



Republik  
Österreich  
Patentamt

(11) Nummer:

391 312 B

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2968/87

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> : C07C 235/28  
A01N 39/02, 37/18

(22) Anmeldetag: 10.11.1987

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 3.1990

(45) Ausgabetag: 25. 9.1990

(56) Entgegenhaltungen:

CHEMICAL ABSTRACTS, 103 (1985), 155782A  
EP-OS-225011 EP-OS-143593

(73) Patentinhaber:

THE WELLCOME FOUNDATION LIMITED  
NW1 2BP LONDON (GB).

(54) SUBSTITUIERTE ALKADIENAMIDE SOWIE DIESE ENTHALTENDE SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL

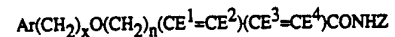
(57) Insektizide und akarizide Verbindungen I,  $\text{Ar}(\text{CH}_2)_x\text{O}(\text{CH}_2)_n(\text{CE}^1=\text{CE}^2)(\text{CE}^3=\text{CE}^4)\text{CONHZ}$ , worin Ar

Phenyl oder Naph-tyl ist, in jedem Fall unsubstituiert oder ein- oder mehrfach substituiert durch Halogen oder gegebenenfalls halogensubstituiertes Methyl; x Null oder 1 ist; n 3 bis 7 ist; Z eine Gruppe  $-\text{C}^1(\text{R}_A$

$(\text{R}_B)-\text{C}^2(\text{R}_C)(\text{R}_D)(\text{R}_E)$  ist, wobei  $\text{R}_A$  und  $\text{R}_B$  die gleich oder verschieden sein können, jeweils Wasserstoff oder Methyl sind;  $\text{R}_C$  Wasserstoff oder Methyl darstellt;  $\text{R}_D$  Methyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl oder tert. Butyl bedeutet; und  $\text{R}_E$  Wasserstoff oder Me-

thyl darstellt, und  $\text{E}^1, \text{E}^2, \text{E}^3$  und  $\text{E}^4$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls halogensubstituiertes  $\text{C}_1-4$ -Alkyl sind, mit der Maßgabe, daß zu-

mindest eines von  $\text{E}^1, \text{E}^2, \text{E}^3$  und  $\text{E}^4$  gegebenenfalls substituiertes Alkyl ist, ausgenommen die Verbindung (2E,4E)-N-Isobutyl-3-methyl-7-(3-chlorphenoxy)-dodeca-2,4-dien- amid.



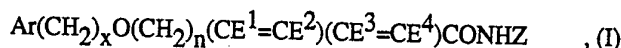
AT 391 312 B

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf pestizide Verbindungen.

Die eigene EP-A-164 187 offenbart pestizide  $\omega$ -Aryllipidamidverbindungen mit Null, einer oder zwei Alkenbindungen, die der Carbonylgruppe der Amidfunktion benachbart sind, wobei derartige Bindungen gegebenenfalls durch Halogen substituiert sind. Es ist angegeben, daß unsubstituierte Bindung bevorzugt wird. Es wurde nun gefunden, daß eine überraschend gute Wirksamkeit festgestellt wird, wenn die ungesättigte Bindung durch mindestens eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe substituiert ist.

Miyakado et al. (J. Pesticide Sci. 10, 25030, 1985) offenbaren verschiedene natürlich vorkommende und synthetische Lipidamide, wobei zwei derselben eine 3-Methylgruppe aufweisen, d. h. eine Methylgruppe an der oben angegebenen Dienbindungseinheit. Jedoch haben sie, mit Ausnahme einer Verbindung mit einem 3,4-Methyldioxy substituenten an der endständigen aromatischen Gruppe, gefunden, daß eine derartige Gruppe die insektizide Wirksamkeit nicht erhöht.

Die vorliegende Erfindung sieht Verbindungen der allgemeinen Formel



worin Ar Phenyl oder Naphthyl ist, in jedem Fall unsubstituiert oder ein- oder mehrfach substituiert durch Halogen oder gegebenenfalls halogensubstituiertes Methyl; x Null oder 1 ist; n 3 bis 7 ist; Z eine Gruppe  $-\text{C}^1(\text{R}_A)(\text{R}_B)-\text{C}^2(\text{R}_C)(\text{R}_D)(\text{R}_E)$  ist, wobei  $\text{R}_A$  und  $\text{R}_B$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils Wasserstoff oder Methyl sind;  $\text{R}_C$  Wasserstoff oder Methyl darstellt;  $\text{R}_D$  Methyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl oder tert. Butyl bedeutet; und  $\text{R}_E$  Wasserstoff oder Methyl darstellt, und  $\text{E}^1, \text{E}^2, \text{E}^3$  und  $\text{E}^4$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls halogensubstituiertes  $\text{C}_{1-4}$ -Alkyl sind, mit der Maßgabe, daß zumindest eines von  $\text{E}^1, \text{E}^2, \text{E}^3$  und  $\text{E}^4$  gegebenenfalls substituiertes Alkyl ist, ausgenommen die Verbindung (2E,4E)-N-Isobutyl-3-methyl-7-(3-chlorphenoxy)-dodeca-2,4-dienamid, vor.

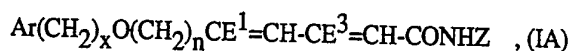
Vorzugsweise ist Ar Phenyl ein- oder mehrfach substituiert durch Halogen oder Trifluormethyl. Zweckmäßigerweise sind nicht mehr als drei, vorzugsweise nicht mehr als zwei, derartige Substituenten vorhanden. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß 3,4-Methyldioxy nicht durch die oben angegebenen möglichen Substituenten gedeckt ist.

Vorzugsweise ist Z  $\text{C}_{1-5}$ -Alkyl, am meisten bevorzugt Isobutyl, 1,2-Dimethylpropyl oder 2,2-Dimethylpropyl.

Vorzugsweise ist die Stereochemie der oder jeder mit dem Carbonyl konjugierten Doppelbindung trans. Stereochemisch reine Verbindungen (I) werden bevorzugt. Obwohl die Anwesenheit von Z-Isomeren aus ökonomischen Gründen toleriert werden kann, wird der Gehalt derartiger Isomeren so niedrig wie möglich gehalten, beispielsweise 33, 25, 10 oder 5 % nicht übersteigend.

Geeigneterweise ist zumindest eines von  $\text{E}^1, \text{E}^2, \text{E}^3$  und  $\text{E}^4$  Wasserstoff und ein anderes Methyl, Fluormethyl oder Trifluormethyl. Vorzugsweise sind  $\text{E}^1, \text{E}^2$  und  $\text{E}^4$  Wasserstoff und  $\text{E}^3$  ist Methyl, Fluormethyl oder Trifluormethyl, insbesondere aber Methyl. N-Isobutyl-11-(3,5-bistrifluormethylbenzyloxy)-3-methylundeca-2,4-dienamid, N-Isobutyl-12-(2-naphthyloxy)-3-methyldodecy-2,4-dienamid, N-Isobutyl-11-(2,4-dichlorbenzyloxy)-3-methyl-undeca-2,4-dienamid und N-Isobutyl-12-(3,5-bistrifluormethylphenoxy)-3-methyldodeca-2,4-dienamid (in jedem Fall 2E,4E) sind besonders bevorzugte Verbindungen.

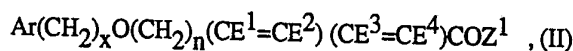
So kann eine besonders bevorzugte Klasse von Verbindungen durch die allgemeine Formel



worin Ar Phenyl gegebenenfalls substituiert durch 3,5-Bistrifluormethyl oder 2,4-Dichlor oder 2,3,4,5,6-Pentafluor bedeutet oder Ar 1-Naphthyl oder 2-Naphthyl darstellt; x Null oder 1 ist;  $\text{E}^1$  und  $\text{E}^3$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl, aber nicht beide Wasserstoff darstellen; Z Isobutyl, 1,2-Dimethyl, 2,2-Dimethylpropyl oder 1,1,2-Trimethylpropyl bedeuten; und die beiden Doppelbindungen beide E (d. h. trans) sind, obwohl die Anwesenheit von etwas Z-Material aus Gründen der Herstellungsökonomie toleriert werden kann, dargestellt werden.

Vorzugsweise ist  $\text{E}^1$  in Formel (IA) Wasserstoff.

Verbindungen der Formel (I) können dadurch hergestellt werden, daß man die entsprechende Säure oder das Säurederivat amidiert, d. h. durch Umsetzung einer Verbindung der allgemeinen Formel



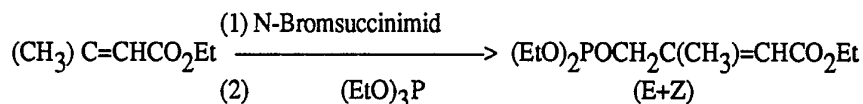
worin  $\text{Z}^1$  Hydroxy, Halogen, ein Phosphorimidatester  $(-\text{P}(->\text{O})(\text{OAr})\text{NH.Aryl})$  oder Alkoxy ist und die übrigen Substituenten die obige Bedeutung haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel

HNHZ , (III)

worin Z die obige Bedeutung hat, umsetzt.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren wird gewöhnlich bei 0°C bis Raumtemperatur (d. h. etwa 0 bis 25°C oder 0 bis 20°C) in einem aprotischen Lösungsmittel, wie Äther, Dichlormethan oder Benzol, gegebenenfalls in Anwesenheit eines tert.Amins, wie Triäthylamin, aber in Abwesenheit von Wasser, durchgeführt. Wenn die Verbindung der Formel (II) ein Säurehalogenid, beispielsweise das Säurechlorid, ist, kann es aus der entsprechenden Säure durch Umsetzen mit einem geeigneten Reagens, wie Oxalylchlorid oder Thionylchlorid, gebildet werden. Wenn Z<sup>1</sup> eine Phosphorimidatgruppe ist, wird diese Zweckmäßigerweise aus (PhO)PC ->O)NHPPhCl gebildet. Die Säure oder die saure Funktion in der Verbindung der Formel (II) kann durch Hydrolyse eines Esters hergestellt werden, wobei der Ester durch eine herkömmliche Wittig- oder Wadsworth-Emmons-Reaktion, beispielsweise unter Verwendung eines Aldehyds und von Äthoxycarbonylmethyltriphenylphosphoran oder eines Anions von Triäthylphosphonocrotonat, hergestellt werden. Diese letztere Reaktion kann zu einer Isomerenmischung führen, beispielsweise einer Mischung von (Z)- und (E)-substituierten Dienoaten; eine solche Mischung kann wie oben umgesetzt werden und die erhaltene Mischung von Amidinen durch Chromatographie oder andere zweckmäßige Methoden getrennt werden. Das Reagens vom Wittig-Typ kann beispielsweise auf folgende Weise oder nach einer Modifikation hievon hergestellt werden:

20

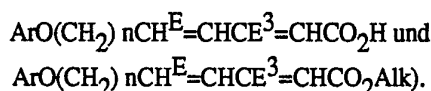


- 25 Aldehyde können, wenn gewünscht, auf eine der folgenden Weisen hergestellt werden, die besonders auf Naphthoxyverbindungen anwendbar sind:

- (A) ArOH + HO(CH<sub>2</sub>)<sub>n+1</sub>OTHP —————> ArO(CH<sub>2</sub>)<sub>n+1</sub>OTHP  
 (B) ArOH + Br(CH<sub>2</sub>)<sub>n+1</sub>OTHP —————> ArO(CH<sub>2</sub>)<sub>n+1</sub>OTHP  
 30 (C) ArO(CH<sub>2</sub>)<sub>n+1</sub>OTHP —————> ArO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>OH  
 (D) ArONa + Br(CH<sub>2</sub>)<sub>n+1</sub>OH —————> ArO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>OH  
 (E) ArO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>OH —————> ArO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CHO  
 (THP - Tetrahydropyran-2-yl)

- 35 In obiger Methode stellen (A) die Reaktion in Anwesenheit von N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC), (B) die Reaktion unter Phasentransferbedingungen, beispielsweise unter Verwendung von 50 %igem wässrigem Natriumhydroxid und Tetrabutylammoniumbromid bei 90°C, (C) die Ansäuerung unter Bildung eines Alkohols, (D) die Umsetzung beispielsweise von Natriumnaphthoxid mit dem Bromalkohol in am Rückfluß befindlichem Benzol und Dimethylformamid und (E) die Oxidation zum Aldehyd beispielsweise unter Verwendung von Pyridiniumchlorchromat dar. Ausgangsverbindungen der Formel (II) sind beispielsweise

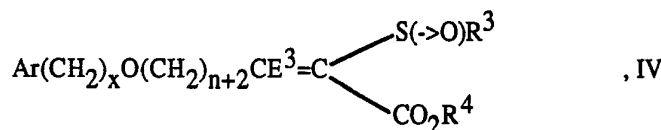
40



- 45 Wenn Z<sup>1</sup> Alkoxy ist, wird die Verbindung der Formel (II) mit einem Komplex der Verbindung der Formel (III) und Trialkyl (vorzugsweise Trimethyl)aluminium in einem aprotischen Lösungsmittel, wie Benzol oder Toluol, am Rückfluß behandelt.

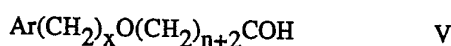
Andererseits kann der oben genannte Ester durch Umlagerung und Eliminierung an einer Verbindung der allgemeinen Formel

50

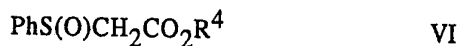


- 55 worin R<sup>3</sup> eine geeignete Gruppe, wie Phenyl, ist und R<sup>4</sup> C<sub>1-4</sub>-Alkyl, z. B. Methyl oder Äthyl, bedeutet, erhalten werden.

Die Verbindung der Formel (IV) kann durch Umsetzung einer Verbindung der allgemeinen Formel



5 mit einer Verbindung der allgemeinen Formel



erhalten werden.

10 Verbindungen der Formel (I) können zum Bekämpfen von Gliederfüßerschädlingen, wie Insekten und Milben, verwendet werden. Es wurde gefunden, daß die akarizide Wirksamkeit erhöht ist, wenn Z einen Alkylsubstituenten in  $\alpha$ -Stellung zum Stickstoff aufweist, beispielsweise wenn Dimethylpropyl ist.

Die Verbindungen der Formel (I) können für derartige Zwecke durch Anwendung der Verbindungen selbst oder in verdünnter Form in bekannter Weise als Bad, Sprühmittel, Lack, Schaum, Staub, Pulver, wässrige  
15 Suspension, Paste, Gel, Shampoo, Schmiermittel, brennbarer Feststoff, Dampfemanator (z. B. Spirale, Matte oder dgl.), Granulat, Aerosol, Ölsuspensionen, Öllösungen, Druckpackung, imprägniertes Erzeugnis (wie ein Kunststoffohraufhänger oder -halsband oder ein Streifen zum Behandeln der Luft in einem geschlossenen Raum) oder Aufgießformulierung verwendet werden. Badkonzentrate werden nicht als solche angewandt, sondern mit Wasser verdünnt und die Tiere in ein Tauchbad eingetaucht, das die Badflüssigkeit enthält. Sprühmittel können  
20 von Hand aus oder mittels einer Sprühbahn oder eines Sprühbogens aufgebracht werden. Das Tier, die Pflanze oder die Oberfläche können mit dem Sprühmittel durch Anwendung mit hohem Volumen gesättigt oder mit dem Sprühmittel durch Aufbringung mit leichtem oder ultraniedrigem Volumen oberflächlich überzogen werden. Wässrige Suspensionen können auf das Tier auf die gleiche Weise wie Sprühmittel oder Bäder aufgebracht werden. Stäube können über die Tiere mittels eines Pulverapplikators verteilt oder perforierten Säcken, die auf  
25 Bäume gehängt werden, oder Reibstangen einverleibt werden. Pasten, Shampoos und Schmiermittel können von Hand aus aufgebracht oder über die Oberfläche eines inerten Materials verteilt werden, gegen welche die Tiere reiben und das Material auf ihre Haut übertragen. Aufgießformulierungen werden als eine Einheit von Flüssigkeit mit geringem Volumen auf den Rücken der Tiere so abgegeben, daß die ganze Flüssigkeit oder ein Großteil derselben auf den Tieren verbleibt.

30 Die Verbindungen der Formel (I) können entweder als Formulierungen, die zur Anwendung auf die Tiere bereit sind, oder als Formulierungen, die vor der Anwendung verdünnt werden müssen, formuliert werden, doch weisen beide Formulierungsarten eine Verbindung der Formel (I) in inniger Mischung mit einem oder mehreren Trägern oder Verdünnungsmitteln auf. Die Träger können flüssig, fest oder gasförmig sein oder sie können Mischungen solcher Substanzen umfassen, und die Verbindung der Formel (I) kann in einer Konzentration von 0,025 bis  
35 99 % Masse/Vol. in Abhängigkeit davon, ob die Formulierung weiter verdünnt werden muß, vorhanden sein.

Stäube, Pulver und Granülen weisen die Verbindung der Formel (I) in inniger Mischung mit einem pulverförmigen festen inerten Träger, beispielsweise geeigneten Tonen, Kaolin, Talk, Glimmer, Kreide, Gips, pflanzlichen Trägern, Stärke und Diatomeenerde, auf.

40 Sprühmittel der Verbindung der Formel (I) können eine Lösung in einem organischen Lösungsmittel (beispielsweise den oben angegebenen) oder eine Emulsion in Wasser (Badwäsche oder Sprühwäsche), wie sie auf diesem Gebiet aus einem emulgierbaren Konzentrat (sonst als ein mit Wasser mischbares Öl bekannt), ein netzbares Pulver oder eine Formulierung mit regulierter Freisetzung, wie eine mikroeingekapselte Formulierung, umfassen. Das Konzentrat umfaßt vorzugsweise eine Mischung des aktiven Bestandteiles mit oder ohne  
45 organisches Lösungsmittel und ein oder mehrere Emulgiermittel. Lösungsmittel können innerhalb weiter Grenzen vorhanden sein, aber vorzugsweise in einem Anteil von 0 bis 90 % Masse/Volumen der Zusammensetzung, und können ausgewählt werden aus Kerosin, Ketonen, Alkoholen, Xylol, aromatischem Naphtha und anderen Lösungsmitteln, die in der Formulierungstechnik bekannt sind. Die Konzentration der Emulgiermittel kann innerhalb weiter Grenzen variiert werden, liegt aber vorzugsweise im Bereich von 5 bis  
50 25 % Masse/Volumen und die Emulgiermittel sind zweckmäßigerweise nichtionische oberflächenaktive Mittel einschließlich Polyoxyalkylenester von Alkylphenolen und Polyoxyäthylenderivaten von Hexitanhydriden und anionische oberflächenaktive Mittel, einschließlich Na-Laurylsulfat, Fettalkoholäthersulfate, Na- und Ca-Salze von Alkylarylsulfonaten und Alkylsulfosuccinaten.

Netzbare Pulver umfassen einen inerten festen Träger, ein oder mehrere oberflächenaktive Mittel und gegebenenfalls Stabilisatoren und/oder Antioxidantien.

55 Emulgierbare Konzentrate umfassen Emulgiermittel und oft ein organisches Lösungsmittel, wie Kerosin, Ketone, Alkohole, Xylole, aromatisches Naphtha, und andere auf dem Gebiet bekannte Lösungsmittel.

Netzbare Pulver und emulgierbare Konzentrate enthalten gewöhnlich 5 bis 95 %-Masse des aktiven Bestandteiles und werden vor der Verwendung beispielsweise mit Wasser verdünnt. Mikroeingekapselte  
60 Formulierungen können durch jede bekannte Methode hergestellt werden einschließlich Koazervation oder Grenzflächenpolymerisation.

Lacke umfassen eine Lösung des aktiven Bestandteiles in einem organischen Lösungsmittel zusammen mit

einem Harz und gegebenenfalls einem Weichmacher.

Badwäschen können nicht nur aus emulgierbaren Konzentraten hergestellt werden, sondern auch aus netzbaren Pulvern, Bädern auf Seifenbasis und wässrigen Suspensionen, die eine Verbindung der Formel (I) in inniger Mischung mit einem Dispergiermittel und einem oder mehreren oberflächenaktiven Mitteln umfassen.

5 Wässrige Suspensionen einer Verbindung der Formel (I) können eine Suspension in Wasser zusammen mit Suspendier-, Stabilisier- oder anderen Mitteln umfassen. Wässrige Lösungen können auch aus Säureadditionssalzen einer Verbindung der Formel (I) gebildet werden. Die Suspensionen oder Lösungen können an sich oder in verdünnter Form auf bekannte Weise angewandt werden. Elektrostatische Sprühtechniken können mit geeigneten Formulierungen angewandt werden.

10 Schmiermittel (oder Salben) können aus Pflanzenölen, synthetischen Estern oder Fettsäuren oder Wollfett zusammen mit einer inerten Base, wie Weichparaffin, hergestellt werden. Eine Verbindung der Formel (I) wird vorzugsweise gleichförmig durch die Mischung in Lösung oder Suspension verteilt. Schmiermittel können auch aus emulgierbaren Konzentraten durch Verdünnen derselben mit einer Salbengrundlage hergestellt werden.

15 Pasten und Shampoos sind auch halbfeste Zubereitungen, in denen eine Verbindung der Formel (I) als gleichförmige Dispersion in einer geeigneten Base, wie weichem oder flüssigem Paraffin vorhanden sein kann, oder sind auf nicht-fettiger Basis mit Glycerin, Schleim oder einer geeigneten Seife hergestellt. Da Schmiermittel, Shampoos und Pasten gewöhnlich ohne weitere Verdünnung angewandt werden, sollen sie den geeigneten Prozentsatz der Verbindung der Formel (I), der für die Behandlung erforderlich ist, enthalten.

20 Aerosolsprühmittel können als einfache Lösung des aktiven Bestandteiles im Aerosoltreibmittel und Colösungsmittel, wie halogenierten Alkanen, bzw. den oben angegebenen Lösungsmitteln hergestellt werden. Aufgießformulierungen können als Lösung oder Suspension einer Verbindung der Formel (I) in einem flüssigen Medium, das auch ein viskoses Öl enthält, um das Ausbreiten der Formulierung auf der Oberfläche der Tiere minimal zu halten, hergestellt werden. Ein Vogel- oder Säugerwirt kann ebenfalls gegen Befall von Milbenparasiten geschützt werden, indem er ein geeignet geformtes Kunststoffzeugnis, das mit einer Verbindung der Formel (I) imprägniert ist, trägt. Derartige Erzeugnisse sind imprägnierte Halsbänder, Aufhänger, Bänder, Folien und Streifen, die in geeigneter Weise an den geeigneten Körperteilen befestigt werden.

25 Die Konzentration der Verbindung der Formel (I), die auf eine bestimmte Stelle aufgebracht werden soll (beispielsweise das Tier, Getreide, Früchte, Erde, Gebäude etc.) variiert entsprechend der gewählten Verbindung, dem Intervall zwischen den Behandlungen, der Art der Formulierung und dem wahrscheinlichen Befall, doch sollen im allgemeinen 0,001 bis 20 % Masse/Vol., vorzugsweise 0,01 bis 10 % Masse/Vol., in der aufgetragenen Formulierung vorhanden sein. Der Anteil an Verbindung, der auf einem Tier abgelagert wird, variiert je nach Aufbringungsmethode, Größe des Tiers, Konzentration der Verbindung in der angewandten Formulierung, Faktor, um den die Formulierung verdünnt wird, und Art der Formulierung, beträgt aber im allgemeinen 0,0001 bis 0,5 %, ausgenommen unverdünnte Formulierungen, wie Aufgießformulierungen, die im allgemeinen in einer Konzentration von 0,1 bis 20 %, vorzugsweise 0,1 bis 10 %, abgelagert werden. Zur Behandlung der Volksgesundheit kann eine abgelagerte Konzentration von bis zu etwa 5 % benötigt werden. Das Konzentrat kann bis zu 90 % aktiven Bestandteil enthalten.

30 Stäube, Schmiermittel, Pasten und Aerosolformulierungen werden gewöhnlich aufs Geratewohl angewandt, wie oben beschrieben, und Konzentrationen von 0,001 bis 20 % Masse/Vol. einer Verbindung der Formel (I) können in der angewandten Formulierung verwendet werden.

40 Köderformulierungen beispielsweise für Schaben enthalten geeignete Lockmittel und/oder Futtermittel. Die Verbindungen der Erfindung können spezifisch zur Verwendung an Getreide oder an den exponierten Flächen von Gebäuden oder zum Raumsprühen formuliert werden.

45 Die Verbindungen können in einem Tierfutter verabreicht werden, um Insektenlarven zu bekämpfen, die den Tierkot befallen. Jede geeignete Formulierung, einschließlich mikroeingekapseltes Material, kann verwendet werden. Der Anteil der Verbindung, der verabreicht wird, variiert entsprechend der Art und Größe des Tieres und wird so gewählt, um eine geeignete Konzentration der Verbindungen im Tierkot vorzusehen. Typischerweise werden täglich 0,001 bis 100 mg/kg Körpermasse, vorzugsweise 0,1 bis 10 mg/kg, verabreicht, um Konzentrationen von 0,001 bis 1 %, vorzugsweise 0,01 bis 0,1 %, Verbindung im Kot zu ergeben. Die Verbindung wird gewöhnlich als Konzentrat oder Vormischung zum Mischen mit einem Futtermittelzusatz, einem Futterkonzentrat, Streu oder dgl. formuliert. Andererseits kann die Verbindung der Trinkwasserversorgung zugesetzt werden. Geeignete Tiere sind Rinder, Schweine, Pferde, Schafe, Ziegen und Geflügel.

50 Insektenschädlinge sind Mitglieder der Ordnungen Coleoptera (z. B. Anobium, Tribolium, Sitophilus, Diabrotica, Anthonomus, Hylotrupes oder Anthrenus spp.), Lepidoptera (z. B. Ephestia, Plutella, Chilo, Heliothis, Spodoptera, Tinea oder Tineola spp.), Diptera (z. B. Anopheles, Simulium, Musca, Aedes, Culex, Glossina, Stomoxys, Haematobia, Tabanus, Hydrotaea, Lucilia, Chrysomia, Callitroga, Dermatobia, Hypoderma, Liriomyza und Melophagus spp.), Phthiraptera (Malophaga, z. B. Damalina spp. und Anoplura, z. B. Linognathus und Haematopinus spp.), Hemiptera (z. B. Triatoma, Rhodnius, Aphis, Bemisia, Aleurodes, Nilopavata, Nephrotetix oder Cimex spp.), Orthoptera (z. B. Schistocerca oder Acheta spp.), Dictyoptera 60 (z. B. Blattella, Periplaneta oder Blatta spp.), Hymenoptera (z. B. Solenopsis oder Monomorium spp.), Isoptera (z. B. Reticulitermes spp.), Siphonaptera (z. B. Ctenocephalides oder Pulex spp.), Thysanura (z. B. Lepisama spp.), Dermaptera (z. B. Forficula spp.) und Psocoptera (z. B. Peripsocus spp.). Milbenschädlinge sind Zecken,

z. B. Mitglieder der Gattung Boophilus, Rhipicephalus, Amblyomma, Hyalomma, Ixodes, Haemaphysalis, Dermocentor und Anocentor, und Milben und Krätzmilben, wie Tetranychus, Psoroptes, Psorergates, Chorioptes, Demodex, Dermatophagoides, Acarus, Tyrophagus und Glycyphagus spp.

Die Verbindungen zeigen tödende und/oder betäubende Wirksamkeit gegen ausgewachsene und/oder larvale Gliederfüßerschädlinge.

Verbindungen der Erfindung können mit einem oder mehreren anderen aktiven Bestandteilen (beispielsweise Pyrethroiden, Carbamaten und Organophosphaten) und/oder mit Lockmitteln und dgl. kombiniert werden. Weiterhin wurde gefunden, daß die Wirksamkeit der Verbindungen der Erfindung durch Zusatz eines Synergisten oder Verstärkers, beispielsweise einen aus der Klasse der Oxidaseinhibitoren von Synergisten, wie Piperonylbutoxid oder NIA 16388, erhöht werden kann. Wenn ein Oxidaseinhibitorsynergist in einer Formulierung der Erfindung vorhanden ist, beträgt das Verhältnis von Synergist zur Verbindung der Formel (I) 25 : 1 bis 1 : 25, z. B. etwa 10 : 1.

Stabilisatoren zum Verhindern des chemischen Abbaus, der mit den Verbindungen der Erfindung auftreten kann, sind beispielsweise Antioxidantien (wie Tocopherole, Butylhydroxyanisol und Butylhydroxytoluol) und Fangmittel (wie Epichlorhydrin).

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne daß diese hierauf beschränkt sein soll.

Herstellung einer Ausgangsverbindung: Triäthyl-4-phosphono-3-methylcrotonat.

Eine Mischung von 12,8 g (100 mMol) Äthyl-3,3-dimethylacrylat, 11,8 g (66 mMol) N-Bromsuccinimid, 50 ml trockenes Benzol und 20 mg Benzoylperoxid wurde 1/2 h am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen, Filtrieren, Konzentrieren und Destillieren wurde Äthyl-4-brom-3-methyl-crotonat erhalten. 33,8 mMol des letzteren wurden tropfenweise zu 47,17 mMol Triäthylphosphit bei 100°C zugesetzt. Die Mischung wurde auf 150°C erwärmt und der Rückstand durch Destillation gereinigt, wobei Triäthyl-4-phosphono-3-methyl-crotonat (Kp. 120°C/66,5 Pa) als cis/trans-Mischung erhalten wurde.

Beispiel 1: N-Isobutyl-11-(3,5-bistrifluormethylbenzyloxy)-3-methylundeca-2,4-dienamid

4,7 g (13,27 mMol) 7-(3,5-Bistrifluormethylbenzyloxy)-heptan-1-al (hergestellt nach den in EP-A-164 187 beschriebenen Verfahren) wurden mit 13,27 mMol des von Triäthyl-4-phosphono-3-methylcrotonat stammenden Anions und 13,27 mMol Lithiumdiisopropylamid in trockenem Tetrahydrofuran in Abwesenheit von Feuchtigkeit bei -40°C bis Raumtemperatur umgesetzt. Nach Standardaufarbeiten und Reinigung durch Säulenchromatographie (Kieselerde/85 : 15 Hexan/Äther) wurde Äthyl-11-(3,5-bistrifluormethylbenzyloxy)-3-methyl-undeca-2,4-dienoat erhalten.

10,2 mMol des obigen Esters wurden durch 41,2 mMol Kaliumhydroxid in wässrigem Äthanol bei Raumtemperatur 24 h lang hydrolysiert. Nach Standardaufarbeiten wurde der Rückstand mit Hexan zerrieben, wobei (2E,4E)-11-(3,5-Bistrifluormethylbenzyloxy)-3-methylundeca-2,4-dien-carbonsäure erhalten wurde.

0,5 mMol der obigen Säure wurden nacheinander mit 0,5 mMol Triäthylamin und 0,5 mMol Phenyl-N-phenylphosphoramidchloridat in Dichlormethan in Abwesenheit von Feuchtigkeit behandelt. Nach 30 min wurden nacheinander 0,5 mMol Triäthylamin und 0,5 mMol Isobutylamin zugesetzt und nach 16 h bei Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung auf Standardweise aufgearbeitet. Das Rohmaterial wurde Flashsäulenchromatographie (Kieselerde/80 : 20 Äther/Hexan) gereinigt, wobei (2E,4E)-N-Isobutyl-11-(3,5-bistrifluormethylbenzyloxy)-3-methylundeca-2,4-dienamid als blaßgelbes Öl erhalten wurde. GLC: 3 % OV210 bei 250°C, Retentionszeit 2,9 min; TLC: R<sub>f</sub> (Kieselerde-Äther) 0,58; NMR: 7,61 ppm (3H), s, aromatisch; 5,81 (3H), 4, H5, NH; 5,49, (1H), s, H2; 4,42 (2H), s, benzylisches CH<sub>2</sub>; 3,44, (2H), t, H11; 2,20, (3H), s (bd), Me; 2,22, (3H), m, H6, Bu<sup>i</sup>; 1,37, (8H), m, H7, 8, 9, 10; 3,20, (2H), d von d; 0,94, (6H), d, Bu<sup>i</sup>.

Die folgenden Verbindungen, wenn nichts anderes angegeben alle (2E,4E), wurden auf ähnliche Weise hergestellt.

Beispiel 2: N-2,2-Dimethylpropyl-11-(3,5-bistrifluormethylbenzyl-oxy)-3-methylundeca-2,4-dienamid  
TLC: R<sub>f</sub> (Kieselerde-Äther) 0,52.

Beispiel 3: N-1-Methylpropyl-11-(3,5-bistrifluormethylbenzyloxy)-3-methylundeca-2,4-dienamid  
TLC: R<sub>f</sub> (Kieselerde-Äther) 0,43.

Beispiel 4: N-1,2-Dimethylpropyl-11-(3,5-bistrifluormethylbenzyl-oxy)-3-methylundeca-2,4-dienamid

4,2 mMol Trimethylaluminium in trockenem Toluol wurden mit 4,2 mMol 1,2-Dimethylpropylamin bei -10°C behandelt. Nach 30 min (0°C bis Raumtemperatur) wurden 3,82 mMol Triäthyl-4-phosphono-3-methylcrotonat in Toluol zugesetzt. Die Mischung wurde 6 h in Abwesenheit von Feuchtigkeit und Sauerstoff am Rückfluß erhitzt, mit wässriger Salzsäure behandelt und auf Standardweise aufgearbeitet. Das Rohmaterial wurde durch Säulenchromatographie (Kieselerde/1:1 Äther/Hexan) gereinigt, wobei (2E/Z,4E)-N-1,2-Dimethylpropyl-11-(3,5-bistrifluormethylbenzyloxy)-3-methylundeca-2,4-dienamid als blaßgelbes Öl erhalten

wurde (85 : 15 2E,4E : 2Z,4E). GLC: OV210 bei 250°C, R<sub>t</sub> 2,2, 1,5 min; TLC: Kieselerde-Äther, R<sub>f</sub> 0,60.

Beispiel 5: N-Isobutyl-11-(3,5-bistrifluormethylbenzyloxy)-5-methyl-undeca-2,4-dienamid

26,5 mMol 7-(3,5)-(Bistrifluormethylbenzyloxy)-heptan-1-al wurden in trockenem Äther mit 26,5 mMol Methylmagnesiumjodid umgesetzt und auf herkömmliche Weise aufgearbeitet. Das Rohmaterial wurde durch Säulenchromatographie gereinigt, wobei 8-(3,5-Bistrifluormethylbenzyloxy)-octan-2-ol erhalten wurde.

16,17 mMol des obigen Alkohols wurden unter Anwendung der in EP-A-164 187 beschriebenen Methoden (Swern-Oxidation, DMSO, Oxalylchlorid, Triäthylamin) oxidiert, wobei 8-(3,5-Bistrifluormethylbenzyloxy)-octan-2-on erhalten wurde. Das Keton wurde mit Triäthyl-4-phosphonocrotonat/Lithiumdiisopropylamid umgesetzt, wobei Äthyl-11-(3,5-bistrifluormethyl)-benzyloxy-5-methylundeca-2,4-dienoat erhalten wurde. Der Ester wurde wie in Beispiel 4 in das Amid übergeführt.

Das Produkt wurde durch präparative Umkehrphasen-HPLC (85 % Methanol - 15 % Wasser) gereinigt, wobei (2E,4E)-N-Isobutyl-11-(3,5-bistrifluormethyl)-benzyloxy-5-methylundeca-2,4-dienamid als gelbes Öl erhalten wurde. GLC: OV210 bei 270°C, R<sub>t</sub> 6,2 min; TLC: Kieselerde-Äther, R<sub>f</sub> 0,48; NMR: 7,75, (3H), s, Aryl; 7,52, (1H), d von d, H3; 5,95, (1H), d, H4; 5,85, (1H), NH; 5,75 (1H), d, H2; 4,56, (2H), s, benzylich; 3,52, (2H), t, H11; 2,12, (2H), t, H6; 1,65-1,3, (8H), H7, 8, 9, 10; 1,85, (3H); s, Me; 3,16, (2H), d von d, 1,8, (1H), m, 0,91, (6H), d, Isobutyl.

Beispiel 6: (2E,4E)-N-1,2-Dimethylpropyl-11-(3,5-bistrifluormethyl-benzyloxy)-5-methylundeca-2,4-dienamid  
Die Verbindung wurde wie in Beispiel 5 hergestellt. TLC: Kieselerde-Äther, R<sub>f</sub> 0,52.

Beispiel 7: (2E,4E)-N-Isobutyl-11-(3,5-bistrifluormethylbenzyloxy)-3,5-dimethylundeca-2,4-dienamid

8-(3,5-Bistrifluormethylbenzyloxy)-octan-2-on wurde mit Triäthyl-4-phosphono-3-methylcrotonat/Lithiumdiisopropylamid umgesetzt, wobei ein Ester erhalten wurde, der wie in Beispiel 4 in (2E,4E)-N-Isobutyl-11-3,5-bistrifluormethylbenzyloxy)-3,5-dimethylundeca-2,4-dienamid in Form eines blaßgelben Öls übergeführt wurde. TLC (Kieselerde-Äther) R<sub>f</sub> 0,59; NMR: 7,80, (3H), s, Aryl; 5,69, (1H), s, H4; 5,54, (1H), s, H2; 4,60, (2H), s, benzylich; 3,54, (2H), t, H11; 2,24, (3H), s, 3Me; 2,08, (2H), t, H6; 1,83, (3H); s, 5Me; 1,75-1,3, (8H); H7, 8, 9, 10; 3,15, (2H), d von d; 1,8, (1H), m; 0,92, (6H), d, Isobutyl.

Die folgenden Verbindungen wurden auf ähnliche Weise hergestellt.

Beispiel 8: (2E,4E)-N-Isobutyl-9-(1-naphthyloxy)-3-methylnona-2,4-dienamid.

Gelbes Öl, ausgehend von einer Reaktionsmischung von 1-Naphthol und Brompentanol in Dimethylformamid in Anwesenheit von Natriumhydrid, wobei das Brompentanol aus Pentandiol und Bromwasserstoffsäure hergestellt wurde.

Beispiel 9: (33 % 2E,4E, 67 % 2Z,4E)-N-1,2-Dimethylpropyl-9-(1-naphthyloxy)-3-methylnona-2,4-dienamid  
Gelbes Öl. TLC (Kieselerde/Äther/Hexan) R<sub>f</sub>=0,26.

Beispiel 10: (67 % 2E,4E, 33 % 2Z,4E)-N-1,2-Dimethylpropyl-9-(1-naphthyloxy)-3-methylnona-2,4-dienamid  
Gelbes Öl. TLC (Kieselerde/Äther/Hexan) R<sub>f</sub>=0,29.

Beispiel 11: N-Isobutyl-11-(3,5-bistrifluormethylbenzyloxy)-3-äthylundeca-2,4-dienamid

4,97 g (13,96 mMol) 7-(3,5-Bistrifluormethylbenzyloxy)-heptan-1-al (siehe Beispiel 1) wurden mit 4,86 g (13,96 mMol) Carboäthoxymethylentriphenylphosphoran (Lancaster Synthesis Ltd., England) in trockenem Dichlormethan umgesetzt, wobei 5 g Äthyl-9-(3,5-bistrifluormethylbenzyloxy)-nona-2-enoat erhalten wurden. 5 g (13,55 mMol) des Esters wurden mit 27 mMol Diisobutylaluminiumhydrid in Toluol-Dichlormethan bei -30°C umgesetzt. Nach herkömmlichem Aufarbeiten wurden 4,43 g 9-(3,5-Bistrifluormethylbenzyloxy)-nona-2-en-1-ol erhalten. Der Alkohol wurde durch die Swern-Oxidation (Oxalylchlorid-Dimethylsulfoxid, siehe EP-A-164 187) in 9-(3,5-Bistrifluormethylbenzyloxy)-nona-2-en-ol übergeführt.

4,47 g (15,13 mMol) des obigen Aldehyds wurden in trockenem Äther mit Äthylmagnesiumbromid, hergestellt aus 0,36 g (15,13 mMol) Magnesium und 1,65 g (15,13 mMol) Bromäthan, umgesetzt. Nach herkömmlichem Aufarbeiten mit Ammoniumchlorid wurde das Rohprodukt durch Chromatographie (Kieselerde, Äther/Hexan) gereinigt, wobei 11-(3,5-Bistrifluormethylbenzyloxy)-undeca-4-en-3-ol erhalten wurde, das durch die Swern-Oxidation in 11-(3,5-Bistrifluormethylbenzyloxy)-undeca-4-en-3-on übergeführt wurde.

4,99 mMol n-Butyllithium in Hexan wurden zu 0,69 g (4,88 mMol) N-Isopropylcyclohexylamin (Aldrich Chem. Co.) in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran bei -78°C unter Stickstoff zugesetzt. Nach 15 min wurden 0,78 g (4,88 mMol) Äthyltrimethylsilylacetat (Fluka Chem. Co.) zugesetzt. Nach weiteren 10 min wurde 1 g (2,44 mMol) 11-(3,5-Bistrifluormethylbenzyloxy)-undeca-4-en-3-on zugesetzt und die Temperatur Raumtemperatur erreichen gelassen. Nach herkömmlichem Aufarbeiten und Chromatographie auf Kieselerde

wurde Äthyl-11-(3,5-bistrifluormethylbenzyloxy)-3-äthyl-undeca-2,4-dienoat als Mischung der beiden Isomeren erhalten.

0,8 g (1,67 mMol) der obigen Ester wurden mit einem Komplex, hergestellt aus 0,18 ml (1,84 mMol) Isobutylamin und 1,84 mMol Trimethylaluminium in Toluol (siehe Beispiel 4), behandelt. Nach Chromatographie wurde (2E,4E)-N-Isobutyl-11-(3,5-bistrifluormethylbenzyloxy)-3-äthyl-undeca-2,4-dienamid als gelbes Öl erhalten. GLC: 3 % OV210 bei 250°C, Retentionszeit 1,6 min; TLC:  $R_f$  (Kieselerde-Äther) 0,64; NMR: 7,81 (3H), aromatisch; 6,03 (1H), m, H5; 5,92 (1H), d, H4; 5,52 (1H), s, H2; 5,45 (1H), NH; 4,62 (2H), s, benzylich; 3,52 (2H), t, H11; 2,81 (2H), q; 1,11 (3H), t, 3-Ät; 2,18 (2H), m, H6; 1,3-1,7 (8H), gesättigte Kette; 3,23 (2H), t; 1,80 (1H), m; 0,94 (6H), d, Isobutyl.

**Beispiel 12:** N-Isobutyl-11-(3,5-bistrifluormethylbenzyloxy)-3-fluormethylundeca-2,4-dienamid

16,1 g (146 mMol) 1-Chlor-3-fluor-propan-2-on (Bergmann & Cohen, J. Am. Chem. Soc., 1958, 2259) in Dichlormethan wurden mit 50,5 g (146 mMol) Carboäthoxymethyltriphenylphosphoran behandelt. Nach 48 h bei Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung auf herkömmliche Weise aufgearbeitet und durch Säulenchromatographie (Kieselerde-Äther/Hexan) gereinigt, wobei Äthyl-4-chlor-3-fluormethylcrotonat erhalten wurde. 18 g (100 mMol) des letzteren wurden bei 100°C zu 23,3 g (140 mMol) Triphenylphosphit zugesetzt. Die Mischung wurde auf 150°C erwärmt, 6 h bei dieser Temperatur gehalten und Destillation unterworfen, wobei 21 g Triäthyl-3-fluormethyl-4-phosphonocrotonat erhalten wurden, Kp. 140-150°C/133 Pa.

3 g (11,23 mMol) des obigen Phosphonats wurden mit (11,23 mMol) Lithiumdiisopropylamid umgesetzt und das resultierende Anion mit 4 g (11,23 mMol) 7-(3,5-Bistrifluormethylbenzyloxy)-heptan-1-al in trockenem THF (wie in Beispiel 1) umgesetzt. Nach Aufarbeiten und Reinigen wurden 3,95 g Äthyl-11-(3,5-bistrifluormethylbenzyloxy)-3-fluormethylundeca-2,4-dienoat erhalten. Der Ester wurde in die Diencarbonsäure übergeführt und dann wie in Beispiel 1 behandelt, wobei (2E,4E)-N-Isobutyl-11-(3,5-bistrifluormethylbenzyloxy)-3-fluormethylundeca-2,4-dienamid als gelbes Öl erhalten wurde ( $R_f$ , Kieselerde/Äther, 0,64). NMR: 7,81 (3H), s, aromatisch; 6,22 (1H), m, H; 6,05 (1H), d, H; 5,72 (1H), s, H2; 5,64 (2H), d,  $\text{CH}_2\text{F}$ ; 5,68 (1H), NH; 4,62 (2H), s, benzylich; 3,56 (2H), t, H11; 2,29 (2H), m, H6; 1,3-1,7 (8H), gesättigte Kette; 3,26 (2H), t; 1,80 (1H), m; 0,95 (6H), d, Isobutyl.

**Beispiel 13:** N-1,2-Dimethylpropyl-11-(3,5-bistrifluormethylbenzyloxy)-3-fluormethylundeca-2,4-dienamid  
Hergestellt wie in Beispiel 12.  $R_f$  (Kieselerde/Äther) 0,66.

**Beispiel 14:** N-Isobutyl-12-(2-naphthoxy)-3-methyldodeca-2,4-dienamid

Hergestellt wie in Beispiel 4, ausgehend von 2-Naphthol und Bromoctanol, wobei letzteres aus Octandiol und Bromwasserstoffsäure hergestellt wurde, Fp. 84-86°C.

Eine alternative Synthese ist im nachstehenden detaillierter angegeben:

(a) Eine Mischung von 10,1 g Äthyl-3-methylbut-2-enoat, 14 g N-Bromsuccinimid und 0,1 g Benzoylperoxid in 150 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff wurde 3 h am Rückfluß gerührt und filtriert, worauf das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgedampft und der Rückstand destilliert wurde; es wurden 9,4 g Äthyl-(E/Z)-4-brom-3-methylbut-2-enoat, Kp. 100-150°C/1995 Pa,  $n_D = 1,4863$ , erhalten, das dann tropfenweise bei 100°C zu 3,1 g Triäthylphosphit zugesetzt wurde. Die Temperatur wurde langsam auf 150°C erhöht und das gebildete Äthylbromid überdestillieren gelassen. Nach 2 h wurde der Rückstand destilliert, wobei 2,1 g Äthyl-(E/Z)-4-diäthylphosphono-3-methylbut-2-enoat, Kp. 106-120°C/26,6 Pa,  $n_D = 1,4555$  erhalten wurden. Eine frühere Fraktion (1,2 g) von der Destillation enthielt ebenfalls hauptsächlich die gewünschten Produkte.

(b) Eine Mischung von 2,8 g 2-Naphthol, 5,4 g 8-Bromtetrahydropyran-1-ol, 11 g 50 %igem wässrigen Natriumhydroxid und 0,6 g Tetrabutylammoniumbromid wurde 2 h bei 90°C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Wasser verdünnt, dreimal mit Äther extrahiert, mit Wasser und dann mit verdünnter HCl gewaschen und getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abgedampft, wobei 6,81 g 2-[8-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-(octyloxy)]-naphthalin (2-Naphthyl-O-( $\text{CH}_2$ )<sub>8</sub>OHP),  $n_D = 1,5380$  erhalten wurden, das dann (6,8 g) mit 1,9 g Amberlyst (Markenname) A15 und 120 ml Methanol gemischt und 16 h bei 65°C gerührt, filtriert, mit Wasser verdünnt, dreimal mit Dichlormethan extrahiert und mit verdünnter HCl gewaschen wurde; nach Abdampfen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurden 3,8 g 2-(8-Hydroxyoctyloxy)naphthalin (2-Naphthyl-O-( $\text{CH}_2$ )<sub>7</sub>-CH<sub>2</sub>OH), Fp. 67-68°C, erhalten. 0,6 g Pyridiniumchlorchromat wurden zu einer Lösung von 0,5 g des 2-(8-Hydroxyoctyloxy)-naphthalins in 2,5 ml Dichlormethan zugesetzt und die Mischung bei 20°C gerührt. 25 ml Petroläther (Kp. 60-80°C) wurden zugesetzt und nach Rühren während weiterer 10 min durch ein Aktivkohle/Celite-Kissen filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abgedampft und 2-(8-Oxoctyloxy)-naphthalin (2-Naphthyl-O-( $\text{CH}_2$ )<sub>7</sub>CHO) durch Dünnschichtchromatographie auf Kieselerde, wobei mit 20 % Diäthyläther in Petroläther (Kp. 60-80°C) eluiert wurde, gereinigt. Ausbeute 0,2 g,  $n_D = 1,5570$ .

(c) Natriummethoxid wurde durch Umsetzen von 95 mg Natrium mit 1,5 ml trockenem Methanol hergestellt.

Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und durch 8 ml trockenes DMF ersetzt. Eine Lösung von 0,96 g des Äthyl-4-(diäthylphosphono)-3-methylbut-2-(E/Z)-enoats von Schritt (a) in 5 ml trockenem DMF wurde dann während 2 min zugesetzt. Nach 5 min wurde eine Lösung von 0,9 g des Aldehyds von Schritt (b) in 5 ml trockenem DMF tropfenweise zugesetzt. Die Mischung wurde 3 h bei 20°C gerührt, in verdünnte HCl gegossen, dreimal mit Diäthyläther extrahiert, mit Wasser gewaschen und getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abgedampft, wobei 2-(10-Methyl-11-methoxycarbonyldeca-8(E),10(E/Z)-dienyloxy)-naphthalin (2-Naphthyl-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-CH=CH-C(CH<sub>3</sub>)=CHCO<sub>2</sub>Me) in einer Ausbeute von 0,42 g erhalten wurde, n<sub>D</sub> = 1,5740.

Eine Mischung von 0,46 g des letzteren, 20 ml Äthanol und 2 ml 7 %igem wässrigen Natriumhydroxid wurde 1 h am Rückfluß gerührt und auf Wasser gegossen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit verdünnter HCl geschüttelt, dreimal mit Diäthyläther extrahiert und getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, wobei 0,14 g Produkt als reines E-Isomer erhalten wurden, Fp. 84-85°C. Das Filtrat wurde mit verdünnter HCl angesäuert und dreimal mit Diäthyläther extrahiert.

Die vereinigten Extrakte wurden getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft, wobei 2-(10-Methyl-11-carboxyldeca-8(E),10(E),10(E/Z)-dienyloxynaphthalin (2-Naphthyl-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-CH=CH-C(CH<sub>3</sub>)=CHCO<sub>2</sub>H) erhalten wurde. Der Rückstand wurde aus Diäthyläther/Petroläther (Kp. 60-80°C) umkristallisiert, wobei eine weitere Ausbeute des E-Isomers (80 mg) und des Z-Isomers erhalten wurde, das in der Mutterlauge als Halbfeststoff entfernt und ohne weitere Reinigung verwendet wurde.

Schließlich wurden 8 mg 2-(10-Methyl-11-carboxydeca-8(E),10(E)-dienyloxy)-naphthalin mit 1 ml Oxalylchlorid und 5 ml trockenem Benzol 3 h gerührt. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Säurechlorid in 3 ml trockenem Diäthyläther wieder gelöst. Eine Lösung von 0,5 ml Isobutylamin in 5 ml trockenem Diäthyläther wurde dann tropfenweise zugesetzt. Die Mischung wurde 2 h bei 20°C gerührt, auf verdünnte HCl gegossen, dreimal mit Diäthyläther extrahiert und getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Das Produkt wurde aus Diäthyläther und Petroläther (Kp. 60-80°C) umkristallisiert, wobei das Titelprodukt erhalten wurde, Fp. 83-85°C.

Alternativ kann das 2-(8-Tetrahydropyran-2-yl)-(octyloxy)-naphthalin (d. h. 2-Naphthyl-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-OTHP) wie folgt hergestellt werden:

Eine Mischung von 2,35 g 8-(2'-Tetrahydropyran-2-yl)-octanol, 2,5 g N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid und 1,6 g 2-Naphthol wird gerührt und 20 h bei 100°C am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen werden Wasser und Chloroform zugesetzt und die Mischung wird getrennt. Die organische Lösung wird mit verdünnter Salzsäure und gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft, wobei das Produkt erhalten wird, n<sub>D</sub> = 1,5370.

Beispiel 15: N-1-Methylpropyl-12-(2-naphthoxy)-3-methyl-dodeca-2,4-dienamid  
Hergestellt wie in Beispiel 4, Fp. 65-68°C.

Beispiel 16: N-Isobutyl-11-(2,3,4,5,6-pentafluorbenzyloxy)-3-methylundeca-2,4-dienamid  
Hergestellt wie in Beispiel 4 ausgehend von Pentafluorbenzylbromid. R<sub>f</sub> (Kieselerde/Äther) 0,57. 70 % (2E,4E) 30 % (2Z,4Z).

Beispiel 17: N-1,1,2-Trimethylpropyl-11-(3,5-bistrifluormethylbenzyloxy)-3-methylundeca-2,4-dienamid  
Hergestellt wie in Beispiel 1 ausgehend von 3,5-Bis(trifluormethyl)-phenol. R<sub>f</sub> (Kieselerde/Äther) 0,70. 1:1 (2E,4E) : (2Z,4Z).

Beispiel 18: N-Isobutyl-11-(2,4-dichlorbenzyloxy)-3-methylundeca-2,4-dienamid  
Hergestellt wie in Beispiel 4. R<sub>f</sub> (Kieselerde/Äther) 0,60. 75 % (2E,4E) 25 % (2Z,4E).

Beispiel 19: N-Isobutyl-12-(3,5-bistrifluormethyl-phenoxy)-3-methyldodeca-2,4-dienamid  
Hergestellt wie in Beispiel 4. R<sub>f</sub> (Kieselerde/Äther) 0,63. 85 % (2E,4E) 15 % (2Z,4E).

Beispiel 20: N-Isobutyl-11-(3,5-bistrifluormethyl-benzyloxy)-3-trifluormethylundeca-2,4-dienamid  
Cis-(E)-3-trifluormethyltriäthylphosphonocrotonat wurde gemäß Liu et al. (J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 4979) hergestellt und wie in Beispiel 1 mit 7-(3,5-Bistrifluormethylbenzyloxy)-heptan-1-al umgesetzt, wobei ein Ester erhalten wurde, der mit Trimethylaluminium und Isobutylamin wie in Beispiel 4 umgesetzt wurde, wobei die Titelverbindung als gelbes Öl erhalten wurde. R<sub>f</sub> (Kieselerde/1:1 Äther/Hexan) 0,54.  
> 98 % 2-cis,4-trans (2E,4E). <sup>1</sup>H NMR (olefinische Gruppen): 7,19 (d, 1H), H4; 6,26 (m, 1H), H5; 6,16 (s, 1H), H2.

**Beispiel 21:** 2-[10-Methyl-12-(2,2-dimethylpropylamino)-12-oxo-dodeca-8(E),10(E/Z)-dienyloxy]-naphthalin  
Die obige Verbindung, Fp. 93-96°C, wurde nach einem ähnlichen Verfahren, wie in Beispiel 14 beschrieben, hergestellt.

5 **Beispiel 22:** 2-[10-Methyl-12-(2-methylbutylamino)-12-oxododeca-8(E),10(E/Z)-dienyloxy]-naphthalin.  
Die obige Verbindung wurde nach einem ähnlichen Verfahren, wie in Beispiel 14 beschrieben, hergestellt. TLC (Kieselerde/Äther)  $R_f = 0,52$ .

10 **Beispiel 23:** 2-[10-Methyl-12-(1,2-dimethylpropylamino)-12-oxododeca-8(E),10(E/Z)-dienyloxy]-naphthalin  
Die obige Verbindung wurde nach einem ähnlichen Verfahren, wie in Beispiel 14 beschrieben, hergestellt. TLC (Kieselerde/Äther)  $R_f = 0,61$ .

**Beispiel 24:** 6-Brom-2-[10-methyl-12-(2,2-dimethylpropylamino-12-oxododeca-8(E),10(E/Z)-dienyloxy)-naphthalin

15 Die obige Verbindung wurde nach einem ähnlichen Verfahren, wie in Beispiel 14 beschrieben, über die folgenden Zwischenprodukte hergestellt.

6-Brom-2-[8-tetrahydropyran-2-yl)-octyloxy]-naphthalin,  $n_D = 1,5432$ ;

6-Brom-2-(8-hydroxyoctyloxy)-naphthalin, Fp. 59-61°C;

6-Brom-2-(8-oxooctyloxy)-naphthalin, Fp. 49-51°C;

6-Brom-2-(10-methyl-11-methoxycarbonyl-dec-8(E),10(E/Z)-dienyloxy)-naphthalin,  $n_D = 1,5433$ .

20 In den Endsritten wurde 1 ml (2M) Trimethylaluminium in Hexan tropfenweise zu einer gerührten Lösung von 0,2 ml Isobutylamin in 2 ml trockenem Benzol bei 20°C unter einer Stickstoffatmosphäre zugesetzt. Nach 15 min wurde eine Lösung von 0,1 g des obigen Esters aus D in 1 ml trockenem Benzol zugesetzt und die Mischung 16 h am Rückfluß gerührt, auf 20°C abgekühlt und kontinuierlich mit 10 ml verdünnter Salzsäure versetzt. Die Mischung wurde 30 min gerührt, mit Dichlormethan extrahiert und getrocknet und das  
25 Lösungsmittel wurde abgedampft. Der Rückstand wurde durch Dünnschichtchromatographie auf Kieselerde gereinigt, wobei mit 60 % Äther/Petroläther eluiert wurde; dabei wurde das Titelprodukt erhalten, Fp. 79-81°C.

Biologische Wirksamkeit

30 A. Topische Anwendung gegen Hausfliegen

Verbindungen der Erfindung in Cellosolve-Lösung wurden mit oder ohne 6 µg Piperonylbutoxid auf ausgewachsene weibliche Exemplare von *Musca domestica* (WRL-Stamm) topisch aufgebracht. Die Ergebnisse, in % Tötung, sind in Tabelle I angegeben.

35 Weiterhin zeigten die Verbindungen der Beispiele 8 bis 13 bei  $\leq 3$  µg (+ 6 µg PB) Aktivität.

B. Wirksamkeit gegen Kornschädlinge

40 Ungefähr 20 ausgewachsene Exemplare von jeweils *Sitophilus granarius* und *Tribolium castaneum* wurden in ein Rohr mit 15 g Korn gegeben, auf welches 1,5 ml einer 0,2 % Masse/Vol. Lösung der Verbindung pipettiert und trocken gelassen worden waren. Die perzentuelle Mortalität nach 7 Tagen ist in Tabelle I angegeben.

Tabelle I

45	Verbindung	Dosis	<u>M. domestica</u>		<u>S. g.</u>	<u>T. c.</u>
			-PB	+PB		
	v. Beisp.	(µg)				
	1	0,6	77,5	100	89	0
50	2	0,6	53	100	-	-
	3	0,6	24	-	36	0
		0,12	-	84	-	-
	4	0,6	5	100	38	-
	5	1,5	19	-	-	-
55		0,3	-	50	-	-
	6	0,3	-	52	-	-
	7	3	0	0	4	12

60

C. Wirksamkeit gegen Schmeißfliege

Die Verbindungen der Beispiele 1 und 4 waren in einer Dosis von < etwa 10 ppm gegen *Lucilia cuprina* wirksam.

5 D. Wirksamkeit gegen Moskito

Gegen *Culex fatigans* in einem Windkanal hatten die Verbindungen der Beispiele 1 und 4 jeweils eine  $LC_{50}$  von < 1 % in einer Lösung von geruchlosem Erdöldestillat in Dichlormethan.

E. Sprühmittel

10 Beim Sprühen als eine Aceton/Wasser/Netzmittelemlusion (5:94,5:0) zeigten die Verbindungen der folgenden Beispiele Aktivität bei <1000 ppm gegen:

M. domestica:	1, 8, 10, 11, 14, 15, 16, 18, 19
C. quinquefasciatus:	8, 10
15 A. aegypti:	8
P. xylostella:	1, 3, 8, 10, 11, 14, 15, 16, 18, 19
M. persicae:	1, 2, 3, 10, 11
T. urticae:	1, 2, 3, 14, 15, 16, 17, 18, 19.

20 F. Wirksamkeit gegen Spodoptera littoralis

Die Verbindung von Beispiel 1 zeigte Wirksamkeit gegen Larven von *S. littoralis*, als sie topisch mit 10 µg pro Larve angewandt wurde.

Die Verbindungen der Beispiele 14, 15, 16, 18 und 19 zeigten Wirksamkeit gegen Larven von *S. littoralis*, als sie mit 5 µg pro Larve injiziert wurden.

25

G. Vergleichsbeispiel

Die Verbindung von Beispiel 1 wurde mit der Verbindung von Beispiel 4 der EP-A-164 187, nämlich dem Analogon ohne 3-Methylgruppe, verglichen. Bei Anwendung als Ablagerung auf Glas wurden die folgenden Ergebnisse erhalten:

30

$LC_{50}(mg.m^{-2})$

35 <u>Verbindung</u>	<u>A. aegypti</u>	<u>C. quinquefasciens</u>
Beispiel 1	etwa 40	etwa 40
bekanntes Analogon	> 200	> 200

40 Bei Anwendung als Acetonlösungen auf *Spodoptera littoralis*-Larven hatte die Verbindung von Beispiel 1 eine  $LD_{50}$  von 2 µg und das Analogon eine  $LD_{50}$  von < 10 µg.

Illustrative Verbindungen der Beispiele 14 und 21 bis 24 sind zusammen mit physikalischen Konstanten und Biountersuchungsdaten in Tabelle II angegeben.

Die Verbindungen der Formel (I) wurden gemäß folgender Methode Biountersuchung unterworfen:

45 Acetonlösungen (1 µl) der Verbindungen wurden topisch durch einen Arnold-Mikroapplikator auf den Thorax von 4 Tage alten weiblichen ausgewachsenen Hausfliegen (HF) (nicht der gleiche Stamm wie im obigen Beispiel A), die mit Äther anästhesiert worden waren, oder auf den ventralen Abdomen von ungefähr 1 Woche alten ausgewachsenen männlichen und weiblichen Senfkäfern (mustard beetles) (MB), die sich in einem Ansaugrohr befanden, aufgebracht. Für jede Konzentration und für eine Kontrolle wurden zwei Replikate, jeweils 15 Insekten, topisch dosiert und die Todesfälle nach 24 h (HF) oder 48 h (MB) gezählt; zu diesen Zeiten waren die

50

Die Ergebnisse wurden nach der Probitmethode analysiert, um für jeden Test  $LD_{50}$ -Werte und Standardfehler für jede Verbindung und für den Standard (Bioresmethrin) zu erhalten. Vergleiche zwischen  $LD_{50}$ S und Verbindung und Standard ergaben relative Potenzen (Bioresmethrin = 100).

55

Tabelle II



5	<u>Verbindung von</u>				<u>Konfiguration</u>			
	<u>Beisp. Nr. Ar</u>	<u>n</u>	<u>E<sup>3</sup></u>	<u>Z</u>	<u>bei C=C-CO</u>	<u>Fp.</u>	<u>HF</u>	<u>MB</u>
10	14 2-Naphthyl	6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	E	83-5°C	0,4	37
	21 2-Naphthyl	6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	E/Z	93-6°C	NT	5,8
	22 2-Naphthyl	6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	E/Z	halbfest	1,0	11
	23 2-Naphthyl	6	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	E/Z	halbfest	ca. 0,2	6,4
15	23 6-Brom-2-naphthyl	6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	hauptsächlich E	64-67°	NT	10

(N. T.: bei den verwendeten Konzentrationen nicht toxisch)

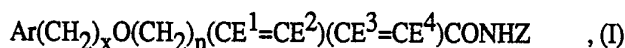
20 Formulierungen

	<u>1. Emulgierbares Konzentrat</u>		
	Verbindung von Beispiel 1		10,00
25	nichtionisches oberflächenaktives Mittel vom Nonylphenoläthoxylattyp (Äthylan KEO der Diamond Shamrock)		20,00
	Xylol		67,50
	butyliertes Hydroxyanisol		<u>2,50</u>
			100,00
30	<u>2. Netzbares Pulver</u>		
	Verbindung von Beispiel 1		25,00
	Attapulgit		69,50
	Natriumisopropylbenzolsulfonat		0,50
35	Natriumsalz von kondensierter Naphthalinsulfonsäure		2,50
	butyliertes Hydroxytoluol		<u>2,50</u>
			100,00
40	<u>3. Staub</u>		
	Verbindung von Beispiel 1		0,50
	butyliertes Hydroxyanisol		0,10
	Talk		<u>99,40</u>
			100,00
45	<u>4. Köder</u>		
	Verbindung von Beispiel 1		40,25
	Staubzucker		59,65
	butyliertes Hydroxytoluol		<u>0,10</u>
			100,00
50	<u>5. Lack</u>		
	Verbindung von Beispiel 1		2,50
	Harz		5,00
	butyliertes Hydroxyanisol		0,50
55	hocharomatischer weißer Spiritus		<u>92,00</u>
			100,00

	<b>6. <u>Aerosol</u></b>	
	Verbindung von Beispiel 1	0,30
	butyliertes Hydroxyanisol	0,10
	1,1,1-Trichloräthan	4,00
5	geruchloses Kerosin	15,60
	Arcton 11/12 50:50 Mischung	<u>80,00</u>
		100,00
	<b>7. <u>Sprühmittel</u></b>	
10	Verbindung von Beispiel 1	0,10
	butyliertes Hydroxyanisol	0,10
	Xylol	10,00
	geruchloses Kerosin	<u>89,80</u>
		100,00
15	<b>8. <u>Verstärktes Sprühmittel</u></b>	
	Verbindung von Beispiel 1	0,10
	Permethrin	0,50
	butyliertes Hydroxyanisol	0,10
20	Xylol	10,10
	geruchloses Kerosin	<u>89,20</u>
		100,00

**PATENTANSPRÜCHE**

35 1. Substituierte Alkadienamide der allgemeinen Formel



40 worin Ar Phenyl oder Naphthyl ist, in jedem Fall unsubstituiert oder ein- oder mehrfach substituiert durch Halogen oder gegebenenfalls halogensubstituiertes Methyl; x Null oder 1 ist; n 3 bis 7 ist; Z eine Gruppe  
 -C<sup>1</sup>(R<sub>A</sub>)(R<sub>B</sub>)-C<sup>2</sup>(R<sub>C</sub>)(R<sub>D</sub>)(R<sub>E</sub>) ist, wobei R<sub>A</sub> und R<sub>B</sub>, die gleich oder verschieden sein können, jeweils  
 45 Wasserstoff oder Methyl sind; R<sub>C</sub> Wasserstoff oder Methyl darstellt; R<sub>D</sub> Methyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl oder tert. Butyl bedeutet; und R<sub>E</sub> Wasserstoff oder Methyl darstellt, und E<sup>1</sup>, E<sup>2</sup>, E<sup>3</sup> und E<sup>4</sup> unabhängig  
 voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls halogensubstituiertes C<sub>1-4</sub>-Alkyl sind, mit der Maßgabe, daß  
 zumindest eines von E<sup>1</sup>, E<sup>2</sup>, E<sup>3</sup> und E<sup>4</sup> gegebenenfalls substituiertes Alkyl ist, ausgenommen die Verbindung  
 (2E,4E)-N-Isobutyl-3-methyl-7-(3-chlorphenoxy)-dodeca-2,4-dienamid.

50 2. Verbindung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Ar Phenyl, das ein- oder mehrfach durch Halogen oder Trifluormethyl substituiert ist, darstellt.

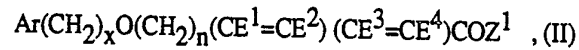
3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß n eine gerade Zahl ist.

55 4. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Stereochemie der oder jeder Doppelbindung, die mit der Amidcarbonylgruppe konjugiert ist, trans ist.

5. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß E<sup>1</sup>, E<sup>2</sup> und E<sup>4</sup> Wasserstoff sind und E<sup>3</sup> Methyl, Fluormethyl oder Trifluormethyl bedeutet.

6. N-Isobutyl-11-(3,5-bistrifluormethylbenzyloxy)-3-methylundeca-2,4-dienamid, N-Isobutyl-12-(2-naphthyl-  
oxy)-3-methyldodeca-2,4-dienamid, N-Isobutyl-11-(2,4-dichlorbenzyloxy)-3-methylundeca-2,4-dienamid und N-  
Isobutyl-12-(3,5-bistrifluormethylphenoxy)-3-methyldodeca-2,4-dienamid (in jedem Fall 2E,4E).

- 5 7. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die  
entsprechende Säure oder das Säurederivat amidiert, d. h. durch Umsetzung einer Verbindung der allgemeinen  
Formel



10

worin Z1 Hydroxy, Halogen, ein Phosphorimidatester (-P(->O)(OAryl)NH.Aryl) oder Alkoxy ist und die übrigen  
Substituenten die obige Bedeutung haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel



15

worin Z die obige Bedeutung hat, umsetzt.

- 20 8. Schädlingsbekämpfungsmittel, **dadurch gekennzeichnet**, daß es eine Verbindung der Formel (I) und ein  
oder mehrere Verdünnungsmittel, Träger und dgl. enthält.

9. Verfahren zum Bekämpfen von Schädlingen, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf die Schädlinge oder die  
Stelle, wo sie sich befinden, eine Verbindung nach Anspruch 1 oder ein Mittel nach Anspruch 8 aufgebracht  
wird.