



in welcher

R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit 3-Methyl-but-2-enyl-triphenyl-phosphoniumbromid der Formel VII

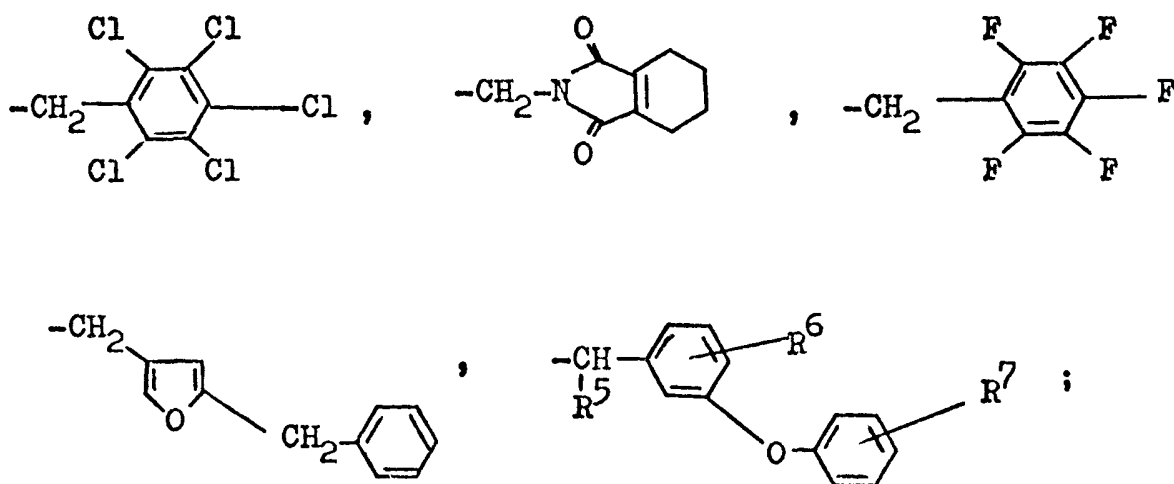


in Gegenwart einer starken Base und gegebenenfalls unter Verwendung von Verdünnungsmitteln umgesetzt.

Die neuen fluor-substituierten Oxyalkenyl-cyclopropan-carbonsäureester der Formel (1) zeichnen sich durch hohe insektizide und akarizide Wirksamkeit aus.

Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (I), in welcher

- R^1 für C_1 - C_2 -Fluoralkyl oder C_1 - C_2 -Chlor-fluor-alkyl steht,
 R^2 für C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl oder Benzyl steht, und
 R^3 für einen der nachstehenden, in der Alkoholkomponente von Pyrethroiden üblichen Rest steht,

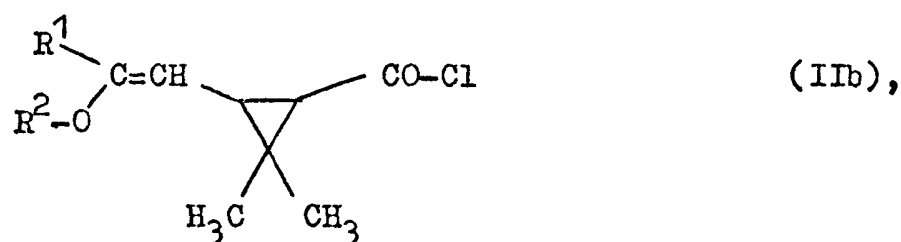


wobei

- R^5 für Wasserstoff, Cyano, Äthynyl, Methyl oder Äthyl steht und
 R^6 und R^7 , welche gleich oder verschieden sein können, für Wasserstoff oder Halogen stehen.

Die allgemeine Formel (I) schließt die verschiedenen möglichen Stereoisomeren und optisch aktiven Isomeren sowie deren Mischungen mit ein.

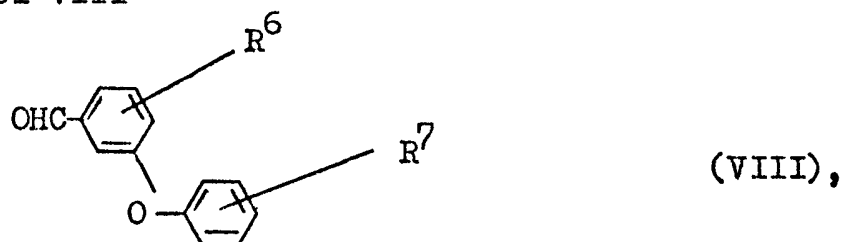
Die Herstellung der neuen Verbindungen der Formel (I) erfolgt bevorzugt in einer Variante a) des unter 2 (oben) angegebenen Verfahrens, indem als reaktionsfähige Derivate der Carbonsäuren der Formel (II) die entsprechenden Carbonsäurechloride der Formel IIb



in welcher

R^1 und R^2 die unter (1) angegebenen Bedeutungen haben, mit Alkoholen der Formel III (oben), gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls unter Verwendung eines Verdünnungsmittels umgesetzt werden.

Die Herstellung der neuen Verbindungen der Formel (I), in welcher R^3 für gegebenenfalls halogen-substituiertes 3-Phenoxy- α -cyano-benzyl steht, erfolgt besonders bevorzugt, indem man b) Carbonsäurechloride der Formel II (oben) mit gegebenenfalls halogensubstituierten 3-Phenoxy-benzaldehyden der Formel VIII

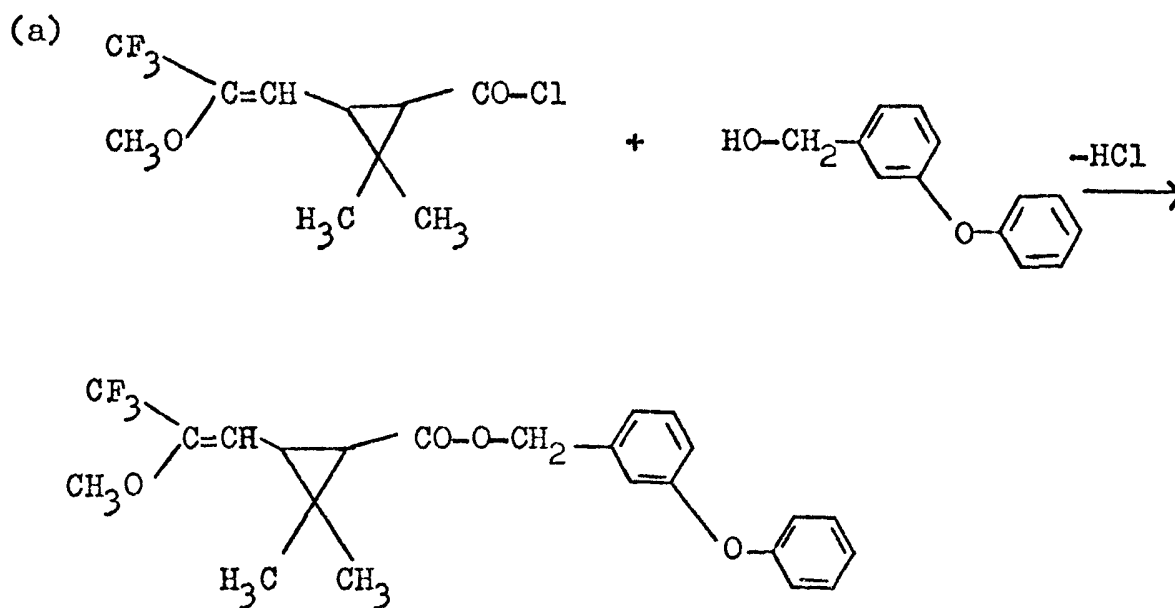


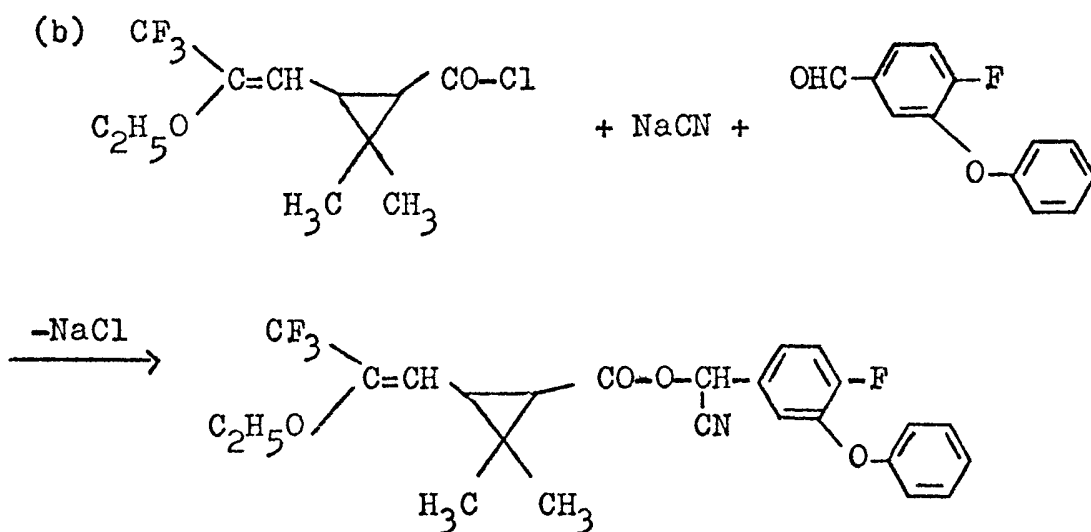
in welcher

R^6 und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

und wenigstens der äquimolaren Menge Alkalicyanid (vorzugsweise Natriumcyanid oder Kaliumcyanid), gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators und gegebenenfalls unter Verwendung von Verdünnungsmitteln umgesetzt.

Verwendet man als Ausgangsstoffe bei der Verfahrensvariante (a) beispielsweise 3-(2-Methoxy-3,3,3-trifluorpropen-1-yl)-2,2-dimethyl-cyclopropan-1-carbonsäurechlorid und 3-Phenoxybenzylalkohol, und bei Variante (b) 3-(2-Äthoxy-3,3,3-trifluorpropen-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan-1-carbonsäurechlorid, Natriumcyanid und 4-Fluor-3-phenoxy-benzaldehyd, so können die entsprechenden Reaktionen durch folgende Formelschemata skizziert werden:





Das Verfahren zur Herstellung der neuen fluor-substituierten Oxyalkenyl-cyclopropanecarbonsäureester (I) wird in allen Varianten bevorzugt unter Verwendung geeigneter Lösungs- oder Verdünnungsmittel durchgeführt. Als solche kommen praktisch alle inerten organischen Solventen in Frage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische und aromatische, gegebenenfalls chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Äther, wie Diäthyl- und Dibutyläther, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone, wie Aceton, Methyläthyl-, Methylisopropyl- und Methylisobutylketon sowie Nitrile, wie Acetonitril und Propionitril.

Beim Arbeiten im Zweiphasenmedium wird Wasser als zweite Solvenskomponente verwendet.

Bei der Variante (a) des unter (2) beschriebenen Herstellungsverfahrens können als Säureakzeptoren alle üblichen Säurebindemittel Verwendung finden.

Besonders bewährt haben sich Alkalicarbonat und -alkoholate, wie Natrium- und Kaliumcarbonat, Natrium- und Kalium-methylat bzw. -äthylat, ferner aliphatische, aromatische oder heterocyclische Amine, beispielsweise Triäthylamin, Trimethylamin, Dimethylanilin, Dimethylbenzylamin und Pyridin.

Bei der Variante (b) von Verfahren (2) werden als Katalysatoren Verbindungen verwendet, welche gewöhnlich bei Reaktionen in mehrphasigen Medien als Hilfsmittel zum Phasentransfer von Reaktanden dienen. Insbesondere seien Tetraalkyl- und Trialkylaralkyl-ammoniumsalze, wie z. B. Tetrabutylammoniumbromid und Trimethyl-benzylammoniumchlorid, genannt.

Die Reaktionstemperatur kann innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0 und 100 °C, bei Verfahrensvariante (a) vorzugsweise zwischen 10 und 50 °C, bei Variante (b) vorzugsweise zwischen 10 und 30 °C.

Alle Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens werden im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (2) werden die Ausgangsstoffe gewöhnlich in äquimolaren Mengen eingesetzt. Ein Überschuß der einen oder anderen Reaktionskomponente bringt keine wesentlichen Vorteile. Die Umsetzung wird im allgemeinen in einem oder mehreren Verdünnungsmitteln in Gegenwart eines Säureakzeptors oder eines Katalysators durchgeführt und das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der erforderlichen Temperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit Toluol/Wasser geschüttelt, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum fallen im allgemeinen die neuen Verbindungen in Form von Ölen an, die sich zum Teil nicht unzersetzt destillieren lassen, jedoch durch sogenanntes "Andestillieren", d. h. durch längeres Erhitzen unter vermindertem Druck auf mäßig erhöhte Temperaturen von den letzten flüchtigen Anteilen befreit und auf diese Weise gereinigt werden. Zu ihrer Charakterisierung dient der Brechungsindex.

Die Ausgangsstoffe für die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die Formeln (II), (IIa), (IIb), (III), (IV), (V), (VI), (VII) und (VIII) definiert. Vorzugsweise stehen darin die Reste R^1 bis R^3 und R^5 bis R^7 für diejenigen Reste, welche bei der Definition der Reste R^1 bis R^3 und R^5 bis R^7 in Formel (I) als bevorzugt genannt wurden, und R^4 steht für C_1 - C_4 -Alkyl.

Alkohole der Formel (III) bzw. Aldehyde der Formel (VIII) als davon abzuleitende Verbindungen, welche bei dem oben unter (2) angegebenen Verfahren zur Herstellung der neuen fluor-substituierten Oxyalkenyl-cyclopropan-carbonsäure-ester der Formel (I) als Reaktionskomponenten einzusetzen sind, sind bekannt (vgl. DE-OS' 2 005 489, 2 326 077, 2 709 264; GB-PS 1 078 511).

Als Beispiele seien genannt:

Tetrahydrophthalimidomethylalkohol, Pentafluorbenzylalkohol, Pentachlorbenzylalkohol, 5-Benzyl-3-furylalkohol, 3-Phenoxybenzylalkohol, 3-Phenoxy-benzaldehyd, 3-(3-Fluoro-phenoxy)-, 3-(4-Fluoro-phenoxy)-, 3-Phenoxy-4-fluoro-, 3-(3-Fluoro-phenoxy)-4-fluoro- und 3-(4-Fluoro-phenoxy)-4-fluoro-benzylalkohol,

3-(3-Fluoro-phenoxy)-, 3-(4-Fluoro-phenoxy)-, 3-Phenoxy-4-fluoro-, 3-(3-Fluoro-phenoxy)-4-fluoro- und 3-(4-Fluoro-phenoxy)-4-fluoro- α -cyano-benzylalkohol, 3-(3-Fluoro-phenoxy)-, 3-(4-Fluoro-phenoxy)-, 3-Phenoxy-4-fluoro-, 3-(3-Fluoro-phenoxy)-4-fluoro- und 3-(4-Fluoro-phenoxy)-4-fluoro- α -äthynyl-benzylalkohol, 3-Phenoxy-4-fluoro- α -methyl-benzylalkohol sowie 3-(3-Fluoro-phenoxy)-, 3-(4-Fluoro-phenoxy)-, 3-Phenoxy-4-fluoro-, 3-(3-Fluoro-phenoxy)-4-fluoro- und 3-(4-Fluoro-phenoxy)-4-fluoro-benzaldehyd.

Die als Ausgangsverbindungen zu verwendenden fluor-substituierten Oxyalkenyl-cyclopropancarbonsäuren (II) bzw. die entsprechenden Ester (IIa) bzw. die entsprechenden Säurechloride (IIb) als deren reaktionsfähige Derivate sind neu.

Carbonsäurechloride der Formel (IIb) können nach üblichen Methoden aus den entsprechenden Carbonsäuren der Formel (II), durch Umsetzung mit einem Chlorierungsmittel, wie z. B. Thionylchlorid, gegebenenfalls unter Verwendung eines Verdünnungsmittels, wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff, bei Temperaturen zwischen 10 und 100 °C hergestellt werden.

Die neuen Carbonsäuren der Formel (II) enthält man aus den entsprechenden Alkylestern der Formel (IIa) durch mehrstündiges Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Alkalilauge, wie z. B. Natronlauge, auf Temperaturen zwischen 50 und 150 °C. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden, beispielsweise durch Abdestillieren des Alkohols, Verdünnen mit Wasser, Ansäuern, Extrahieren mit Methylenchlorid, Trocknen der organischen Extrakte und Abdestillieren des Lösungsmittels.

Die neuen Fluor-substituierten Oxyalkenyl-cyclopropan-carbonsäureester der Formel (IIa) erhält man, wie oben unter (4) erläutert, durch Umsetzung von fluor-substituierten Oxydienen der Formel IV (oben) mit Diazoessigsäureestern der Formel V (oben) in Gegenwart eines Katalysators bei Temperaturen zwischen 50 und 200 °C, vorzugsweise zwischen 80 und 150 °C. Als Katalysatoren werden vorzugsweise Kupfer, Kupferverbindungen oder Gemische aus Kupfer und Kupferverbindungen, wie z. B. Kupferpulver und Kupfersulfat verwendet.

Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch mit Methylenchlorid verdünnt und filtriert. Vom Filtrat wird nach Waschen mit Wasser und Trocknen das Lösungsmittel abgezogen und das zurückbleibende Rohprodukt gegebenenfalls durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt.

Als Beispiele für die Carbonsäuren der Formel (II), die entsprechenden Ester (IIa) und Säurechloride (IIb) seien genannt:

3-(2-Methoxy-3,3,3-trifluor-propen-1-yl)-,
3-(2-Äthoxy-3,3,3-trifluor-propen-1-yl)-,
3-(2-n-Propoxy-3,3,3-trifluor-propen-1-yl)-,
3-(2-iso-Propoxy-3,3,3-trifluor-propen-1-yl)- und
3-(2-(2-Chlor-äthoxy-3,3,3-trifluor-propen-1-yl)-2,2-dimethyl-cyclopropan-1-carbonsäure sowie die entsprechenden Säurechloride, die Methylester und die Äthylester.

Die oben unter (5) definierten neuen fluor-substituierten Oxy-diene der Formel (IV) erhält man, wie oben unter (6) angegeben, durch Umsetzung von fluor-substituierten Carbonsäureestern der Formel VI (oben) mit 3-Methyl-but-2-enyl-triphenyl-phosphoniumbromid in Gegenwart einer starken Base, wie z. B. Butyllithium, unter Verwendung von Verdünnungsmitteln, wie z. B. Tetrahydrofuran und Hexan, bei Temperaturen zwischen -70 und +100 °C, vorzugsweise zwischen -20 und +50 °C.

Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und mit einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, wie z. B. Petroläther, mehrfach extrahiert. Von den vereinigten Extrakten wird nach Trocknen das Lösungsmittel abgezogen. Das im Rückstand verbleibende Rohprodukt wird gegebenenfalls durch Vakuumdestillation gereinigt.

Als Beispiele für die fluor-substituierten Oxy-diene der Formel (IV) seien genannt:

1,1,1-Trifluor-2-methoxy-5-methyl-hexa-2,4-dien,
1,1,1-Trifluor-2-äthoxy-5-methyl-hexa-2,4-dien,
1,1,1-Trifluor-2-n-propoxy-5-methyl-hexa-2,4-dien,
1,1,1-Trifluor-2-iso-propoxy-5-methyl-hexa-2,4dien und
1,1,1-Trifluor-2-(2-chlor-äthoxy)-5-methyl-hexa-2,4-dien.

Fluor-substituierte Carbonsäureester der Formel (VI), welche als Ausgangsstoffe für das unter (6) angegebene Verfahren zu verwenden sind, sind bekannt (vgl. J. Am. Chem. Soc. 69, (1947), 1819).

Als Beispiele seien Trifluoressigsäure-methylester, -äthylester, -n-propylester und -iso-propylester genannt.

3-Methyl-but-2-enyl-triphenylphosphoniumbromid (VII) ist ebenfalls bekannt (vgl. Helv. Chim. Acta 44 (1961), 998 bis 999).

Die neuen fluor-substituierten Oxyalkenyl-cyclopropan-carbonsäureester (I) zeichnen sich, wie bereits erwähnt, durch hohe insektizide und akarizide Wirksamkeit aus. Sie können gegen pflanzenschädigende Insekten und Milben in Land- und Forstwirtschaft, im Vorratsschutz und Hygienebereich sowie gegen Extoparasiten im veterinär-medizinischen Bereich eingesetzt werden.

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

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

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

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

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

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

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

Aus der Ordnung der Orthoptera z. B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schisto-*

cerca gregaria.

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

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

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

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

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

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

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

Aus der Ordnung der Lepidoptera z. B. *Pectinophora gossypiella*,
Bupalus piniarius, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*,
Hyponomeuta padella, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*,
Euproctis chrysorrhoea, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*,
Phyllocnistis citrella, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*,
Heliothis spp., *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*,
Prodenia litura, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*,
Pieris spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria*

mellonella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana.

Aus der Ordnung der Coleoptera z. B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z. B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Iasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp., Aus der Ordnung der Diptera z. B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z. B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp..

Aus der Ordnung der Arachnida z. B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans.

Aus der Ordnung der Acarina z. B. Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis,

Phyllocoptruta oleivora, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp..

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u. ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum-erzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chloräthylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Äther und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen

sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z. B. Aerosol-Treibgas, wie Halogenkohlenwasserstoffe, sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde, und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine, wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit, sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material, wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengen; als Emulgier- und /oder schaum-erzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyäthylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyäthylen-Fettalkohol-Äther, z. B. Alkylarylpolyglykol-äther, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate, sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

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

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

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

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

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 100 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

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

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

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

Beispiel A

Plutella-Test

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykoläther

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

Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (*Plutella maculipennis*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

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

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 1,3.

Beispiel B

Myzus-Test

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoläther

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

Kohlblätter (*Brassica oleracea*), die stark von der Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

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

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 17, 18.

Beispiel C

Tetranychus-Test (resistent)

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykoläther

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

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

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

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 17, 18, 3.

Beispiel D

Grenzkonzentrations-Test / Bodeninsekten

Testinsekt: Tenebrio molitor-Larven (im Boden)

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykoläther

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

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

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

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 18, 17, 3.

Beispiel ELT₁₀₀-Test für DipterenTesttiere: *Aedes aegypti*

Zahl der Testtiere: 25

Lösungsmittel: Aceton

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

2,5 ml Wirkstofflösung werden in eine Petrischale pipetiert. Auf dem Boden der Petrischale befindet sich ein Filterpapier mit einem Durchmesser von etwa 9,5 cm. Die Petrischale bleibt so lange offen stehen, bis das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist. Je nach Konzentration der Wirkstofflösung ist die Menge Wirkstoff pro m² Filterpapier verschieden hoch. Anschließend gibt man die angegebene Anzahl der Testtiere in die Petrischale und bedeckt sie mit einem Glasdeckel.

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

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 17, 18.

Beispiel FLT₁₀₀-Test für Dipteren

Testtiere: Musca domestica, resistent

Zahl der Testtiere: 25

Lösungsmittel: Aceton

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

2,5 ml Wirkstofflösung werden in eine Petrischale pipetiert. Auf dem Boden der Petrischale befindet sich ein Filterpapier mit einem Durchmesser von etwa 9,5 cm. Die Petrischale bleibt so lange offen stehen, bis das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist. Je nach Konzentration der Wirkstofflösung ist die Menge Wirkstoff pro m² Filterpapier verschieden hoch. Anschließend gibt man die angegebene Anzahl der Testtiere in die Petrischale und bedeckt sie mit einem Glasdeckel.

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

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 17, 18.

Beispiel GLD₁₀₀-Test

Testtiere: Sitophilus granarius

Zahl der Testtiere: 25

Lösungsmittel: Aceton

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

2,5 ml Wirkstofflösung werden in eine Petrischale pipettiert. Auf dem Boden der Petrischale befindet sich ein Filterpapier mit einem Durchmesser von etwa 9,5 cm. Die Petrischale bleibt so lange offen stehen, bis das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist. Je nach Konzentration der Wirkstofflösung ist die Menge Wirkstoff pro m² Filterpapier verschieden hoch. Anschließend gibt man die angegebene Anzahl der Testtiere in die Petrischale und bedeckt sie mit einem Glasdeckel.

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

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 17, 18.

Beispiel

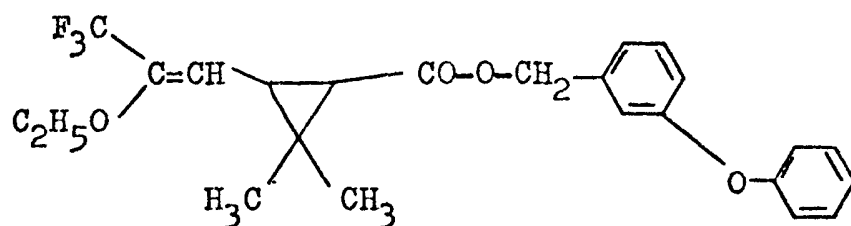
Test mit *Boophilus microplus* resistent

Lösungsmittel: 35 Gewichtsteile Äthylenglykolmonomethyläther
35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykoläther

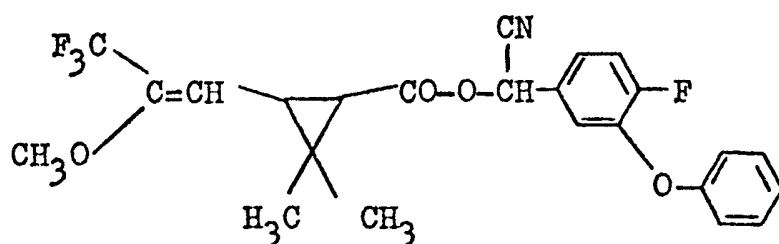
Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man drei Gewichtsteile Wirkstoff mit sieben Gewichtsteilen des oben angegebenen Lösungsmittel-Gemisches und verdünnt das so erhaltene Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

adulte *Boophilus microplus* res. werden in die zu testende Wirkstoffzubereitung 1 Minute getaucht. Nach Überführung in Plastikbecher und Aufbewahrung in einem klimatisierten Raum wird der Abtötungsgrad bestimmt.

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 1, 3, 17, 18.

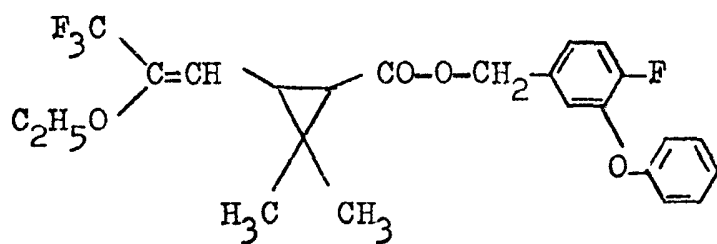
HerstellungsbeispieleBeispiel 1

5,2 g (0,026 Mol) 3-Phenoxy-benzylalkohol und 7 g (0,026 Mol) 2,2-Dimethyl-3-(3,3,3-trifluor-2-äthoxy-propen-1-yl)-cyclopropanecarbonsäurechlorid werden in 100 ml wasserfreiem Toluol gelöst und bei 20 bis 25 °C 2,5 g Pyridin, gelöst in 20 ml wasserfreiem Toluol, unter Rühren zugetropft. Anschließend wird weitere 3 Stunden bei 25 bis 35 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in 150 ml Wasser, dem 10 ml konzentrierte Salzsäure zugesetzt werden, gegossen, die organische Phase abgetrennt und nochmals mit 100 ml Wasser gewaschen. Anschließend wird die Toluolphase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Letzte Lösungsmittelreste werden durch kurzes Andestillieren bei 60 °C/1 Torr Badtemperatur entfernt. Man erhält 9,9 g (87,7 % der Theorie) 2,2-Dimethyl-3-(3,3,3-trifluor-2-äthoxy-propen-1-yl)-cyclopropanecarbonsäure-(3-phenoxy-benzyl)-ester als gelbes Öl mit dem Brechungsindex $n_D^{25} : 1,5130$.

Beispiel 2

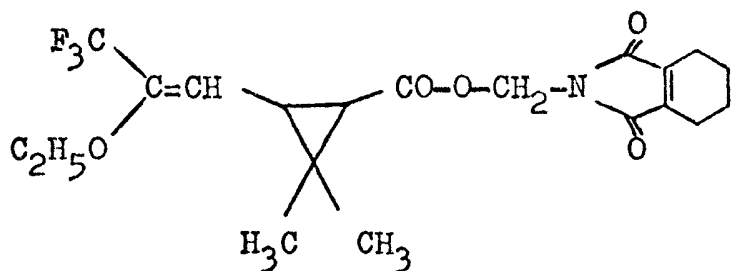
4,63 g (0,0214 Mol) 3-Phenoxy-4-fluor-benzaldehyd und 5,5 g (0,0214 Mol) 2,2-Dimethyl-3-(3,3,3-trifluor-2-methoxy-propen-1-yl)-cyclopropanecarbonsäurechlorid werden zusammen unter Rühren bei 20 bis 25 °C zu einer Mischung von 1,7 g Natriumcyanid, 2,5 ml Wasser, 100 ml n-Hexan und 0,5 g Tetrabutylammoniumbromid getropft und dann 4 Stunden bei 20 bis 25 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit 300 ml Toluol versetzt und 2mal mit je 300 ml Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Letzte Lösungsmittelreste werden durch kurzes Andestillieren bei 60 °C/1 Torr Badtemperatur entfernt. Man erhält 7,4 g (74,7 % der Theorie) 2,2-Dimethyl-3-(3,3,3-trifluor-methyl-2-methoxy-propen-1-yl)-cyclopropanecarbonsäure-(3-phenoxy-4-fluor- -cyano-benzyl)-ester als zähes Öl mit dem Brechungsindex $n_D^{22} : 1,5253$.

Analog einem der vorstehenden Beispiele 1 oder 2 können folgende Verbindungen dargestellt werden:



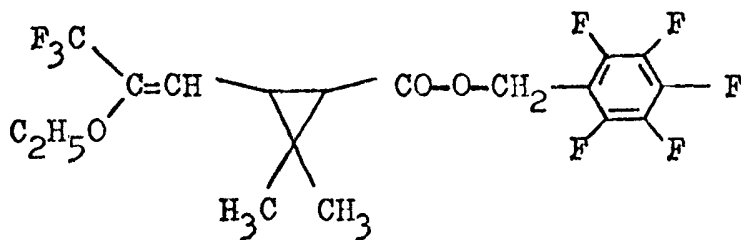
Brechungsindex:
 $n_D^{25} = 1,5085$

(3)



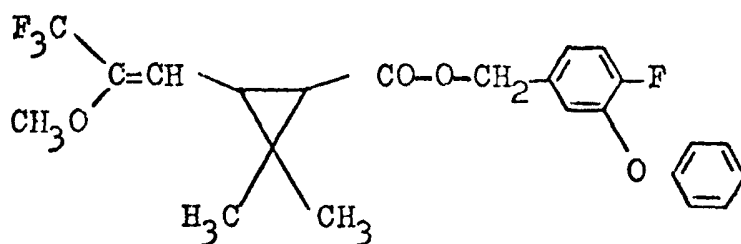
Brechungsindex:
 $n_D^{25} = 1,4840$

(4)

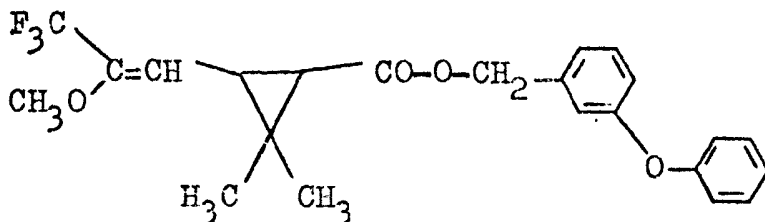


Brechungsindex:
 $n_D^{25} = 1,4439$
Siedepunkt:
140 bis 145 °C/
2 Torr

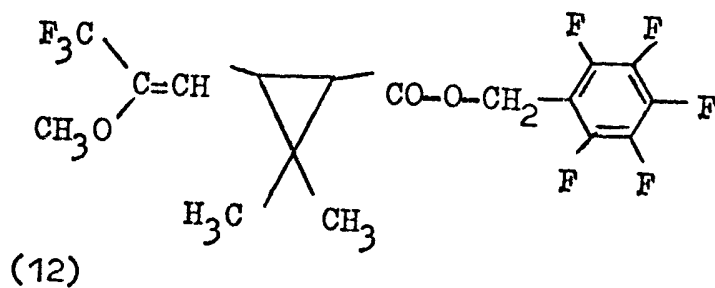
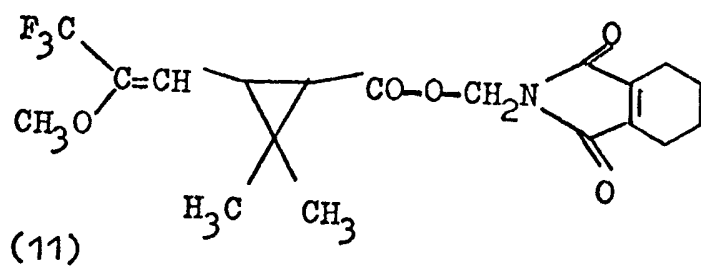
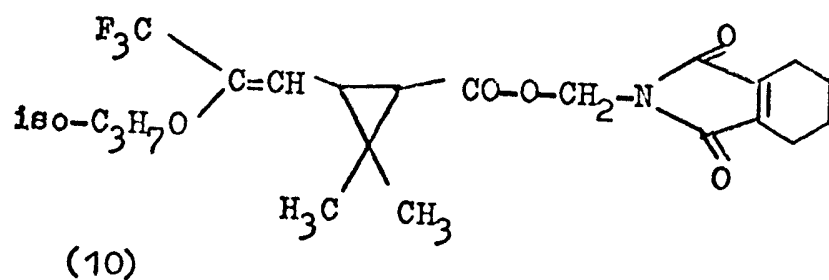
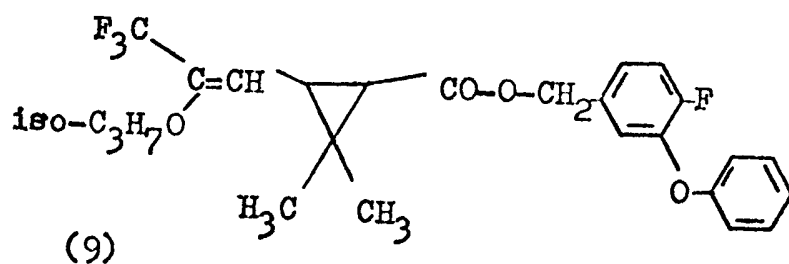
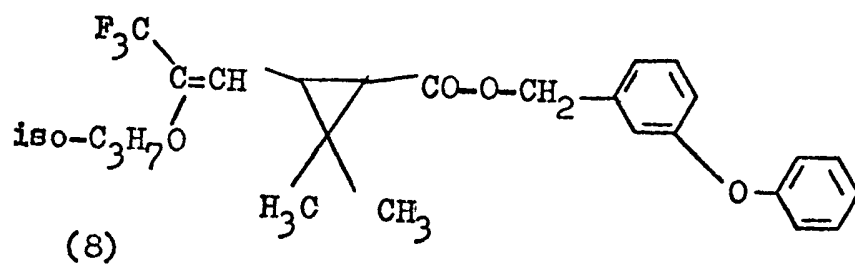
(5)



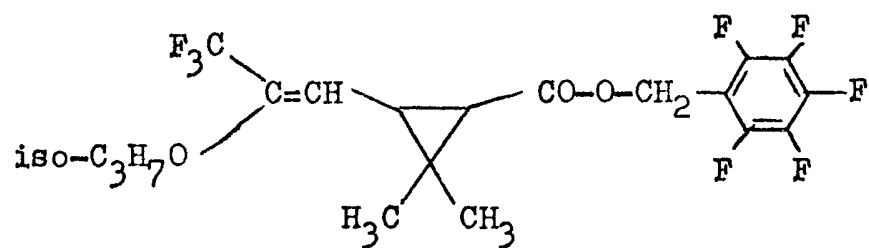
(6)



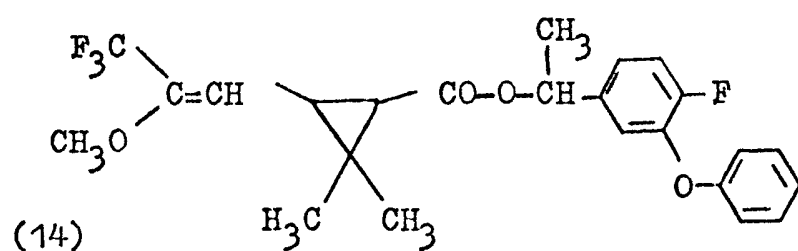
(7)



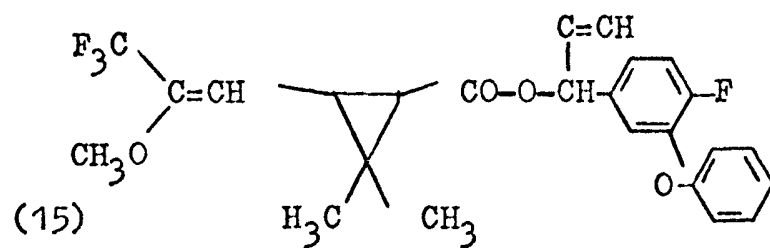
Brechungsindex:
 $n_D^{25} = 1,4450$



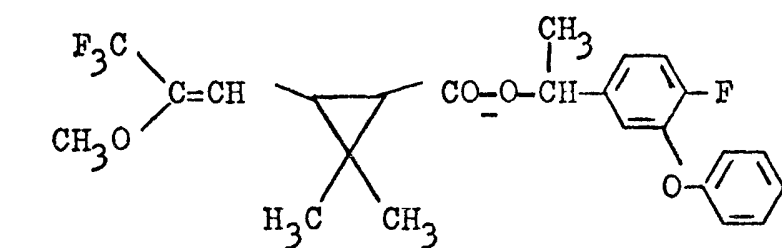
(13)



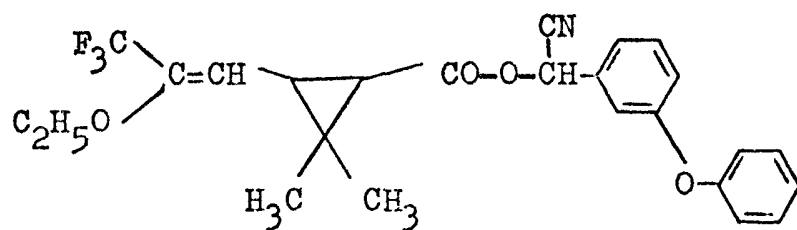
(14)



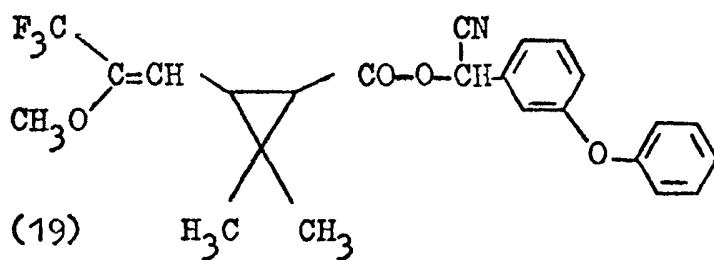
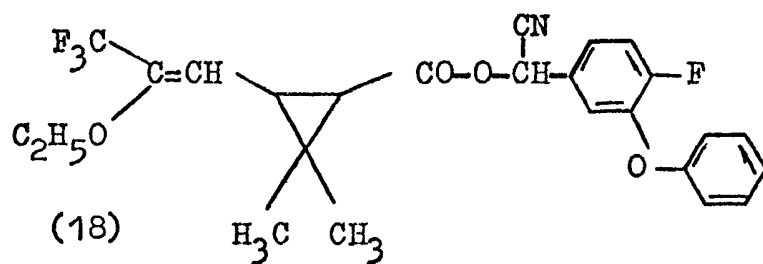
(15)



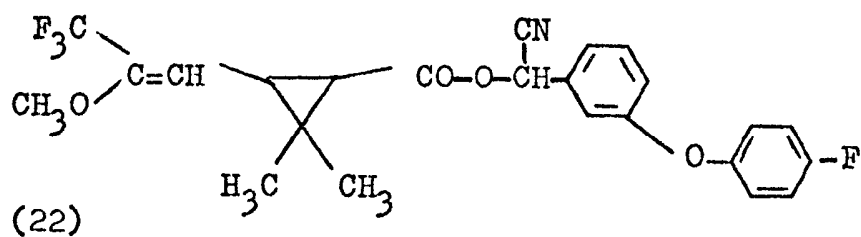
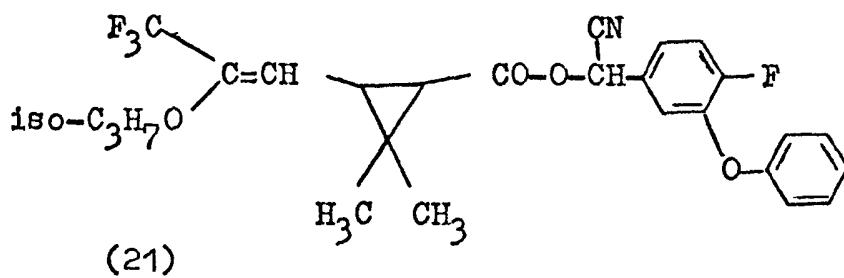
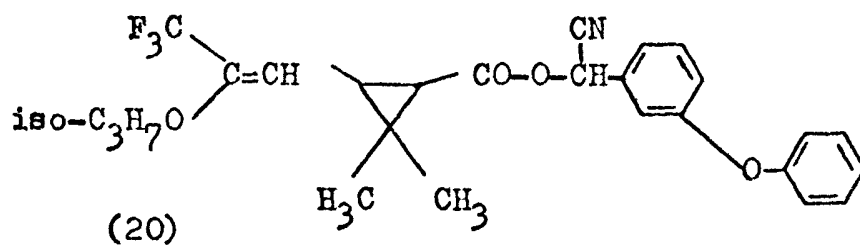
(16)

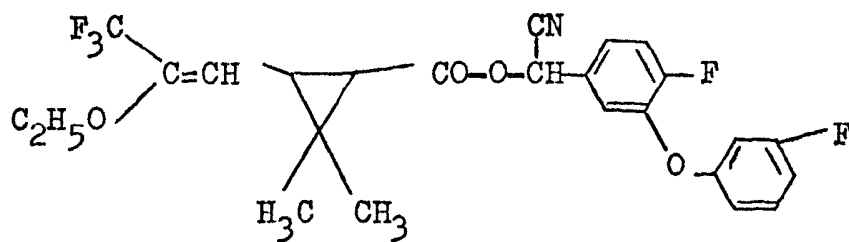


(17)

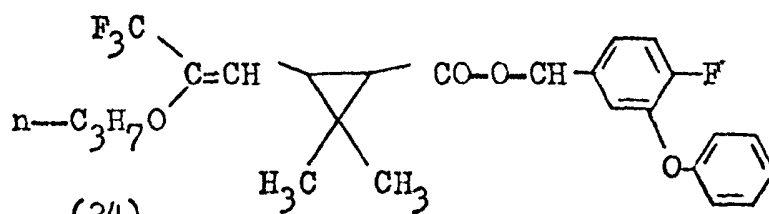


Brechungsindex:
 $n_D^{25} = 1,5230$





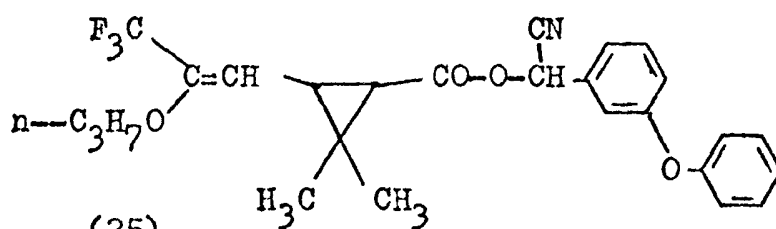
(23)



(24)

Brechungsindex:

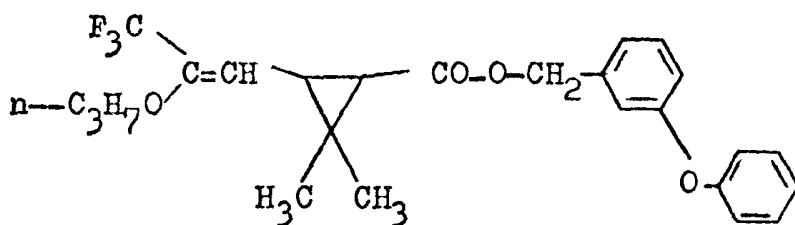
$$n_D^{25} = 1,5130$$



(25)

Brechungsindex:

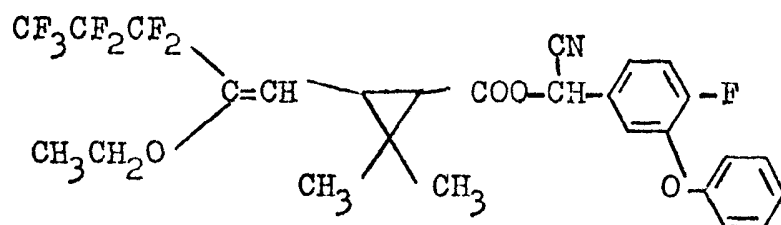
$$n_D^{25} = 1,5195$$



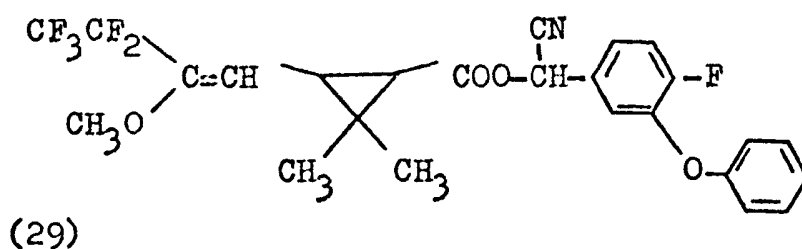
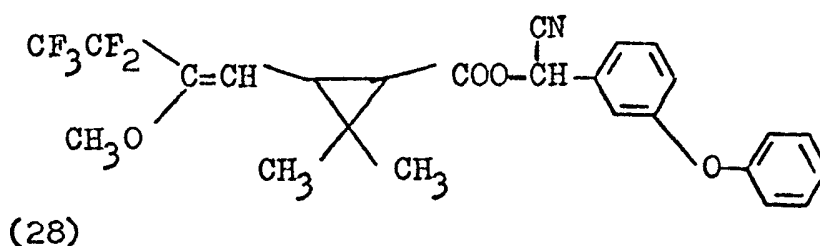
(26)

Brechungsindex:

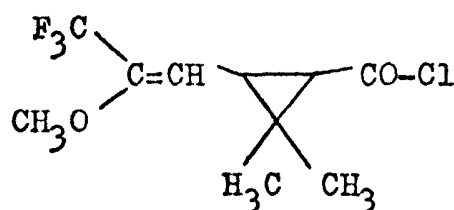
$$n_D^{25} = 1,5070$$



(27)

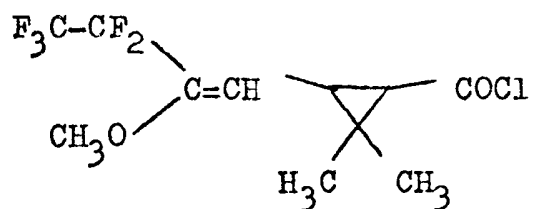


Die Ausgangsverbindungen können wie folgt hergestellt werden:

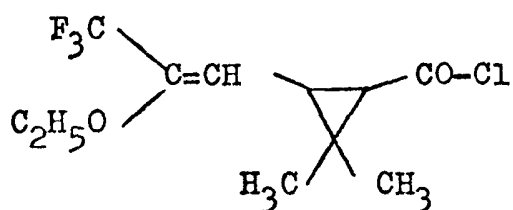


8,7 g (0,0365 Mol) 2,2-Dimethyl-3-(3,3,3-trifluor-2-methoxypropen-1-yl)-cyclopropanecarbonsäure werden in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei 60 °C langsam unter Rühren 21 g Thionylchlorid zugetropft. Anschließend wird 4 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach beendeter Reaktionszeit werden überschüssiges Thionylchlorid sowie Tetrachlorkohlenstoff im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert. Man erhält 6 g (64,2 % der Theorie) 2,2-Dimethyl-3-(3,3,3-trifluor-2-methoxypropen-1-yl)-cyclopropanecarbonsäurechlorid als leicht gelbe Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 80 °C/2 mBar.

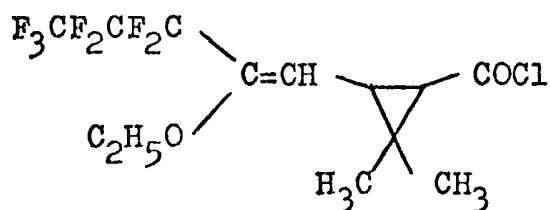
Analog erhält man:



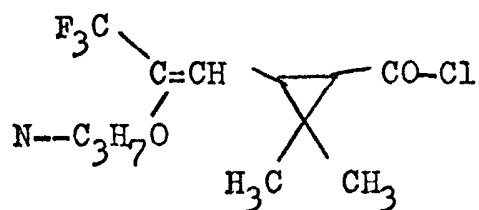
Siedepunkt:
92 bis 93 °C/2mbar



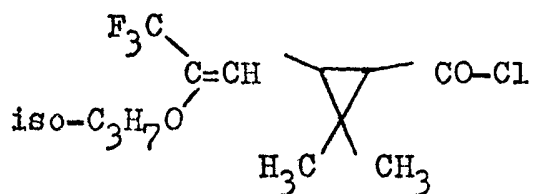
Siedepunkt:
90 bis 91 °C/2 mbar



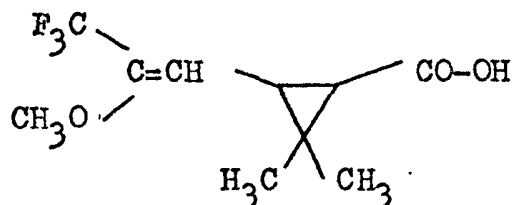
Siedepunkt:
115 °C/6 mbar



Siedepunkt:
91 °C/2 mbar

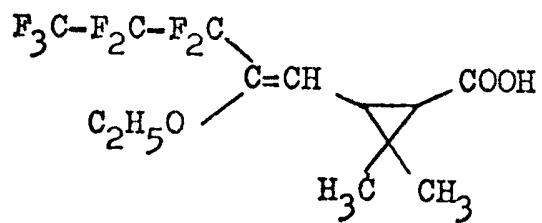
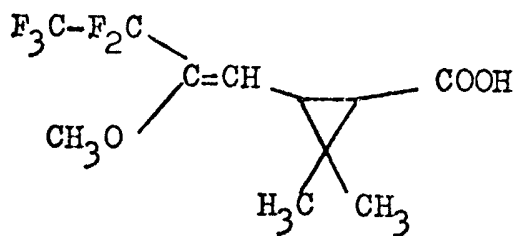
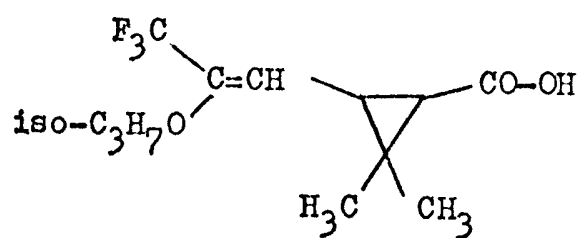
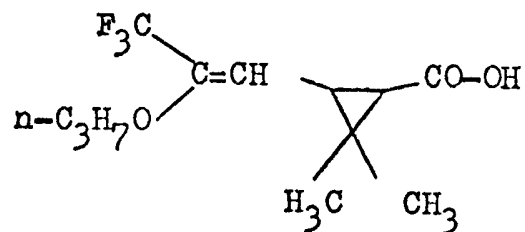
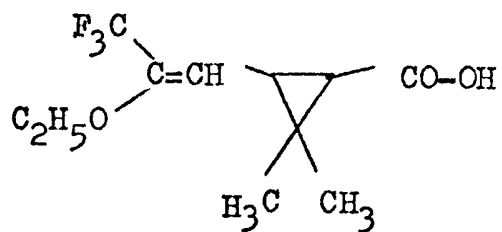


Siedepunkt:
93 bis 94 °C/2 mbar



16,6 g (0,0624 Mol) 2,2-Dimethyl-3-(3,3,3-trifluor-2-methoxy-propen-1-yl)-cyclopropanecarbonsäureäthylester werden in 100 ml Äthanol gelöst, dann mit einer Lösung von 2,9 g (0,073 Mol) Natriumhydroxid in 75 ml Wasser versetzt und 4 Stunden unter Rühren zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Äthanol im Wasserstrahlvakuum abdestilliert, der Rückstand in 300 ml Wasser aufgenommen und 1mal mit 300 ml Methylenchlorid extrahiert. Die wäßrige Phase wird abgetrennt, mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und anschließend mit 2mal 300 ml Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wird dann abgetrennt über Magnesiumsulfat, getrocknet und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Letzte Lösungsmittelreste werden durch kurzes Andestillieren bei 2 mBar/50 °C Badtemperatur entfernt. Man erhält dann 9 g (60,6 % der Theorie) 2,2-Dimethyl-3-(3,3,3-trifluor-2-methoxy-propen-1-yl)-cyclopropanecarbonsäure als gelbes zähes Öl.

Analog erhält man:



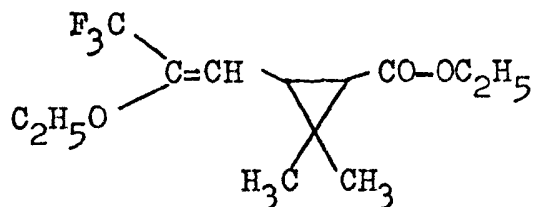
Beispiel

Eine Mischung von 36 g (0,2 Mol) 1,1,1-Trifluor-2-methoxy-5-methyl-2,4-hexadien, 1,2 g Kupferpulver und 1,5 g Kupfersulfat (wasserfrei) wird auf 110 bis 120 °C erhitzt und dann unter Rühren ebenfalls bei 110 bis 120 °C eine Mischung von 18 g (0,1 Mol) 1,1,1-Trifluor-2-methoxy-5-methyl-2,4-hexadien und 34,2 g (0,3 Mol) Diazoessigsäureäthylester, sehr langsam, innerhalb von 6 Stunden, zugetropft. Nach beendeter Stickstoffentwicklung wird die Mischung abgekühlt, mit 500 ml Methylenchlorid verdünnt und dann filtriert. Das Filtrat wird mit 500 ml Wasser ausgeschüttelt, anschließend wird die organische Phase abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und dann das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Der ölige Rückstand wird im Vakuum destilliert. Man erhält dabei zwei Fraktionen:

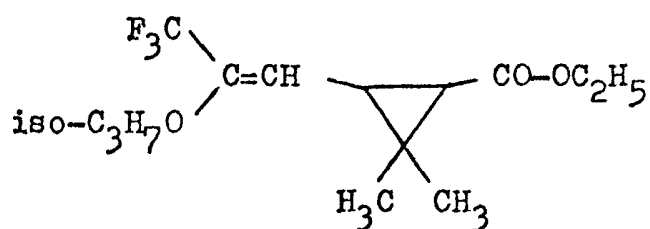
Fraktion 1: Siedepunkt 62 bis 65 °C/36 mBar
Fraktion 2: Siedepunkt 50 bis 85 °C/ 2 mBar

Fraktion 1 (16,6 g) erweist sich als nicht umgesetztes 1,1,1-Trifluor-2-methoxy-5-methyl-2,4-hexadien. Fraktion 2 wird nochmals destilliert. Man erhält 17,2 g (21,6 % der Theorie) 2,2-Dimethyl-3-(3,3,3-trifluor-2-methoxy-propen-1-yl)-cyclopropancarbonsäureäthylester (Isomerengemisch) als farblose Flüssigkeit mit dem Siedepunkt: 80 bis 82 °C/2 mBar.

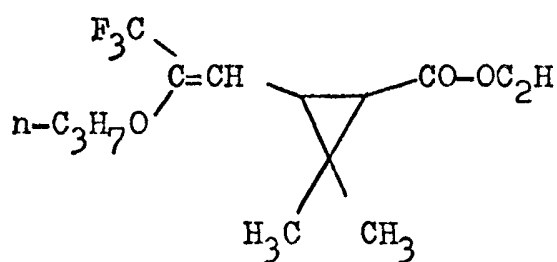
Analog erhält man:



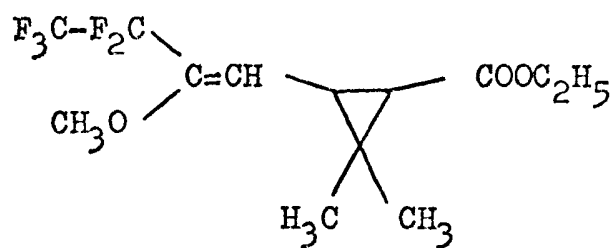
Siedepunkt:
90 bis 97 °C/2mbar



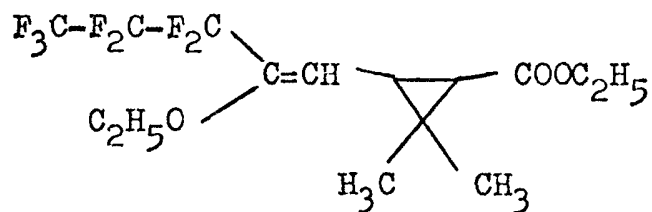
Siedepunkt:
90 bis 92 °C/1 mbar



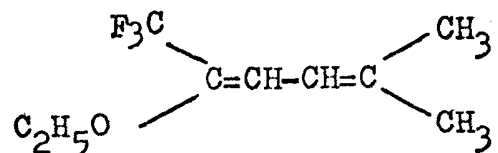
Siedepunkt:
90 bis 95 °C/2 mbar



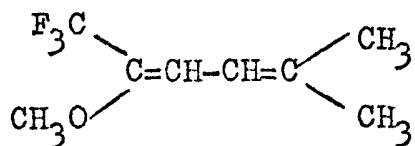
Siedepunkt:
90 bis 95 °C/2 mbar



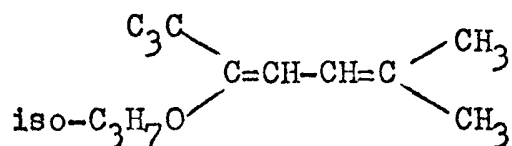
Siedepunkt:
110 bis 116 °C/
2 mbar



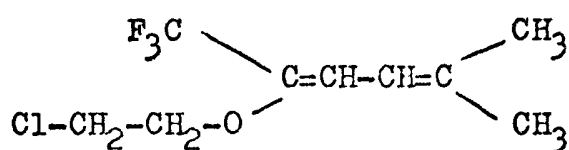
Zu einer Suspension von 82,2 g (0,2 Mol) trockenem 3,3-Dimethylallyl-triphenylphosphoniumbromid in 300 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran werden unter Stickstoff bei 0 °C und unter Rühren 96 ml einer 20%igen Lösung von n-Butyllithium in Hexan zuge tropft. Die so erhaltene tiefrote Lösung wird noch 15 Minuten bei 0 °C gerührt; dann werden bei 0 bis 10 °C 28,4 g (0,2 Mol) Trifluoressigsäureäthylester zuge tropft. Anschließend wird solange bei Raumtemperatur gerührt, bis nahezu Entfärbung eingetreten ist (ca. 12 Stunden). Das Reaktionsgemisch wird dann mit 600 ml Wasser versetzt und 5mal mit je 200 ml Petroläther extrahiert. Die Petrolätherphasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, und dann wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Der Rückstand wird mit 150 ml n-Hexan versetzt und dann filtriert. Anschließend wird vom Filtrat bei Normaldruck das Lösungsmittel abdestilliert und der ölige Rückstand dann im Vakuum destilliert. Man erhält 16,2 g (41,8 % der Theorie) 1,1,1-Trifluor-2-äthoxy-5-methyl-2,4-hexadien als leicht gelbliche Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 72 °C/36 mBar.



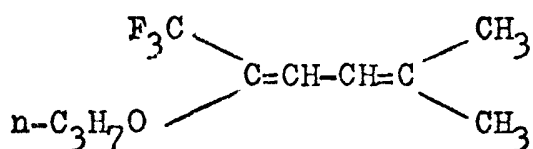
Schmelzpunkt:
62 °C/36 mbar



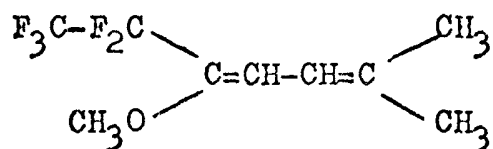
Schmelzpunkt:
83 °C/36 mbar



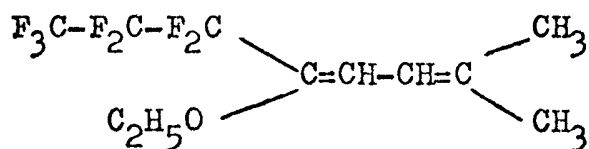
Schmelzpunkt:
62 bis 63 °C/4 mbar



Schmelzpunkt:
92 bis 93 °C/36 mbar



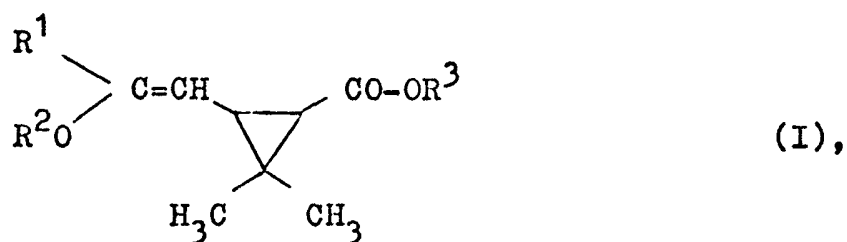
Schmelzpunkt:
73 bis 74 °C/36 mbar



Schmelzpunkt:
86 bis 87 °C/36 mbar

Erfindungsanspruch

1. Insektizide und/oder akarizide Mittel, gekennzeichnet dadurch, daß sie mindestens einen fluor-substituierten Oxyalkenyl-cyclopropan-carbonsäureester der allgemeinen Formel I



in welcher

R^1 für Alkyl steht, das durch mindestens ein Fluoratom substituiert ist,

R^2 für gegebenenfalls substituierte Reste Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Aryl steht und

R^3 für einen in der Alkoholkomponente von Pyrethroiden üblichen Rest steht;

neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln enthalten.

2. Verwendung von fluor-substituierten Oxyalkenyl-cyclopropan-carbonsäureestern der Formel (I), gekennzeichnet dadurch, daß man sie zur Bekämpfung von Insekten und/oder Spinnentieren einsetzt.

3. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten und/oder Spinnentieren, gekennzeichnet dadurch, daß man fluor-substituierte Oxyalkenyl-cyclopropan-carbonsäureester der Formel (I) auf Insekten und/oder Spinnentiere und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
4. Verfahren zur Herstellung insektizider und/oder akarizider Mittel, gekennzeichnet dadurch, daß man fluor-substituierte Oxyalkenylcyclopropan-carbonsäureester der Formel (I) mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.