

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 147 196

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	147 196	(44)	25.03.81	Int. Cl. ³	
				3(51)	A 01 N 53/00 C 07 C 69/743
(21)	AP A 01 N / 214 235	(22)	10.07.79		
(31)	P 28 31 193.5	(32)	15.07.78	(33)	DE

(71) siehe (73)

(72) Lantzsich, Reinhard, Dr.; Hagemann, Hermann, Dr.; Hammann, Ingeborg, Dr.; Behrenz, Wolfgang, Dr.; Homeyer, Bernhard, Dr., DE

(73) BAYER AG, Leverkusen, DE

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Insektizide Mittel

(57) Die Erfindung betrifft insektizide und/oder akarizide Mittel für die Anwendung in der Land- und Forstwirtschaft, auf dem Hygiene- und veterinärmedizinischen Sektor sowie für den Material- und Vorratsschutz. Als Wirkstoff wird in den neuen insektiziden Mitteln neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln erfindungsgemäß mindestens ein fluoralkenylsubstituierter Cyclopropancarbonsäureester der Formel I, in welcher R¹ für Fluor oder CF₃ steht; R³ für Fluor, Chlor, Brom oder den Rest R¹CF₂— steht und R² für den Rest bei Pyrethroiden üblichen Alkohols steht, verwendet. — Formel I —

Insektizide MittelAnwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft insektizide Mittel mit einem Gehalt an neuen fluoralkenylsubstituierten Cyclopropancarbonsäureestern, Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung als Insektizide sowie Verfahren zur Herstellung neuer Zwischenprodukte zur Herstellung dieser Wirkstoffe.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Chloralkenylsubstituierte Cyclopropancarbonsäureester sind bereits bekannt aus der DE-OS 23 26 077.

Alkenylsubstituierte Cyclopropancarbonsäureester sind bekannt aus der DE-PS 19 26 433.

Diese daraus bekannten Verbindungen besitzen jedoch den Nachteil zu geringer Wirksamkeit. Vor allem bei niedrigen Aufwandkonzentrationen ist Wirkung und Wirkungsspektrum nicht befriedigend.

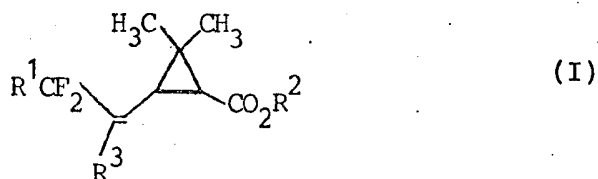
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer insektizider Mittel mit verbesserter insektizider und gleichzeitig akarizider Wirkung, mit breitem Wirkungsspektrum guter Pflanzenträgbarkeit und günstiger Warmblütertoxizität.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen aufzufinden, welche die gewünschten Eigenschaften besitzen und die als Wirkstoff für insektizide Mittel geeignet sind.

1. Es wurden die neuen fluoralkenylsubstituierten Cyclopropancarbonsäureester der Formel I gefunden



in welcher

5

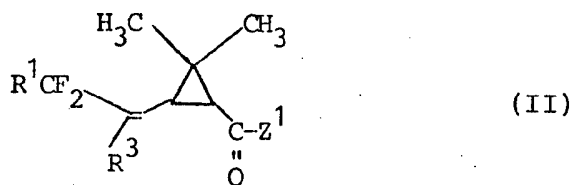
R^1 für Fluor oder CF_3 steht,

R^3 für Fluor, Chlor oder Brom oder den Rest R^1CF_2- steht und

R^2 für den Rest eines bei Pyrethroiden üblichen Alkohols steht.

10

2. Es wurde ferner gefunden, daß man die neuen fluoralkenylsubstituierten Cyclopropancarbonsäureester der Formel I erhält, indem man eine Säure oder deren reaktionsfähiges Derivat der Formel II



in welcher

15

R^1 und R^3 die unter 1. (oben) angegebene Bedeutung haben und

Z^1 Halogen, vorzugsweise Chlor, oder OH bedeutet, mit einem Alkohol oder dessen reaktionsfähigem Derivat der Formel III

21 4 2 3 5

- 3 -



in welcher

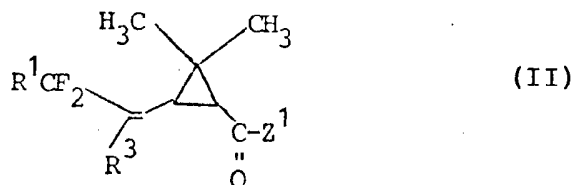
R^2 die unter 1. (oben) angegebene Bedeutung hat und

Z^2 OH, Cl oder Br bedeutet,

gegebenenfalls in Gegenwart von Lösungsmitteln,

5 Säureakzeptoren und/oder Phasentransferkatalysatoren umgesetzt.

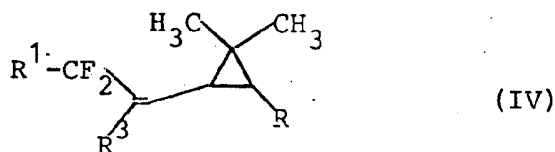
3. Es wurden ferner die neuen Säuren, bzw. die reaktionsfähigen Derivate derselben, der Formel II gefunden,



10 in welcher

R^1 , R^3 und Z^1 die unter 2. (oben) angegebene Bedeutung besitzen.

4. Es wurde ferner gefunden, daß man die neuen Säuren, bzw. die reaktionsfähigen Derivate derselben, der Formel
15 II erhält, indem man die Verbindungen der Formel IV



in welcher

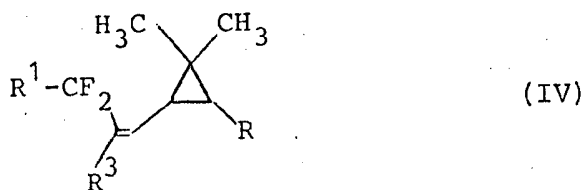
R für $\text{-COOC}_{1-4}\text{-Alkyl}$, CN oder -COCH_3 steht und R^1 und R^3 die oben angegebene Bedeutung besitzen

für den Fall, daß R für $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CO-C}_{1-4}\text{-Alkyl}$ oder CN steht
verseift oder für den Fall, daß R für

- 5 $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-CH}_3$ steht, oxidiert und gegebenenfalls die Säure, in welcher R COOH bedeutet mit einem Halogenierungsmittel umgesetzt.

5. Es wurden ferner die neuen Verbindungen der Formel IV gefunden,

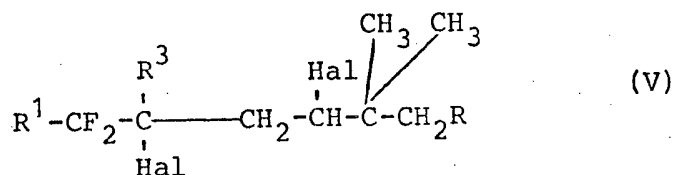
10



in welcher

R^1 und R^3 die unter 1. (oben) angegebene Bedeutung besitzen und O
R für CN, $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-CH}_3$ oder $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CO-C}_{1-4}\text{-Alkyl}$ steht.

- 15 6. Es wurde ferner gefunden, daß man die neuen Verbindungen der Formel IV erhält, indem man die Verbindungen der Formel V



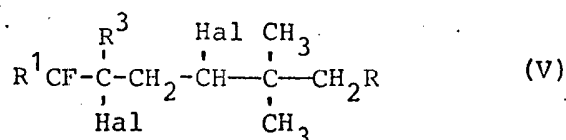
in welcher

- 20 R^1 , R^3 und R die oben angegebene Bedeutung besitzen, und
Hal für Chlor oder Brom steht
dehydrohalogeniert.

214235

- 5 -

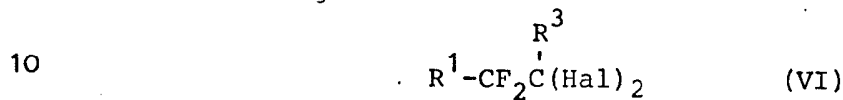
7. Es wurden ferner die neuen Verbindungen der Formel V gefunden,



in welcher

- 5 R^1 , R^3 und Hal die unter 1. (oben) und
R die unter 5. (oben) angegebenen Bedeutung besitzen.

8. Es wurde ferner gefunden, daß man die neuen Verbindungen der Formel V erhält, indem man die Halogenverbindungen der Formel VI



in welcher

- R^1 Fluor oder CF_3 und
Hal gleich oder verschieden ist und Chlor oder Brom
bedeutet und R^3 die unter 1. (oben) angegebene Bedeutung besitzt,
15 an Olefine der Formel VII



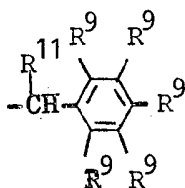
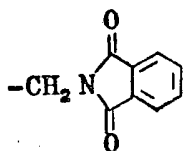
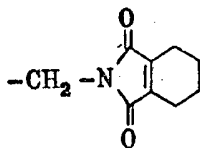
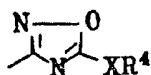
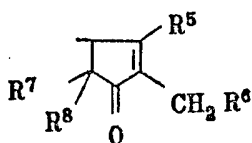
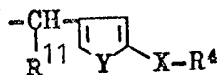
in welcher

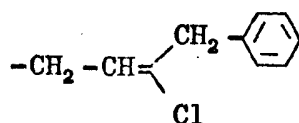
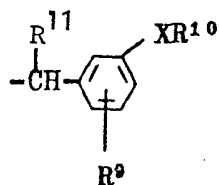
- R die unter 5. (oben) angegebene Bedeutung besitzt,
20 gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, addiert.

Die Verbindungen der Formel I gemäß 1. (oben) zeigen gute insektizide Eigenschaften.

Überraschenderweise zeigen die neuen erfindungsgemäßen Wirkstoffe gemäß 1. (oben) eine erheblich höhere Wirksamkeit als die aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen.

Von den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I gemäß 1. (oben) sind diejenigen bevorzugt, in denen R^1 für Fluor oder CF_3 steht, R^3 , Chlor oder Brom bedeutet und R^2 für





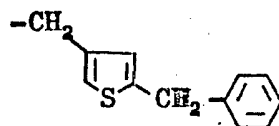
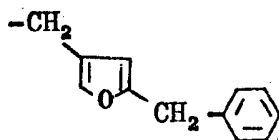
bedeutet,

wobei

- 5 Y für O oder S steht,
 X für -CH₂-, 10- oder S steht,
 R¹¹ für Wasserstoff, CN, -CO₂CH₃, -CO₂C₂H₅ oder
 -C≡CH steht,
 R⁴ für Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl- oder Furyl-
 10 gruppe steht,
 R⁵ für Wasserstoff oder Methyl steht,
 R⁶ für einen organischen Rest mit einer C-C-Doppel-
 oder Dreifachbindung in α-Stellung steht,
 R⁷ und R¹¹ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl stehen
 15 R⁹ für Wasserstoff, Halogen oder CF₃ steht,
 R¹⁰ für -CH₂C≡CH, -CHF₂, -CF₃, -CH=CCl₂ oder einen
 gegebenenfalls substituierten Arylrest, insbesondere
 Phenylrest steht.

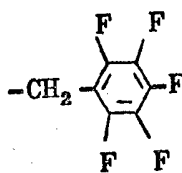
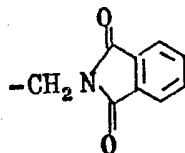
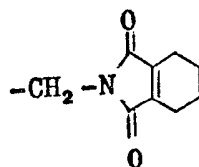
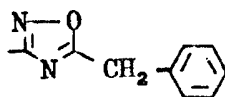
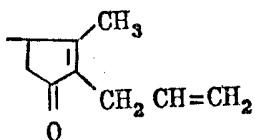
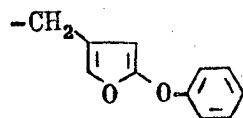
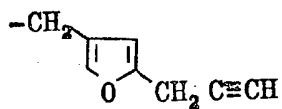
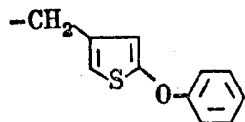
Besonders bevorzugt sind Verbindungen in denen R² für

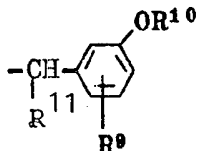
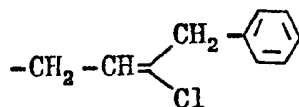
20



21 4 235

- 8 -

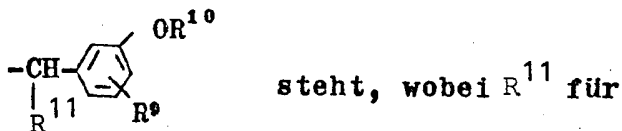
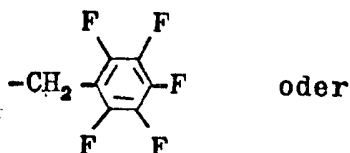




steht, wobei

- R^{11} für H, CN, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$, $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ oder $-\text{C}\equiv\text{CH}$ steht,
 5 R^9 für Wasserstoff- oder Halogen und
 R^{10} für $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{CHF}_2$, $-\text{CF}_3$, $-\text{CH}=\text{CCl}_2$ oder einen gegebenenfalls durch ein oder mehrere Halogenatome, Methylgruppen oder Methoxygruppen substituierten Arylrest insbesondere Phenyl steht.

- 10 Ganz besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel I in welcher R^1 für Fluor steht, Hal Chlor oder Brom bedeutet und R^2 für



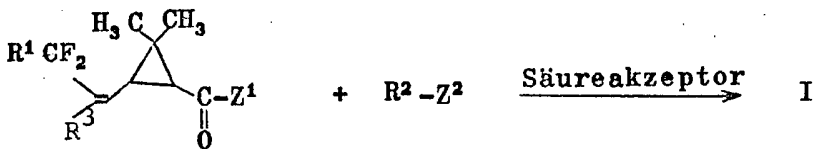
- H oder CN steht, R^9 für Wasserstoff oder Halogen
 15 insbesondere Fluor und
 R^{10} für gegebenenfalls durch ein oder mehrere Halogenatome, Methyl- oder Methoxygruppen substituierten Arylrest insbesondere Phenyl steht.

Folgende Verbindungen der Formel I seien im einzelnen genannt:

- 5'-Benzyl-3'-furylmethyl-2,2-dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',-
3'-trifluor-propenyl)-cyclopropancarboxylat,
- 5 5'-Benzyl-3'-furylmethyl-2,2-dimethyl-3(2'-brom-3',3',-
3'-trifluor-propenyl)-cyclopropancarboxylat,
- 5'-Benzyl-3'-furylmethyl-2,2-dimethyl-3-(2'-chlor-3',3'-
4',4',4'-pentafluor-butenyl)-cyclopropancarboxylat,
- 5'-Phenoxy-3'-furylmethyl-2,2-dimethyl-3-(2'-chlor-3',3'-
10 3'-trifluorpropenyl)-cyclopropancarboxylat,
- 3',4',5',6'-Tetrahydrophthalimidomethyl-2,2-dimethyl-
3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluor-propenyl)-cyclopropancar-
boxylat,
- Pentafluorbenzyl-2,2-dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-
15 trifluorpropenyl)-cyclopropancarboxylat,
- Pentafluorbenzyl-2,2-dimethyl-3-(2'-brom-3',3',3'-tri-
fluorpropenyl)-cyclopropancarboxylat,
- 3'-Phenoxybenzyl-2,2-dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-tri-
fluor-propenyl)-cyclopropancarboxylat,
- 20 3'-Phenoxy- α '-cyanobenzyl-2,2-dimethyl-3(2'-chlor-3',
3',3'-trifluor-propenyl)-cyclopropancarboxylat,
- 3'-Phenoxybenzyl-2,2-dimethyl-3-3(2'-brom-3',3',3'-
trifluor-propenyl)-cyclopropancarboxylat,
- 3'-Phenoxy- α '-cyanobenzyl-2,2-dimethyl-3-(2'-brom-3',
25 3',3'-trifluor-propenyl)-cyclopropancarboxylat,
- 3'-Phenoxy- α '-cyanobenzyl-2,2-dimethyl-3-(2'-chlor-
3',3',4',4',4'-pentafluor-butenyl)-cyclopropancar-
boxylat,
- 3'-Phenoxy- α '-äthynylbenzyl-2,2-dimethyl-3(2'-chlor-3'-
30 3',3'-trifluor-propenyl)-cyclopropancarboxylat,
- 3'-Phenoxybenzyl-2,2-dimethyl-3-(2'-fluor-3',3',3'-
trifluorpropenyl)-cyclopropancarboxylat,
- 3'-Phenoxy- α '-cyanobenzyl-2,2-dimethyl-3-(2'-fluor-
3',3',3'-trifluorpropenyl)-cyclopropancarboxylat,
- 35 3'-Phenoxybenzyl-2,2-dimethyl-3-(2'-trifluormethyl-
3',3',3'-trifluorpropenyl)-cyclopropancarboxylat,

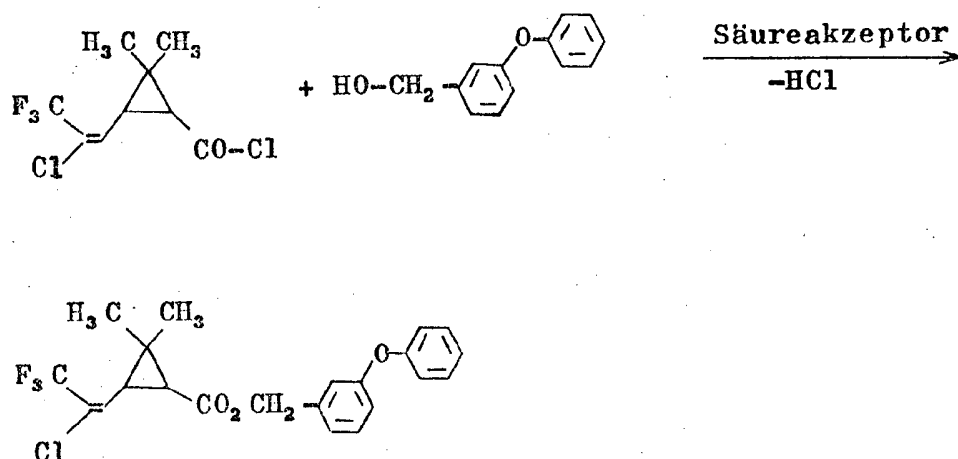
- 20 boxylat.

gendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

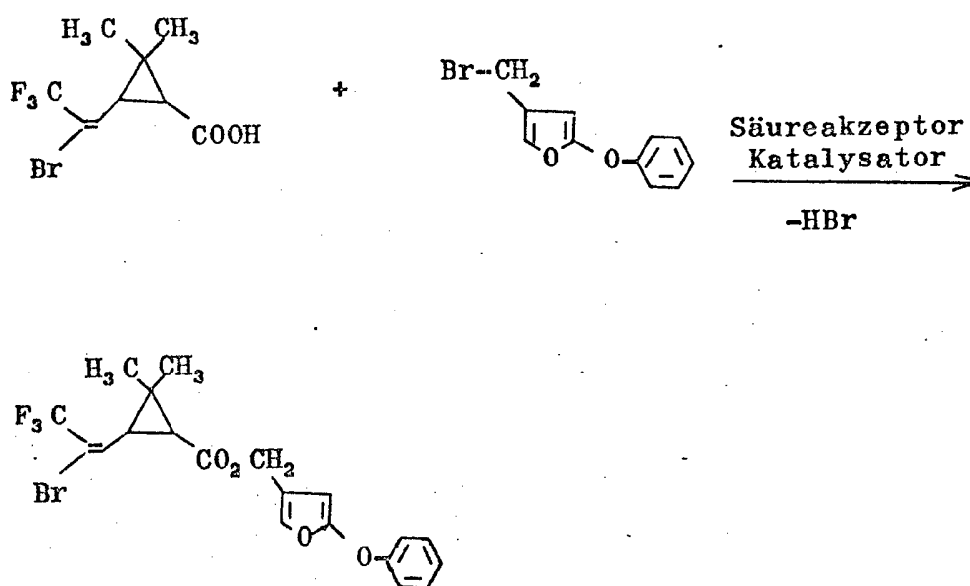


- 25 Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren 2. (oben)
2,2-Dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)-cyclo-
propancarbonsäurechlorid und 3-Phenoxybenzylalkohol

als Ausgangsmaterialien, so kann der Reaktionsverlauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



Verwendet man beispielsweise 2,2-Dimethyl-3-(2'-brom-3',3'-trifluorpropenyl)-cyclopropanecarbonsäure und 5-Phenoxy-3-brom-methyl-furan als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsverlauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



Berlin, den 8.11.1979

AP C 07 C/214 235

55 720 18

Die als Ausgangsprodukte zu verwendenden Cyclopropancarbonsäuren bzw. deren reaktionsfähigen Derivate der Formel II sind neu. Als reaktionsfähige Derivate werden bevorzugt die Säurechloride eingesetzt.

Als Beispiele für die als Ausgangsprodukte zu verwendenden Verbindungen der Formel II seien im einzelnen genannt:

- 2,2-Dimethyl-3-(2'-chlor-3', 3', 3'-trifluor-propenyl)-cyclopropancarbonsäure (und -chlorid)
- 2,2-Dimethyl-3-(2'-brom-3', 3', 3'-trifluor-propenyl)-cyclopropancarbonsäure (und -chlorid)
- 2,2-Dimethyl-3-(2'-chlor-3', 3', 4', 4', 4'-pentafluorbutenyl)-cyclopropancarbonsäure (und -chlorid)
- 2,2-Dimethyl-3-(2'-brom-3', 3', 4', 4', 4'-pentafluorbutenyl)-cyclopropancarbonsäure (und -chlorid).
- 2,2-Dimethyl-3-(2'-fluor-3', 3', 3'-trifluorpropenyl)-cyclopropancarbonsäure (und -chlorid),
- 2,2-Dimethyl-3-(2'-trifluormethyl-3', 3', 3'-trifluorpropenyl)-cyclopropancarbonsäure (und -chlorid).

Die neuen Verbindungen der Formel II können nach dem unter 4. (oben) angegebenen Verbindungen hergestellt werden (Einzelheiten siehe weiter unten).

Die ebenfalls als Ausgangsprodukte zu verwendenden Alkohole bzw. reaktionsfähigen Derivate der Formel III sind bekannt und nach allgemein üblichen, in der Literatur beschriebenen Verfahren herstellbar (vgl. z. B. DE-AS oder DE-OS 25 54 883, 19 26 433, 26 12 115, 24 36 178, 24 36 462 sowie Monatshefte 67, Seite 35 (1936)).

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel III, in welcher R^2 die weiter oben angegebene bevorzugte oder besonders bevorzugte Bedeutung hat.

Als Beispiele für die als Ausgangsprodukte zu verwendenden Verbindungen der Formel III seien im einzelnen genannt:

- 5-Benzyl-3-hydroxymethyl-furan
- 5 5-Benzyl-2-hydroxymethyl-furan
- 5-Benzyl-3-hydroxymethyl-thiophen
- 5-Phenoxy-5-hydroxymethyl-furan
- 3-Hydroxy-4-methyl-5-allyl-cyclopenten(4)-1-on
- N-Hydroxymethyl-phthalimid
- 10 N-Hydroxymethyl-,3,4,5,6-tetrahydrophthalimid
- Pentafluorbenzylalkohol
- 4-Phenyl-3-chlor-2-buten-1-ol
- 3-Trifluormethoxybenzylalkohol
- 3-Dichlorvinylloxybenzylalkohol
- 15 3-Propargyloxybenzylalkohol
- 3-Dichlorvinylloxy- α -cyano-benzylalkohol
- 3-Phenoxy-benzylalkohol
- 3-Phenyl- α -cyano-benzylalkohol
- 3-Phenoxy- α -methoxycarbonyl-benzylalkohol
- 20 3-Phenoxy- α -äthynyl-benzylalkohol
- 3-Phenoxy-4-fluor-benzylalkohol
- 3-Phenoxy-4-chlor-benzylalkohol
- 3-Phenoxy-4-fluor- α -cyanobenzylalkohol
- 3-(4'-Fluorphenoxy)-benzylalkohol
- 25 3-(4'-Chlorphenoxy)-benzylalkohol
- 3-(4'-Bromphenoxy)-benzylalkohol
- 3-Difluormethoxy-benzylchlorid
- 3-Phenoxy-benzylbromid
- Pentafluorbenzylchlorid
- 30 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I gemäß 1. (oben) aus Carbonsäuren bzw. Carbon-

säurehalogeniden der Formel II und Alkoholen bzw. Chloriden oder Bromiden der Formel III können als Säureakzeptoren alle üblichen Säurebindemittel Verwendung finden.

- 5 Besonders bewährt haben sich Alkalihydroxide, -carbonate und -alkoholate, wie Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Natriummethylat, Kaliumcarbonat, Natriumäthylat, ferner aliphatische, aromatische oder heterocyclische Amine, beispielsweise Triäthylamin, Trimethylamin,
10 Dimethylanilin, Dimethylbenzylamin und Pyridin.

- Die Reaktionstemperatur kann innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei der Umsetzung der Säurehalogenide mit Alkoholen zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise bei 15 bis 40°C
15 und bei der Umsetzung der Carbonsäure mit den Halogeniden zwischen 50 und 150°C, vorzugsweise bei 80°C bis 120°C. Im letzteren Falle wird bevorzugt in Gegenwart eines Katalysators gearbeitet.

- 20 Als Katalysatoren kommen alle sogenannten Phasentransferkatalysatoren in Betracht, wie beispielsweise Kronenäther oder quartäre Ammonium- oder Phosphoniumsalze. Bevorzugt sind quartäre Ammoniumsalze, wie beispielsweise Tetrabutylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Benzyltriäthylammoniumchlorid oder Methyl-
25 trioctylammoniumchlorid.

Die Umsetzung läßt man im allgemeinen bei Normaldruck ablaufen. Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen wird bevorzugt unter Mitverwendung

- geeigneter Lösung- und Verdünnungsmittel durchgeführt.
Als solche kommen praktisch alle inerten organischen
Solventien in Frage. Hierzu gehören insbesondere ali-
phatische und aromatische, gegebenenfalls chlorierte
5 Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol, Benzin,
Methylenchlorid, Chloroform, Dichloräthan, Chlorbenzol,
o-Dichlorbenzol oder Äther, z.B. Diäthyl-, Diisopropyl
oder Dibutyläther, außerdem Nitrile, wie Aceto- und
Propionitril.
- 10 Zur Durchführung des Verfahrens setzt man die Ausgangs-
komponenten vorzugsweise in äquimolaren Verhältnissen
ein. Die Reaktionskomponenten werden im allgemeinen in
einem der angegebenen Lösungsmittel zusammengegeben
und meist bei erhöhter Temperatur nach Zugabe des
15 Säureakzeptors und gegebenenfalls des Katalysators
zur Vervollständigung der Reaktion eine oder mehrere
Stunden gerührt. Anschließend gießt man das Reaktions-
gemisch in Wasser, trennt die organische Phase ab und
wäscht diese mit Wasser neutral. Nach dem Trocknen
20 wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Die
neuen Verbindungen fallen 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
25 erhöhte Temperaturen von den letzten flüchtigen An-
teilen befreit und auf diese Weise gereinigt werden.
Zu ihrer Charakterisierung dient der Brechungsindex.
- Die neuen Säuren bzw. Säurehalogenide der Formel II
lassen sich nach dem unter 4. (oben)angegebenen Verfahren
30 aus den Verbindungen der Formel IV herstellen.

Bei Variante 4 a wird für den Fall, daß R für $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-CO-C}_{1-4}\text{-}$ Alkyl steht in an sich üblicher Weise sauer oder alkalisch verseift. Bevorzugt ist die alkalische Verseifung.

- 5 Für den Fall, daß R für CN steht, wird die Nitrilgruppe in eine Estergruppe umgewandelt, indem man das Nitril in dem entsprechenden Alkohol $\text{C}_{1-4}\text{-Alkyl-OH}$ löst und die Lösung mit Chlorwasserstoff sättigt, üblicherweise bei etwa $0\text{-}20^{\circ}\text{C}$. Nach einigen Stehen
10 bildet sich dabei das Imidchlorid, aus dem mit Wasser der Ester entsteht.

- Für die Verseifung kommen alle üblichen Verseifungsmittel in Frage, wie beispielsweise Schwefelsäure, Essigsäure oder Alkalilaugen. Besonders bevorzugt
15 ist KOH in alkoholischer Lösung, z.B. in Methanol.

Die Verseifung kann bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden, beispielsweise zwischen 20 und 100°C , bevorzugt wird jedoch bei $20^{\circ}\text{-}40^{\circ}\text{C}$ gearbeitet.

- Die Säuren werden durch Ansäuern mit wäßrigen Säuren
20 in Freiheit gesetzt und durch Extraktion von den Salzen abgetrennt, sowie gegebenenfalls durch Destillation gereinigt.

- Die Säurehalogenide können nach den üblichen Methoden mit den üblichen Halogenierungsmitteln, wie beispielsweise SOCl_2 , COCl_2 , PCl_3 , PCl_5 , Oxalylchlorid oder
25 -bromid, PBr_3 , hergestellt werden.

Bei Variante 4 b steht R für $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-C-CH}_3$. Man erhält die

Säure durch Oxidation, vorzugsweise mit Hypochlorit (Chlorlauge) oder Hypobromit. Beispiele für solche Haloformreagentien sind Natriumhypochlorid, Kaliumhypochlorit, Calciumhypochlorit, Natriumhypobromit, Kaliumhypobromit und Calciumhypobromit. Ferner kann die Reaktion auch durchgeführt werden, indem man ein Halogen in eine die Ausgangsverbindung enthaltende wäßrige Alkalihydroxidlösung einleitet. Die Reaktionstemperatur beträgt im allgemeinen -20° bis 100°C , vorzugsweise $0 - 70^{\circ}\text{C}$. Im allgemeinen wird Wasser als Lösungsmittel verwendet, es können aber auch organische Lösungsmittel als Lösungsvermittler zugesetzt werden. Durch Zusatz von Phasentransferkatalysatoren, wie beispielsweise quartären Ammoniumsalzen, kann eine Beschleunigung der Reaktion erreicht werden. Als quartäre Ammoniumsalze kommen die oben bereits genannten in Frage.

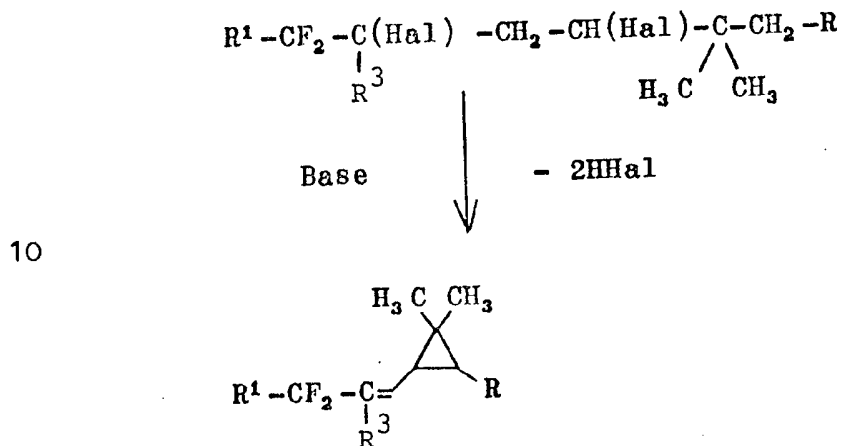
Als Beispiele für die neuen Verbindungen der Formel IV seien im einzelnen genannt:

- 20 2,2-Dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)-cyclopropan-carbonsäuremethylester,
2,2-Dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)-cyclopropan-carbonsäureäthylester,
2,2-Dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)-cyclopropan-carbonsäurebutylester,
25 2,2-Dimethyl-3-(2'-brom-3',3',3'-trifluorpropenyl)-cyclopropan-carbonsäuremethylester,
1-Cyano-2,2-dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)-cyclopropan,
30 1-Cyano-2,2-dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)-cyclopropan,

1-Acetyl-2,2-dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)-cyclopropan,

2,2-Dimethyl-3-(2'-trifluormethyl-3',3',3'-trifluorpropenyl)-cyclopropancarbonsäureäthylester.

- 5 Die neuen Verbindungen der Formel IV lassen sich nach dem unter 6. (oben) angegebenen Verfahren aus den Verbindungen der Formel V durch Dehydrohalogenierung herstellen. Diese Reaktion läßt sich durch folgendes Formelschema darstellen:



Die Dehydrohalogenierung erfolgt durch Basen in Anwesenheit von Verdünnungsmitteln. Als Basen kommen dabei in Frage:

- NaOH, KOH, K_2CO_3 , Alkoholate, wie Natriummethylat, Natriumisopropylat oder Kalium-tert.-Butylat. Als Lösungsmittel kommen in erster Linie Alkohole in Frage, wie beispielsweise Methanol, Äthanol, n- oder iso-Propanol, Butanol, tert.-Butanol, Glykol oder Glykolmonomethyläther; ebenso aber auch gegebenenfalls chlorierte Kohlenwasserstoffe oder Äther, wie Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Methylenchlorid, THF, Dioxan, Dimethoxyäthan. Es kann auch, insbesondere
- 15
- 20

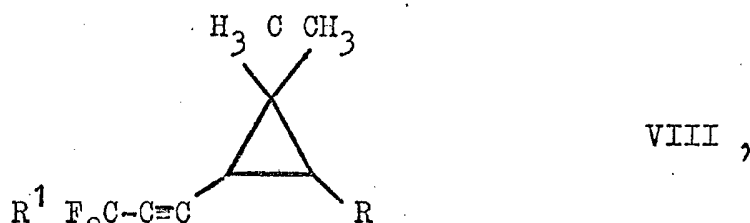
Berlin, den 8.11.1979

AP C 07 C/214 235

55 720 18

bei Verwendung von NaOH oder KOH, in einem Zweiphasensystem - wie beispielsweise Toluol/Wasser gearbeitet werden. Gegebenenfalls kann ein Phasentransferkatalysator, wie beispielsweise ein quartäres Ammoniumsalz, zugefügt werden. Dies ist nicht nur beim Arbeiten im Zweiphasensystem sinnvoll, sondern auch beim wasserfreien Arbeiten von Vorteil, wenn beispielsweise Kaliumcarbonat als Base Verwendung findet.

Eine ähnliche Reaktion ist in der DE-OS 25 39 896 beschrieben. Doch während dort der bevorzugte Temperaturbereich - bei Anwendung von Natriummethylat oder Natriumäthylat - zwischen 60 und 100 °C liegt (Seite 31), wird unter diesen Bedingungen nur sehr wenig Produkt der Formel IV erhalten, sondern hauptsächlich ein weiteres Mol Halogenwasserstoff abgespalten unter Bildung eines Produktes der Formel VIII



wobei R und R¹ die oben angegebene Bedeutung besitzen.

Überraschend wurde gefunden, daß praktisch kein Produkt der Formel VIII gebildet wird, wenn man die Base, vorzugsweise NaOCH₃ oder NaOC₂H₅, in einem Lösungsmittel vorlegt, dann die zu dehydrohalogenierende Verbindung der Formel I langsam zufügt, und zwar zunächst bei etwa 0 - 30 °C und dann bis zur Beendigung der Reaktion bei 20 - 60 °C, vorzugsweise bei 35 - 50 °C. Hierbei ist be-

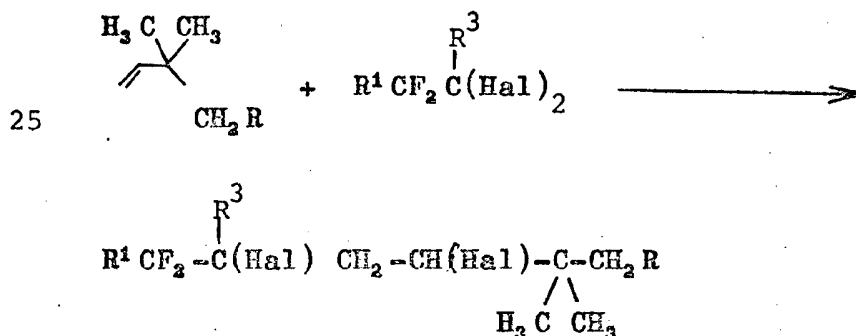
besonders überraschend, daß die Dehydrohalogenierung bereits bei diesen niedrigen Temperaturen abläuft.

Als Beispiele für Verbindungen der Formel V seien genannt:

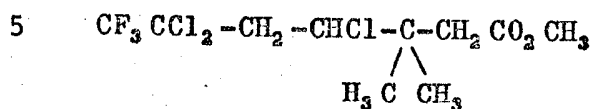
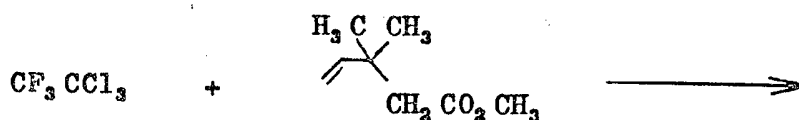
- 5 3,3-Dimethyl-4,6,6-trichlor-7,7,7-trifluor-önanthsäuremethylester
- 3,3-Dimethyl-4,6,6-trichlor-7,7,7-trifluor-önanthsäureäthylester
- 3,3-Dimethyl-4,6,6-trichlor-7,7,7-trifluor-önanthsäurebutylester
- 10 3,3-Dimethyl-4,6,6-trichlor-7,7,7-trifluor-önanthsäurenitril,
- 3,3-Dimethyl-4,6,6-tribrom-7,7,7-trifluor-önanthsäuremethylester
- 15 2,2-Dimethyl-3,5,5-trichlor-6,6,6-trifluor-hexylmethylester,
- 3,3-Dimethyl-4,6-dichlor-6-trifluormethyl-7,7,7-trifluor-önanthsäureäthylester.

- Die neuen Verbindungen der Formel V werden nach dem Verfahren 8. (oben) aus den Verbindungen der Formel VI und VII erhalten. Die Verbindungen der Formel VI und VII sind bekannt.

Das Verfahren wird durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben:



Verwendet man beispielsweise den 3,3-Dimethyl-4-pentensäure-methylester und 1,1,1-Trichlor-2,2,2-trifluoräthan als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsverlauf durch folgendes Formelschema darstellen:



Folgende Ausgangsstoffe der Formel VI seien beispielsweise genannt:

- 1,1,1-Trichlor-2,2,2-trifluoräthan
- 1,1,1-Tribrom-2,2,2-trifluoräthan
- 10 1-Chlor-1,1-dibrom-2,2,2-trifluoräthan
- 1,1-Dichlor-1-brom-2,2,2-trifluoräthan
- 1,1,1-Trichlor-2,2,3,3,3-pentafluorpropan
- 1,1,1-Tribrom-2,2,3,3,3-pentafluorpropan
- 1,1,1,2-Tetrafluor-2,2-dichloräthan,
- 15 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2,2-dichlorpropan,
- 1,1,1,2-Tetrafluor-2,2-dibromäthan,
- 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2,2-dibrompropan.

Folgende Ausgangsstoffe der Formel VII seien beispielsweise genannt:

- 20 3,3-Dimethyl-4-pentensäuremethylester
- 3,3-Dimethyl-4-pentensäureäthylester
- 3,3-Dimethyl-4-pentensäurebutylester
- 3,3-Dimethyl-4-pentensäurenitril
- 2,2-Dimethyl-3-butenyl-methylketon.

- 25 Das Verfahren wird vorzugsweise unter Druck, kann je-

doch auch bei Verwendung von höhersiedenden Verbindungen der Formel VI bei Normaldruck durchgeführt werden.

Der Druckbereich kann in weiten Grenzen schwanken, etwa zwischen 1 und 30 bar, bevorzugt zwischen 3 und 15 bar. Der Überdruck kann durch Aufpressen eines Inertgases, beispielsweise von Stickstoff, erreicht werden.

Die Umsetzungstemperatur kann zwischen 50 und 200°C liegen, bevorzugt wird jedoch zwischen 100°C und 150°C gearbeitet. Den beiden Ausgangsstoffen wird gegebenenfalls ein Verdünnungsmittel zugesetzt.

Als Verdünnungsmittel kommen in Frage: aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzin oder Toluol, Alkohole, wie Methanol Äthanol, Propanol oder tert. Butanol, Nitrile wie Acetonitril oder Propionitril, DMF. Bevorzugt sind Alkohole und Acetonitril.

Zur Durchführung der Reaktion sind Katalysatoren erforderlich. Und zwar entweder

a) freie Radikale liefernde Katalysatoren, wie z.B. Azobisisobutyronitril, Benzylperoxid oder Di-tert.-butylperoxid.

Die Verbindungen der Formel VI werden äquimolar oder aber bevorzugt im Überschuß eingesetzt. Oder

b) Katalysatormischungen, die aus einem Metallsalz, einem Amin und gegebenenfalls etwas Benzoin bestehen. Das Metallsalz kann auch als Hydrat vorliegen, das Amin kann auch als Salz, z.B. als Hydrochlorid vorliegen.

Beispiele für Metallsalze sind:

Kupfer(I)chlorid, Kupfer(II)chlorid, Eisen(II)-chlorid,
Eisen(III)-chlorid, Kupfer(II)-sulfat, Kobaltchlorid,
Zinkchlorid, Eisensulfat, Eisenacetat, Kupfer- oder
5 Eisenacetylacetonat.

Beispiele für Amine sind:

Dimethylamin, Diäthylamin, Trimethylamin, Triäthylamin,
Diisopropylamin, n-Butylamin, Benzylamin, Äthanolamin,
Anilin, Pyridin. Bevorzugt sind Dimethylamin, Diäthyl-
10 amin (als Hydrochloride), sowie n-Butylamin.

Es werden vorzugsweise mindestens 1,5 Mol, bevorzugt
2 - 10 Mol organischen Amin pro Mol Metallsalz einge-
setzt. Das Metallsalz wird in Mengen von 0,01 bis 15 Mol-%,
vorzugsweise 0,05 bis 10 Mol % bezogen auf Verbindungen
15 der Formel VII eingesetzt.

Die Zugabe von äquimolaren Mengen Benzoin bezogen auf
das Metallsalz ist oft von Vorteil.

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit
und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von
20 tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten und Spinnen-
tieren, die in der Landwirtschaft, in
Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hy-
ginesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible
und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne
25 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*,
- 5 *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*,
- 10 *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.
- Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.
- 15 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.,
- 20 *Damalinea* spp.
- Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips fermoralis*, *Thrips tabaci*.
- Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*,
- 25 *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*
- 30 *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*,
- 5 *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*
- 10 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*,
- 15 *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*
- 20 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*,
- 25 *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*.
- Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion* spp., *Hopllocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.
- Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes* spp., *Anopheles*
- 30 spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomya* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella*
- 25 frit, *Phorbia* spp., *Pegomya 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.

- 5 Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Acarus siro*, *Argas* spp.,
Ornithodoros spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*,
Phyllocoptura oleivora, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp.,
Amblyomma spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes*
spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp.,
10 *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp..

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

- Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt,
20 z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln,
also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden ver-
flüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenen-
falls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln,
also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder
25 schaumzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von
Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lö-
sungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als
flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage:
Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlo-
30 rierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasser-
stoffe, wie Chlorbenzole, Chloräthylene oder Methylen-
chlorid, 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
- 5 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:
- 10 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 fraktio-
- 15 nierte 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 Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyäthylen-Fettsäure-
- 20 Ester, Polyoxyäthylen-Fettalkohol-Äther, z.B. Alkylaryl-polyglykol-äther, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel
- 25 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
- 30 Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azol-Metallphthalocyaninfarbstoffe und

Berlin, den 8.11.1979

AP C 07 C/214 235

55 720 18

Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

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

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe erfolgt in Form ihrer handelsüblichen Formulierungen und/oder 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 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 Einpuders sowie durch parenterale Anwendung in Form beispielsweise der Injektion.

21 4 235

30
- 29a -

Berlin, den 8.11.1979

AP C 07 C/214 235

55 720 18

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel A

Phaedon-Larven-Test

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoläther

- 5 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.
- 10 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschter Konzentration behandelt und mit Meerrettichblattkäfer-Larven (*Phaedon cochleariae*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt.

- 15 Dabei bedeutet 100 %, daß alle Käfer-Larven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Käfer-Larven abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 2, 4.

Beispiel B

Tetranychus-Test (resistent)

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoläther

- 5 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.
- 10 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.
- 15 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

- 20 Stand der Technik: 2, 4.

Beispiel C

Grenzkonzentrations-Test / Bodeninsekten

Testinsekt:	Tenebrio Molitor	(im Boden)
Lösungsmittel:	3 Gewichtsteile	Aceton
5 Emulgator:	1 Gewichtsteil	Alkylarylpolyglykoläther

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
10 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
15 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
20 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
25 Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 1, 3.

Beispiel D

21 4 235

34
- 33 -

LD₁₀₀-Test

Testtiere: *Blatta orientalis*

Zahl der Testtiere: 10

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: 1, 2, 4

21 4 235

35
- 34 -

Beispiel E

LT₁₀₀-Test für Dipteren

Testtiere: Aedes aegypti

Zahl der Testtiere: 25

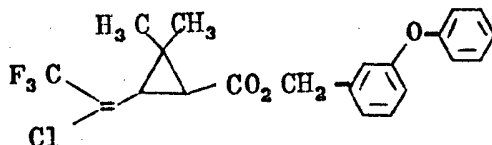
Lösungsmittel: Aceton

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

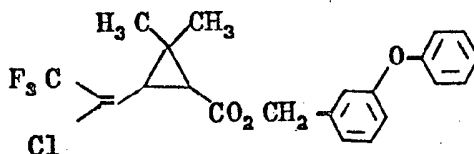
2,5 ml Wirkstofflösung werden in eine Petrischale pipettiert. Auf dem Boden der Petrischale befindet sich ein Filterpapier mit einem Durchmesser von etwa 9,5 cm. Die Petrischale bleibt so lange offen stehen, bis das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist. Je nach Konzentration der Wirkstofflösung ist 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 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: 1, 2, 3, 4

Beispiel 1

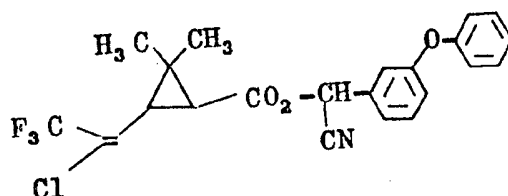
- 5 g trans-2,2-Dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)-cyclopropanecarbonsäurechlorid werden mit
 5 100 ml Toluol und 3,85 g 3-Phenoxybenzylalkohol ver-
 mischt. Dann tropft man bei Raumtemperatur unter Rühren
 1,5 g Pyridin in 50 ml Toluol zu und rührt 4 h bei
 Raumtemperatur nach. Dann wird das Reaktionsgemisch
 mit 150 ml Wasser versetzt, die organische Phase
 10 abgetrennt und mit 100 ml Wasser gewaschen. Die or-
 ganische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet, ab-
 filtriert, einrotiert und bei 60°C im Hochvakuum an-
 destilliert (ca. 1 h).
- 15 Der Rückstand wiegt 6,1 g und besteht aus trans-2,2-
 Dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)-cyclo-
 propanecarbonsäure-(3'-phenoxy)-benzylester. $n_D^{20} = 1.5292$

Beispiel 2

- 20 Analog Beispiel 1 erhält man aus 3,2 g cis-2,2-Dimethyl-
 3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)-cyclopropanecar-

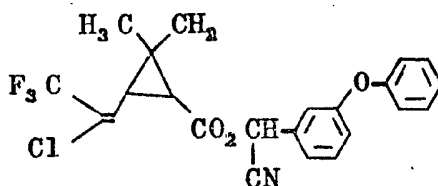
bonsäurechlorid, 2,44 g 3-Phenoxybenzylalkohol und 0,97 g Pyridin 3,2 g cis-2,2-Dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)-cyclopropan-carbonsäure-(3'-phenoxy)-benzylester. $n_D^{20} = 1,5295$.

5 Beispiel 3



- 5 g trans-2,2-Dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)-cyclopropan-carbonsäurechlorid werden mit 100 ml Toluol und 4,28 g Cyanhydrin des 3-Phenoxybenzaldehyds vermischt. Dann tropft man bei Raumtemperatur unter Rühren 1,5 g Pyridin in 50 ml Toluol zu und rührt 4 h bei Raumtemperatur nach. Dann wird das Reaktionsgemisch mit 150 ml Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt und mit 100 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert, einrotiert und bei 60°C im Hochvakuum andestilliert (ca. 1 h). Der Rückstand wiegt 7,2 g und besteht aus trans-2,2-Dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)-cyclopropan-carbonsäure-(3'-phenoxy)-benzyl ester. n_D^{20} : 1.5281

Beispiel 4



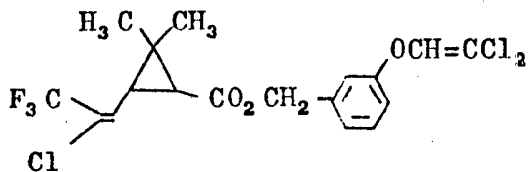
Analog Beispiel 3 erhält man aus 3,2 g cis-2,2-Dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)-cyclopropan-carbonsäurechlorid, 2,75 g Cyanhydrin des 3-Phenoxy-benzaldehyds und 0,97 g Pyridin, 4,4 g cis-2,2-Dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)-cyclopropan-carbonsäure-(3'-phenoxy)- α -cyano-benzylester. n_D^{20} : 1.5271.

Analog den Beispielen 1 - 4 werden folgende Verbindungen hergestellt, wobei Isomeren-Gemische des Säurechlorids als Ausgangsstoffe verwendet werden:

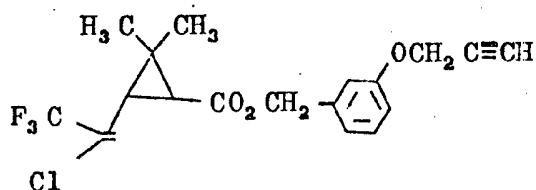
Beispiel	Verbindung (Formel)
5	
6	
7	
8	

BeispielVerbindung (Formel)

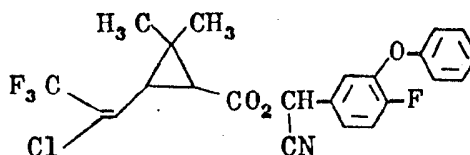
9



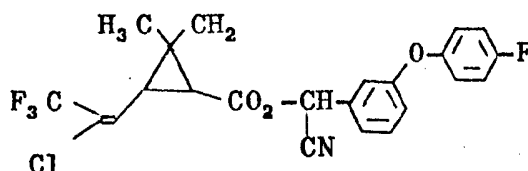
10



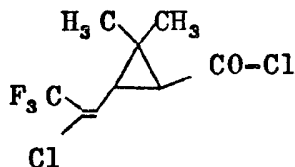
11



12

Beispiel 13

Herstellung von

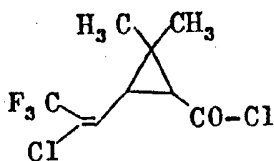


Man löst 20 g trans-2,2-Dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-tri-
fluorpropenyl)-cyclopropan-carbonsäure in 150 ml Methylen-
chlorid, gibt einige Tropfen DMF hinzu und leitet bei Raum-
temperatur solange Phosgen ein, bis die Reaktion beendet
5 ist. (Kontrolle durch das Infrarotspektrum). Anschließend

21 4235

- 39 -⁴⁰

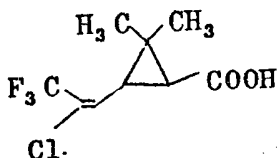
wird überschüssiges Phosgen und Methylenchlorid abdestilliert. Der Rückstand destilliert bei 40 - 50°C/0,5 mm. Der Brechungsindex des trans-2,2-Dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)-cyclopropan-carbonsäurechlorids beträgt n_D^{20} : 1.4554

Beispiel 14

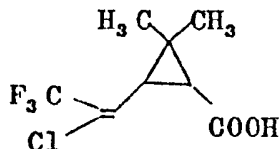
Man löst 10 g cis-2,2-Dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)-cyclopropan-carbonsäure in 50 ml Thionylchlorid und erhitzt eine Stunde zum Sieden. Nach Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids wird der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Man erhält das cis-2,2-Dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)-cyclopropan-carbonsäurechlorid vom Kp. = 52-54°C/0,9 mm und n_D^{20} : 1.4520.

Beispiel 15

Auf die gleiche Weise wie in Beispiel 13 oder 14 erhält man das 2,2-Dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)-cyclopropan-carbonsäurechlorid aus 2,2-Dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)-cyclopropan-carbonsäure, wobei ein Stereoisomerengemisch eingesetzt wurde, das alle 4 möglichen Stereoisomeren enthielt.

Beispiel 16

18 g trans-2,2-Dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)-cyclopropanecarbonsäureäthylester werden mit
 5 100 ml 3 N methanolischer KOH versetzt und 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend versetzt man mit 300 ml Eiswasser und stellt mit konz. HCl auf pH 1. Durch Extrahieren mit Petroläther erhält man 11,2 g Carbonsäure vom Smp. 110-111°C.

10 Beispiel 17

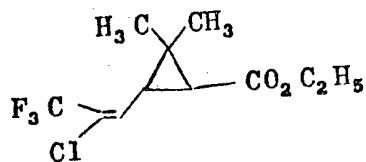
Analog Beispiel 16 werden aus 15 g cis-2,2-Dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)-cyclopropanecarbonsäureäthylester 9,4 g cis-Carbonsäure vom Smp. 90 - 91°C
 15 erhalten.

Beispiel 18

Analog Beispiel 16 erhält man aus 2,2-Dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)-cyclopropanecarbonsäureäthylester (Isomerengemisch) die 2,2-Dimethyl-3-(2'-
 20 chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)-cyclopropanecarbonsäure die bei Raumtemperatur flüssig bleibt. Kp. 90 - 93°C/0,6 mm.

21 4235

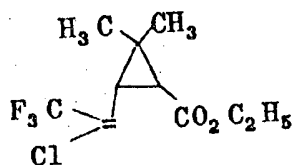
- 44 -

Beispiel 19

Kp: 103° C/16 mm

 n_D^{20} : 1.4366 und

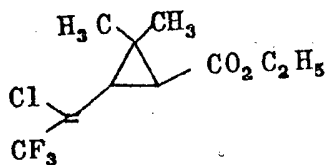
5



Kp: 102° C/16 mm

 n_D^{20} : 1.4356

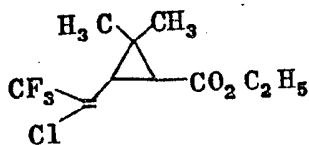
sowie ein drittes Isomeres, vermutlich



10 Kp: 105° C/16 mm

 n_D^{20} : 1.4364

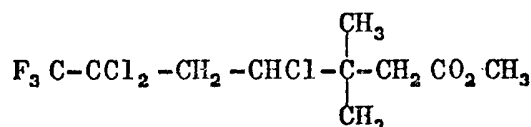
wurden durch Destillation an einer Ringspaltkolonne rein aus dem Isomerengemisch, das bei der Herstellung des 2,2-Dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluormethyl)-cyclopropan-15carbonsäureäthylesters, anfällt, isoliert.

Beispiel 20

21 4235

43
- 43 -

- Zu einer Lösung von 20,7 g Natrium in 300 ml Äthanol werden innerhalb von 3 h unter Rühren bei Raumtemperatur 135 g 3,3-Dimethyl-4,6,6-trichlor-7,7,7-trifluor-
 5 önanthsäuremethylester getropft. Man rührt 1 h bei Raumtemperatur nach und erhitzt dann 7 h auf 45°C. Nach dem Abkühlen filtriert man von abgeschiedenen Kochsalz ab, engt im Vakuum etwas ab, gibt auf 500 ml Wasser und stellt neutral. Durch Extrahieren mit Methylen-
 10 chlorid und fraktionierte Destillation erhält man 90 g 2,2-Dimethyl-3-(2'-chlor-3',3',3'-trifluorpropenyl)-cyclopropencarbonsäureäthylester (Isomerengemisch) vom Kp: 55 - 57°C/0,2 mm. Der Methylester wird mit Na-Methylat in Methanol erhalten.

15 Beispiel 21

- 37,5 g 3,3-Dimethyl-4-pentensäuremethylester, 99,4 g 1,1,1-Trichlor-2,2,2-trifluoräthan, 22 g Acetonitril, 325 mg $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 255 mg Benzoin und 200 mg Dimethyl-
 20 aminhydrochlorid werden in einem 250 ml VA-Autoklaven unter 6 bar Stickstoff 7 Stunden auf 100 - 120°C erhitzt und über eine 50 cm Vigreuxkolonne destilliert. Man erhält 70 g 3,3-Dimethyl-4,6,6-trichlor-7,7,7-trifluorönanthsäuremethylester vom Kp: 88 - 92°C/0,15 Torr.

21 4235

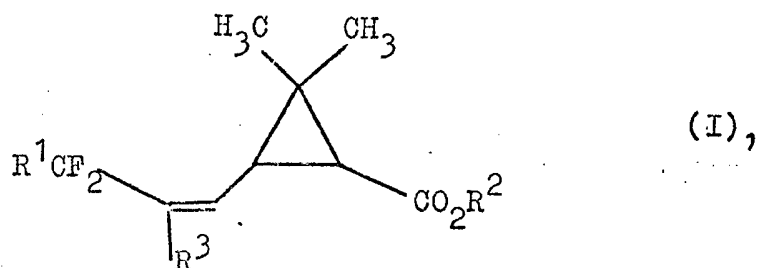
- 44 -
- 43 -

Analog wurden erhalten:

Beispiel	Verbindung	Kp. (° C/mm)
22	$\text{F}_3\text{C}-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	98 - 102/0,2
23	$\text{F}_3\text{C}-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{COCH}_3$	82 - 88/0,2
24	$\text{F}_3\text{C}-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{CN}$	104 - 110/0,25
25	$\text{F}_3\underset{\text{CF}_3}{\text{C}}-\text{CCl}-\text{CH}_3-\text{CHCl}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	76 - 83/0,2

Erfindungsanspruch

1. Insektizide und/oder akarizide Mittel, gekennzeichnet, durch einen Gehalt an mindestens einem fluoralkenylsubstituierten Cyclopropan-carbonsäureester der Formel I



in welcher

R^1 für *Fluor* oder CF_3 steht,

R^3 für Fluor, Chlor, Brom oder den Rest R^1CF_2 -steht und

R^2 für den Rest bei Pyrethroiden üblichen Alkohols steht, neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln.

2. Verwendung von fluoralkenylsubstituiertem Cyclopropan-carbonsäureester der Formel (I), gekennzeichnet dadurch, daß sie zur Bekämpfung von Insekten und/oder Spinnentieren eingesetzt werden.
3. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten und/oder Spinnentieren, gekennzeichnet dadurch, daß man fluoralkenylsubstituierte 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 fluoralkenylsubstituierte Cyclopropan-carbonsäureester der Formel (I) mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.