



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG


 Anmeldenummer: 78100252.2


 Int. Cl.²: **C07C69/74, C07C121/75,**
C07C149/40, A01N9/20,
A01N9/24


 Anmeldetag: 28.06.78


 Priorität: 06.07.77 DE 2730515


 Anmelder: **Bayer Aktiengesellschaft, Zentralbereich**
Patente, Marken und Lizenzen Bayerwerk, D-5090
Leverkusen 1 (DE)

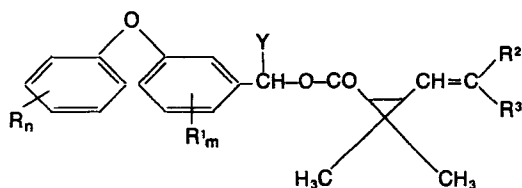

 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 24.01.79
 Patentblatt 79/2


 Erfinder: **Fuchs, Rainer, Dr., Roeberstrasse 8, D-5600**
Wuppertal 1 (DE)
Hammann, Ingeborg, Dr., Belfortstrasse 9, D-5000
Köln 1 (DE)
Stendel, Wilhelm, Dr., In den Birken 55, D-5600
Wuppertal 1 (DE)


 Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB NL SE

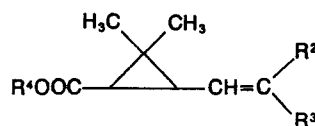

Substituierte Phenoxybenzyloxycarboxylderivate, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Insektizide und Akarizide; substituierte Cyclopropan-carbonsäure und ihre Derivate.


 Substituierte Phenoxybenzyloxycarboxylderivate der Formel



die entsprechenden Phenoxybenzylhalogenide mit Cyclopropan-carbonsäurederivaten umgesetzt.

Substituierte Cyclopropan-carbonsäurederivate der Formel



in welcher R² und R³ die oben ausgegebene Bedeutung haben, und R⁴ für OH, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy steht, wobei R⁴ für den Fall, dass R³ für Phenyl steht, für OH, Halogen oder Methoxy steht.

in welcher

R, R¹ und R² gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder Halogen stehen,

R³ für Phenyl oder Phenylthio steht, wobei die Phenylringe gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Alkyl oder Halogen substituiert sein können,

Y für Wasserstoff oder Nitril steht,

n für eine ganze Zahl von 1 bis 5 steht und

m für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht.

Diese Verbindungen zeichnen sich durch starke insektizide und akarizide Eigenschaften aus. Sie werden erhalten, indem man die entsprechenden Phenoxybenzylalkohole mit Cyclopropan-carbonsäurederivaten umgesetzt oder

EP 0 000 345 A1

BEZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe Titelseite

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

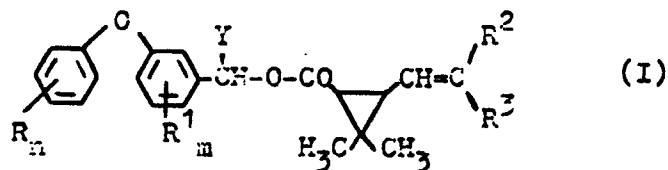
5090 Leverkusen, Bayerwerk
Rt-kl
Typ Ib

Substituierte Phenoxybenzyloxycarbonylderivate, Verfahren
zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide
und Akarizide

Die vorliegende Erfindung betrifft neue substituierte Phenoxybenzyloxycarbonylderivate, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide und Akarizide.

5 Es ist bereits bekannt, daß Phenoxybenzyl-acetate oder
-carboxylate, wie z.B. 3'-Phenoxy-benzyl- $\mathcal{L}$ -isopropyl-(3,4-
dimethoxy-phenyl)-acetat. (6-Chlor-piperonyl)-2,2-dimethyl-
3-(2,2-dimethyl-vinyl)-cyclopropan-carboxylat und 3'-Phenoxy-
benzyl-2,2-dimethyl-3-indenyl-cyclopropan-carboxylat insek-
10 tizide und akarizide Eigenschaften haben (vergleiche Deutsche
Offenlegungsschriften 2 335 347 und 2 605 828 und USA-Patent
2 357 309).

Es wurden nun die neuen substituierten Phenoxybenzyloxycarbonylderivate der Formel (I)



gefunden,

in welcher

R , R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder Halogen stehen,

5 R^3 für Phenyl oder Phenylthio steht, wobei die Phenylringe gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Alkyl oder Halogen substituiert sein können,

Y für Wasserstoff oder Nitril steht,

10 n für eine ganze Zahl von 1 bis 5 steht und

m für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht.

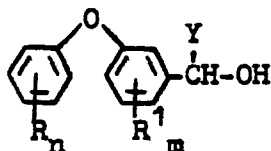
Diese neuen Verbindungen zeichnen sich durch starke insektizide und akarizide Eigenschaften aus.

15 Die allgemeine Formel (I) schließt dabei die verschiedenen möglichen Stereoisomeren, die optischen Isomeren und Mischungen dieser Komponenten ein.

Weiterhin wurde gefunden, daß die substituierten Phenoxybenzyloxycarboxylderivate (I) erhalten werden, wenn man

a) Phenoxybenzylalkohole der Formel (II)

20

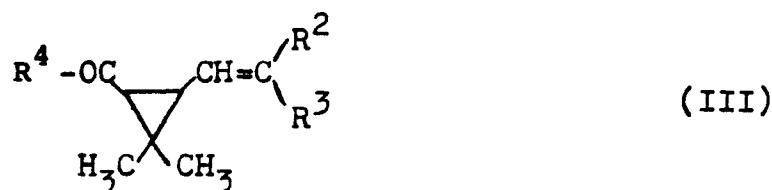


(II)

in welcher

R, R¹, Y, n und m die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Cyclopropancarbonsäurederivaten der Formel



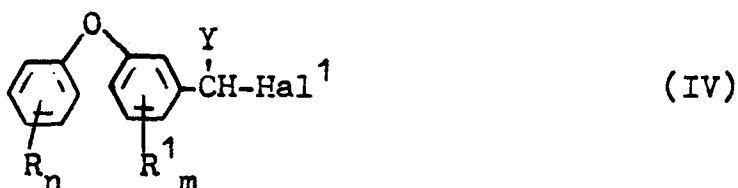
5 in welcher

R² und R³ die oben angegebene Bedeutung haben, und
 R⁴ für Halogen oder C₁₋₄-Alkoxy, vorzugsweise Methoxy oder Äthoxy steht,

Hal für Halogen, vorzugsweise Chlor, steht,

10 gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels umgesetzt oder

b) Phenoxybenzylhalogenide der Formel

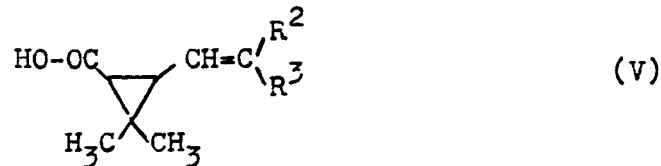


in welcher

15 R, R¹, Y, n und m die oben angegebene Bedeutung haben und

Hal für Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom, steht, mit

Cyclopropancarbonsäurederivaten der Formel



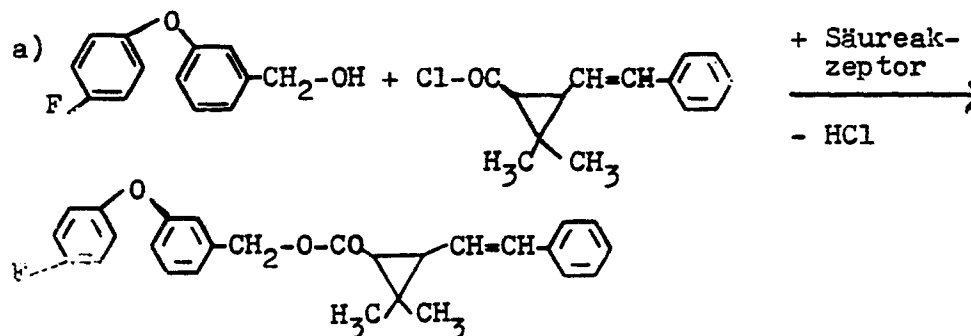
in welcher

R^2 und R^3 die oben angegebene Bedeutung haben,

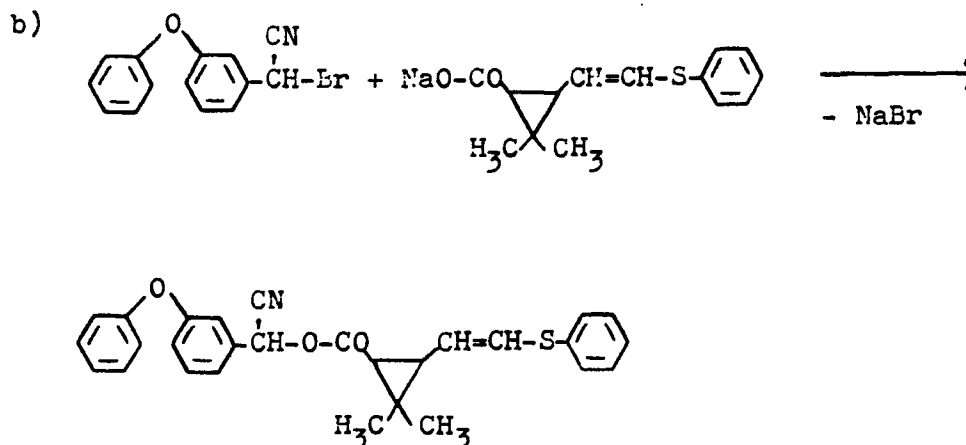
- 5 gegebenfalls in Form der Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze oder gegebenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels umgesetzt.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen substituierten Phenoxybenzyloxycarbonylderivate eine bessere insek-
 10 tizide und akarizide Wirkung als die entsprechenden vorbekannten Produkte analoger Konstitution und gleicher Wirkungsrichtung. Die Produkte gemäß vorliegender Erfindung stellen somit eine echte Bereicherung der Technik dar.

Verwendet man beispielsweise bei Verfahrensvariante a)
 15 3-(4-Fluorphenoxy)-benzylalkohol und 2,2-Dimethyl-3-(2-phenylvinyl)-cyclopropancarbonsäurechlorid und bei Verfahrensvariante b) das Natriumsalz der 2,2-Dimethyl-3-(2-phenylthiovinyl)-cyclopropancarbonsäure und 3-Phenoxy-L-cyan-benzylbromid als Ausgangsmaterialien, so kann der Reaktionsverlauf
 20 durch die folgenden Formelschemata wiedergegeben werden:



- 5 -



Die zu verwendenden Ausgangsstoffe sind durch die Formeln
(II) bis (V) eindeutig allgemein definiert. Vorzugsweise
5 stehen darin jedoch

R und R¹ für Wasserstoff oder Fluor,

R² für Wasserstoff, Chlor oder Brom,

R³ für Phenyl, Phenylthio, Halogenphenyl, wobei Halogen
insbesondere Chlor oder Fluor ist, oder Alkylphenyl,
10 wobei der Alkylrest 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4,
Kohlenstoffatome hat,

R⁴ für Chlor oder Methoxy,

Y für Wasserstoff oder Nitril,

n für eine ganze Zahl von 1 bis 5 und

15 m für eine ganze Zahl von 1 bis 4.

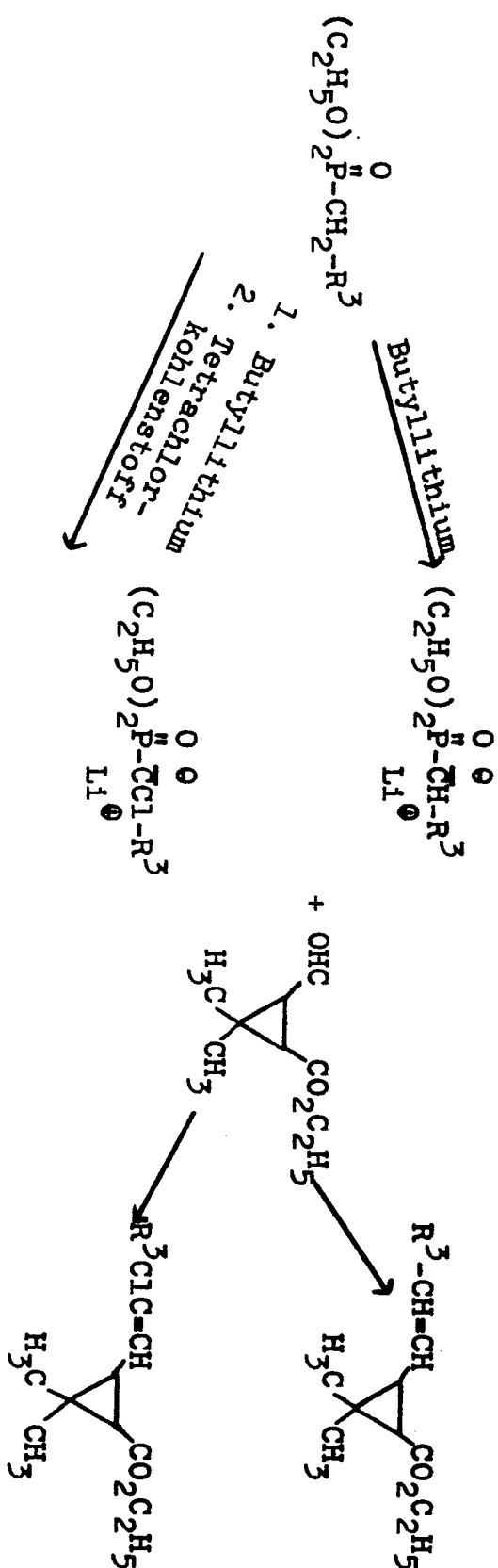
Die als Ausgangsverbindungen zu verwendenden Phenoxybenzyl-
alkohole (II) sind größtenteils bekannt oder nach allgemein
üblichen, in der Literatur beschriebenen Verfahren herstell-
bar (vergleiche Deutsche Offenlegungsschrift 2 547 534).

Le A 18 204

Als Beispiele dafür seien im einzelnen genannt:

- 3-Phenoxy-benzylalkohol
- 3-(4-Fluorphenoxy)-benzylalkohol
- 3-(3-Fluorphenoxy)-benzylalkohol
- 5 3-(2-Fluorphenoxy)-benzylalkohol
- 3-Phenoxy-4-fluor-benzylalkohol
- 3-(4-Fluorphenoxy)-4-fluor-benzylalkohol
- 3-(3-Fluorphenoxy)-4-fluor-benzylalkohol
- 3-(2-Fluorphenoxy)-4-fluor-benzylalkohol
- 10 3-Phenoxy- $\mathcal{L}$ -cyan-benzylalkohol
- 3-(4-Fluorphenoxy)- $\mathcal{L}$ -cyan-benzylalkohol
- 3-(3-Fluorphenoxy)- $\mathcal{L}$ -cyan-benzylalkohol
- 3-(2-Fluorphenoxy)- $\mathcal{L}$ -cyan-benzylalkohol
- 3-Phenoxy-4-fluor- $\mathcal{L}$ -cyan-benzylalkohol
- 15 3-(4-Fluorphenoxy)-4-fluor- $\mathcal{L}$ -cyan-benzylalkohol
- 3-(3-Fluorphenoxy)-4-fluor- $\mathcal{L}$ -cyan-benzylalkohol
- 3-(2-Fluorphenoxy)-4-fluor- $\mathcal{L}$ -cyan-benzylalkohol
- 3-Phenoxy-6-fluor- $\mathcal{L}$ -cyan-benzylalkohol
- 3-(4-Fluorphenoxy)-6-fluor- $\mathcal{L}$ -cyan-benzylalkohol
- 20 3-(3-Fluorphenoxy)-6-fluor- $\mathcal{L}$ -cyan-benzylalkohol
- 3-(2-Fluorphenoxy)-6-fluor- $\mathcal{L}$ -cyan-benzylalkohol.

- Die weiterhin als Ausgangsverbindungen zu verwendenden Cyclopropancarbonsäurederivate (V) können nach literaturbekannten Verfahren aus den teilweise bekannten Cyclopropancarbonsäure-
- 25 Äthylestern (vergleiche Tetrahedron Letters 1976, 43, S. 4359-4362) durch saure oder alkalische Verseifung hergestellt werden. Die freien Säuren werden nach bekannten Verfahren in die entsprechenden Salze oder Säurehalogenide (III) und (V) übergeführt. Die teilweise bekannten Äthylester können wiederum nach literatur-
- 30 turbekannten Verfahren z.B. aus 2,2-Dimethyl-3-formylcyclopropancarbonsäureäthylester und O,O-Diäthylmethanphosphonsäurediesterderivaten nach folgendem Formelschema hergestellt werden:



Als Beispiele für die Cyclopropancarbonsäurederivate (III) und (V) seien im einzelnen genannt:

- 3-[2-Phenyl-vinyl]-, 3-[2-(2-Chlorphenyl)-vinyl]-, 3-[2-(4-Chlorphenyl)-vinyl]-, 3-[2-(3,4-Dichlorphenyl)-vinyl]-, 5 3-[2-(4-Fluorphenyl)-vinyl]-, 3-[2-Pentachlorphenyl-vinyl]-, 3-[2-Pentafluorphenyl-vinyl]-, 3-[2-Phenylthio-vinyl]-, 3-[2-(2-Chlorphenylthio)-vinyl]-, 3-[2-(4-Chlorphenylthio)-vinyl]-, 3-[2-(3,4-Dichlorphenylthio)-vinyl]-, 3-[2-(4-Fluorphenylthio)-vinyl]-, 3-[2-Pentachlorphenyl^{thio}-vinyl]-, 3-[2-Pentafluorphenyl^{thio}-vinyl]-, 10 3-[2-(4-tert.-Butylphenyl)-vinyl]-2,2-dimethylcyclopropancarbonsäure bzw. -2,2-dimethylcyclopropancarbonsäurechlorid, ferner
- 3-[2-Phenyl-2-chlor-vinyl]-, 3-[2-(2-Chlorphenyl)-2-chlor-vinyl]-, 3-[2-(4-Chlorphenyl)-2-chlor-vinyl]-, 3-[2-(3,4-Dichlorphenyl)-2-chlor-vinyl]-, 15 3-[2-(4-Fluorphenyl)-2-chlor-vinyl]-, 3-(2-Pentachlorphenyl)-2-chlor-vinyl-, 3-(2-Pentafluorphenyl-2-chlor-vinyl)-, 3-[2-Phenylthio-2-chlor-vinyl]-, 3-[2-(2-Chlorphenylthio)-2-chlor-vinyl]-, 3-[2-(4-Chlorphenylthio)-2-chlor-vinyl]-, 3-[2-(3,4-Dichlorphenylthio)-2-chlor-vinyl]-, 20 3-[2-(4-Fluorphenylthio)-2-chlor-vinyl]-, 3-[2-Pentachlorphenyl^{thio}-2-chlor-vinyl]-, 3-[2-Pentafluorphenyl^{thio}-2-chlor-vinyl]-, 3-[2-(4-tert.-Butylphenyl)-2-chlor-vinyl]-2,2-dimethylcyclopropancarbonsäure bzw. -2,2-dimethylcyclopropancarbonsäurechlorid, ferner
- 25 3-[2-Phenyl-2-brom-vinyl]-, 3-[2-(2-Chlorphenyl)-2-brom-vinyl]-, 3-[2-(4-Chlorphenyl)-2-brom-vinyl]-, 3-[2-(3,4-Dichlorphenyl)-2-brom-vinyl]-, 3-[2-(4-Fluorphenyl)-2-brom-vinyl]-, 3-[2-Pentachlorphenyl-2-brom-vinyl]-, 3-(2-Pentafluorphenyl-2-brom-vinyl)-, 3-[2-Phenylthio-2-brom-vinyl]-, 3-[2-(2-Chlorphenylthio)-2-brom-vinyl]-, 3-[2-(4-Chlorphenylthio)-2-brom-vinyl]-, 3-[2-(3,4-Dichlorphenylthio)-2-brom-vinyl]-, 3-[2-(4-Fluorphenylthio)-2-brom-vinyl]-, 3-[2-Pentachlorphenyl^{thio}-2-brom-vinyl]-, 3-[2-Pentafluorphenyl^{thio}-2-brom-vinyl]-, 30 3-[2-(4-tert.-Butylphenyl)-2-brom-vinyl]-2,2-dimethyl-

- 9 -

cyclopropancarbonsäure bzw. -2,2-dimethylcyclopropancarbon-
säurechlorid.

- Außerdem werden die Phenoxybenzylhalogenide (IV) als Aus-
gangsverbindungen verwendet, die ebenfalls nach literatur-
bekannten Verfahren herzustellen sind. Als Beispiele dafür
seien im einzelnen genannt:
- 3-Phenoxy-benzylchlorid bzw. -benzylbromid
 - 3-(4-Fluorphenoxy)-benzylchlorid bzw. -benzylbromid
 - 3-(3-Fluorphenoxy)-benzylchlorid bzw. -benzylbromid
 - 10 3-(2-Fluorphenoxy)-benzylchlorid bzw. -benzylbromid
 - 3-Phenoxy-4-fluor-benzylchlorid bzw. -benzylbromid
 - 3-(4-Fluorphenoxy)-4-fluor-benzylchlorid bzw. -benzylbromid
 - 3-(3-Fluorphenoxy)-4-fluor-benzylchlorid bzw. -benzylbromid
 - 3-(2-Fluorphenoxy)-4-fluor-benzylchlorid bzw. -benzylbromid
 - 15 3-Phenoxy- ℓ -cyan-benzylchlorid bzw. -benzylbromid
 - 3-(4-Fluorphenoxy)- ℓ -cyan-benzylchlorid bzw. -benzylbromid
 - 3-(3-Fluorphenoxy)- ℓ -cyan-benzylchlorid bzw. -benzylbromid
 - 3-(2-Fluorphenoxy)- ℓ -cyan-benzylchlorid bzw. -benzylbromid
 - 3-Phenoxy-4-fluor- ℓ -cyan-benzylchlorid bzw. -benzylbromid
 - 20 3-(4-Fluorphenoxy)-4-fluor- ℓ -cyan-benzylchlorid bzw. -benzylbromid
 - 3-(3-Fluorphenoxy)-4-fluor- ℓ -cyan-benzylchlorid bzw. -benzylbromid
 - 3-(2-Fluorphenoxy)-4-fluor- ℓ -cyan-benzylchlorid bzw. -benzylbromid
 - 3-Phenoxy-6-fluor- ℓ -cyan-benzylchlorid bzw. -benzylbromid
 - 3-(4-Fluorphenoxy)-6-fluor- ℓ -cyan-benzylchlorid bzw. -benzylbromid
 - 25 3-(3-Fluorphenoxy)-6-fluor- ℓ -cyan-benzylchlorid bzw. -benzylbromid
 - 3-(2-Fluorphenoxy)-6-fluor- ℓ -cyan-benzylchlorid bzw. -benzylbromid.

Als Säureakzeptoren können alle üblichen Säurebindemittel
Verwendung finden. Besonders bewährt haben sich Alkalicarbon-
ate und -alkoholate, wie Natrium- und Kaliumcarbonat,
30 Natrium- und Kaliummethylat bzw. -äthylat, ferner aliphati-
sche, aromatische oder heterocyclische Amine, beispielsweise

Triäthylamin, Trimethylamin, Dimethylanilin, Dimethylbenzylamin und Pyridin.

Die Reaktionstemperatur kann innerhalb eines größeren Bereichs variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0 und 150°C, vorzugsweise bei der Verfahrensvariante a) bei 10 bis 40°C und bei der Verfahrensvariante b) bei 100 bis 130°C.

Die Umsetzung läßt man im allgemeinen bei Normaldruck ablaufen.

Die Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen werden bevorzugt unter Mitverwendung geeigneter Lösungs- oder Verdünnungsmittel durchgeführt. Als solche kommen praktisch alle inerten organischen Solventien infrage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische und aromatische, gegebenenfalls chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Benzin, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol, oder Äther, z.B. Diäthyl- und Dibutyläther, Dioxan, ferner Ketone, beispielsweise Aceton, Methyläthyl-, Methylisopropyl- und Methylisobutylketon, außerdem Nitrile, wie Aceto- und Propionitril, oder Formamide, z.B. Dimethylformamid.

Zur Durchführung der Verfahrensvariante a) setzt man die Ausgangsstoffe vorzugsweise im äquimolaren Verhältnis ein. Ein Überschuß der einen oder anderen Reaktionskomponente bringt keine wesentlichen Vorteile. Die Reaktionskomponenten werden meist in einem der angegebenen Lösungsmittel zusammengegeben und in Gegenwart eines Säureakzeptors meist bei erhöhter Temperatur ein bis mehrere Stunden gerührt. Danach arbeitet man die Reaktionsmischung in der Weise auf, daß man sie in Wasser gießt, die organische Phase abtrennt und diese dann wie üblich durch Waschen, Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels aufarbeitet.

- 11 -

Bei der Umesterung nach Verfahrensvariante a) wird in üblicher Weise so verfahren, daß man den Methyl- oder Äthyl-Ester der Cyclopropan-carbonsäure gegebenenfalls in einem geeigneten Lösungsmittel zusammen mit 10-30 % Überschuß des
5 Alkohols der Formel (II) vorlegt und unter Zugabe von Alkalimethylat oder -äthylat erhitzt. Der entstehende niedriger siedende Alkohol wird dabei laufend abdestilliert.

Bei der Durchführung der Verfahrensvariante b) setzt man vorzugsweise das Cyclopropan-carbonsäurederivat in Form eines
10 Alkalisalzes ein. Dieses wird in einem der angegebenen Lösungsmittel zusammen mit dem Benzylhalogenidderivat auf 80°-140°C erhitzt. Ein Überschuß der einen oder anderen Reaktionskomponente bringt keine Vorteile. Nach beendeter
15 Reaktion wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und die organische Phase wie oben beschrieben aufgearbeitet.

Die neuen Verbindungen fallen in Form von Ölen an, die sich meist nicht unzersetzt destillieren lassen, jedoch durch sogenanntes "Andestillieren", d. h. durch längeres Erhitzen unter
20 vermindertem Druck auf mäßig erhöhte Temperaturen von den letzten flüchtigen Anteilen befreit und auf diese Weise gereinigt werden. Zu ihrer Charakterisierung dient der Brechungsindex oder der Siedepunkt.

Die erfindungsgemäßen substituierten Phenoxybenzyloxycarbonyl-
25 derivate wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinär-medizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten), wie parasitierende Fliegenlarven und Zecken.

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

- 10 Aus der Ordnung der Isopoda z. B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.
Aus der Ordnung der Diplopoda z. B. *Blaniulus guttulatus*.
Aus der Ordnung der Chilopoda z. B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*
Aus der Ordnung der Symphyla z. B. *Scutigera immaculata*.
15 Aus der Ordnung der Thysanura z. B. *Lepisma saccharina*.
Aus der Ordnung der Collembola z. B. *Onychiurus armatus*.
Aus der Ordnung der Orthoptera z. B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria*
20 *migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.
Aus der Ordnung der Dermaptera z. B. *Forficula auricularia*.
Aus der Ordnung der Isoptera z. B. *Reticulitermes* spp..
Aus der Ordnung der Anoplura z. B. *Phylloxera vastatrix*,
25 *Pemphigus* spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp.
Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes* spp., *Damalinea* spp.
Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*,
30 *Thrips tabaci*.
Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.
Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*,
35 *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*,

- Doralis pomi*, *Eribsoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederæ*, *Pseudococcus* spp.,
 5 *Psylla* spp..
 Aus der Ordnung der Lepidoptera z. B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blanchardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*,
 10 *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*,
 15 *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysis ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.
 Aus der Ordnung der Coleoptera z. B. *Anobium punctatum*,
 20 *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp.,
 25 *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 psyllodes*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp.,
 30 *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*.
 Aus der Ordnung der Hymenoptera z. B. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.
 Aus der Ordnung der Diptera z. B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp.,
 35 *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.,
Le A 18 204

Bibio hortulanus, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomya hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.

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

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

Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptruta oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp.,

- 10 *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp..

- Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Schäume, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Aerosole, Suspensions-Emulsionskonzentrate, Saatgutpuder, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä. sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.
- 15
- 20

- Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen infrage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chloräthylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraf-
- 25
- 30

- fine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Äther und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyl-äthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethyl-
- 5 sulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid;
- 10 als feste Trägerstoffe: 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:
- 15 gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehle, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier-
- 20 und/oder schaum erzeugende Mittel: nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyäthylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyäthylen-Fettalkohol-Äther, z.B. Alkylaryl-polyglykol-äther, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel: z.B. Lignin-Sulfitab-
- 25 laugen und Methylcellulose.

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

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

- 16 -

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

5 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 den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen.

10 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.

15 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 gekälkten Unterlagen aus.

20 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
2 5 (pour-on and spot-on) und des Einpuderns sowie durch parenterale Anwendung in Form beispielsweise der Injektion.

Beispiel A

Phaedon-Larven-Test

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid

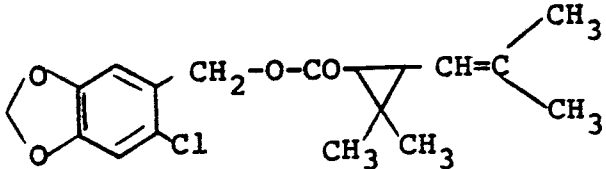
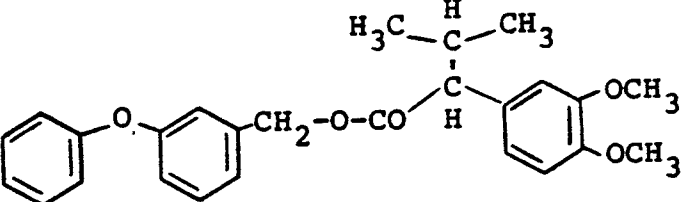
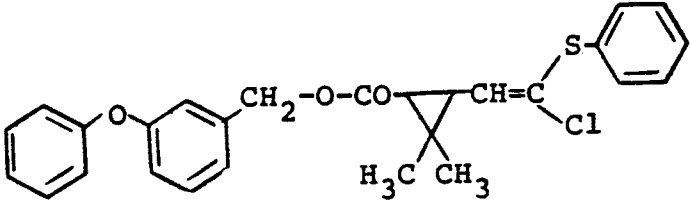
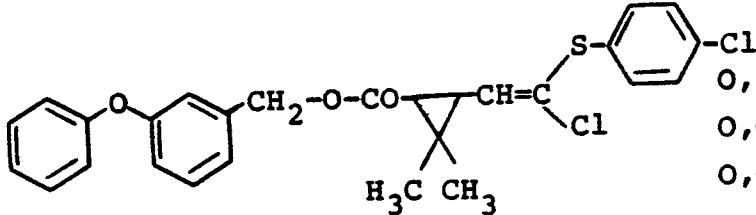
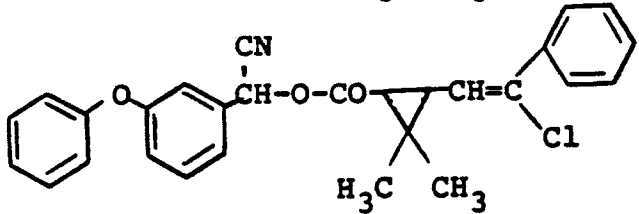
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykoläther

- 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 Mit der Wirkstoffzubereitung besprüht man Kohlblätter (*Brassica oleracea*) tropfnaß und besetzt sie mit Meerrettichblattkäfer-Larven (*Phaedon Cochleariae*).

- Nach den angegebenen Zeiten wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Käfer-Larven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Käfer-Larven abgetötet wurden.
- 15

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen, Zeiten der Auswertung und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

T a b e l l e
(pflanzenschädigende Insekten)
Phaedon-Larven-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 3 Tagen
	0,1 0,01 0,001	100 100 0
(bekannt)		
	0,1 0,01 0,001	100 90 0
(bekannt)		
	0,1 0,01 0,001	100 100 100
	0,1 0,01 0,001	100 100 100
	0,1 0,01 0,001	100 100 100

Beispiel B

Myzus-Test (Kontakt-Wirkung)

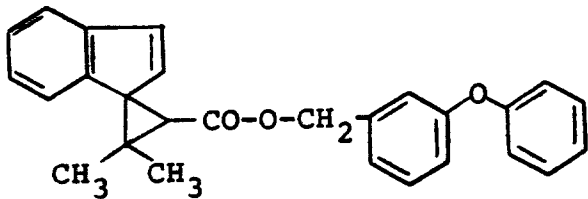
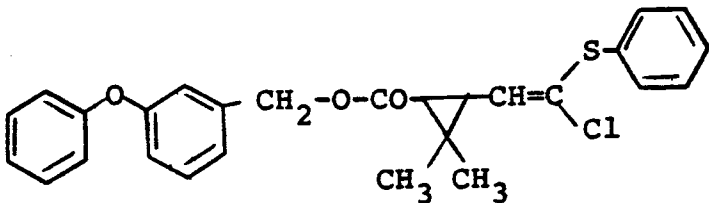
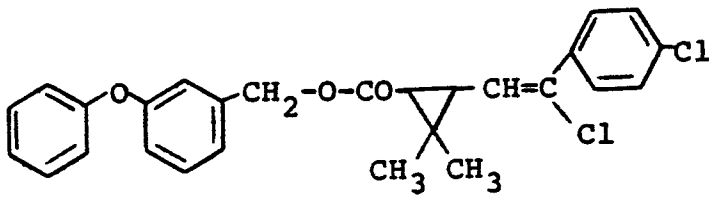
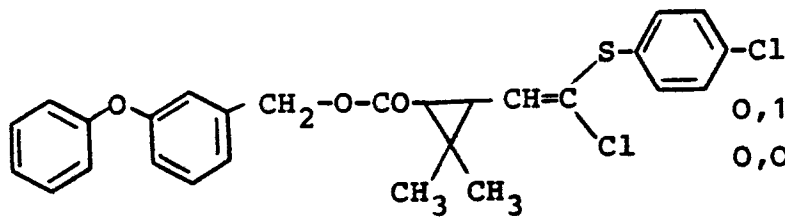
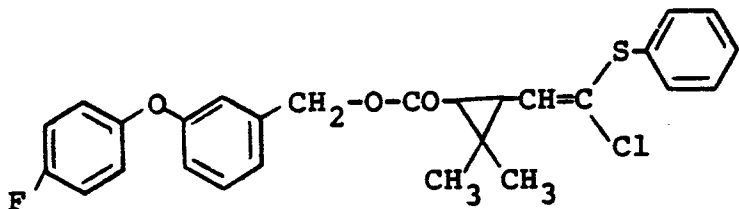
Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator : 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoläther

- 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 Mit der Wirkstoffzubereitung werden Kohlpflanzen (*Brassica oleracea*), welche stark von der Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*) befallen sind, tropfnaß besprüht.

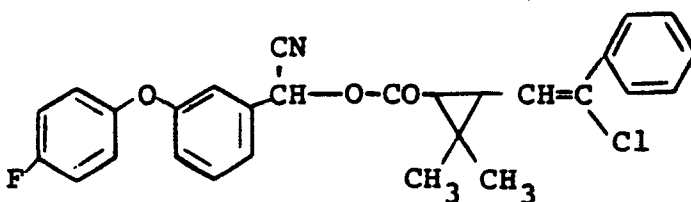
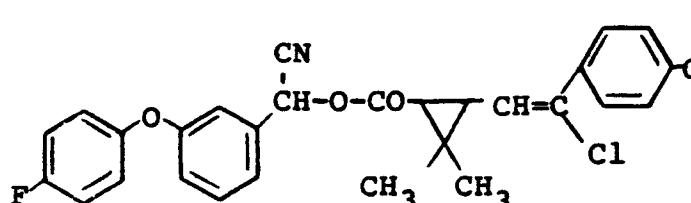
- Nach den angegebenen Zeiten wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Blattläuse abgetötet wurden.
- 15

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen, Auswertungszeiten und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

T a b e l l e
(pflanzenschädigende Insekten)
Myzus-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in %	Abtötungs- grad in % nach 1 Tag
	0,1 0,01	50 0
(bekannt)		
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 90
	0,1 0,01	100 90
	0,1 0,01	100 95

T a b e l l e (Fortsetzung)
(pflanzenschädigende Insekten)
Myzus-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in %	Abtötungsgrad in % nach 1 Tag
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100

Beispiel C

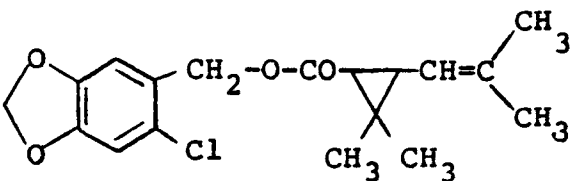
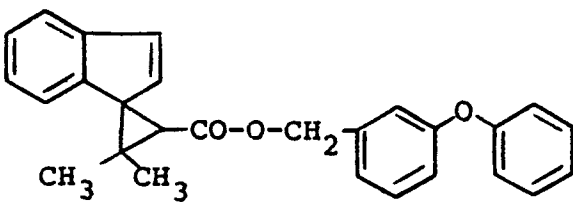
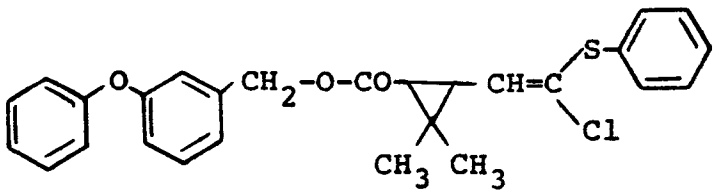
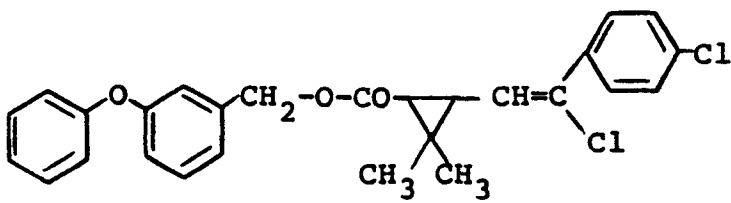
Tetranychus-Test (resistent)

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpoliglykoläther

- 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 Mit der Wirkstoffzubereitung werden Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Entwicklungsstadien der gemeinen Spinnmilbe oder Bohnenspinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, tropfnaß besprüht.
- 15 Nach den angegebenen Zeiten wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet wurden.

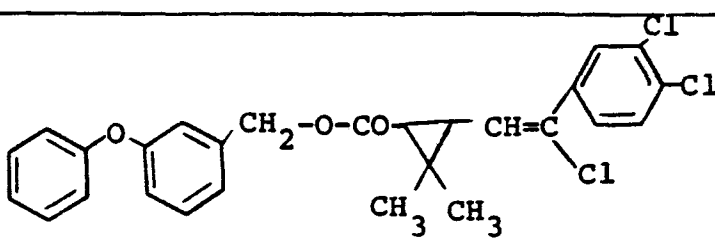
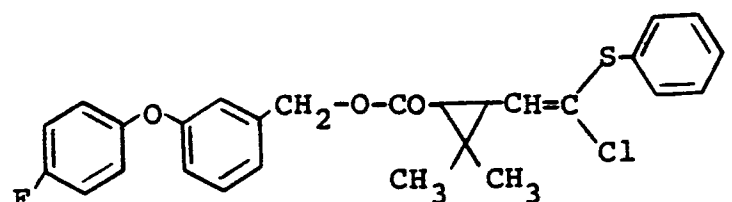
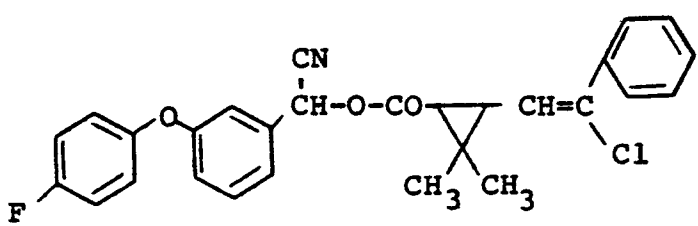
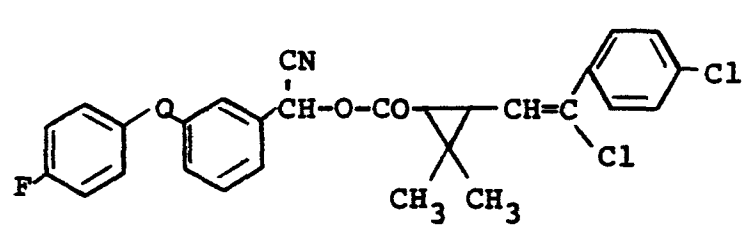
Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen, Auswertungszeiten und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

T a b e l l e
(pflanzenschädigende Insekten)
Tetranychus-Test

Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 2 Tagen
	0,1	0
(bekannt)		
	0,1	0
(bekannt)		
	0,1	90
	0,1	98

0000345

T a b e l l e (Fortsetzung)
(pflanzenschädigende Insekten)
Tetranychus-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in %	Abtötungsgrad in % nach 2 Tagen
	0,1	98
	0,1	90
	0,1	98
	0,1	100

Beispiel D

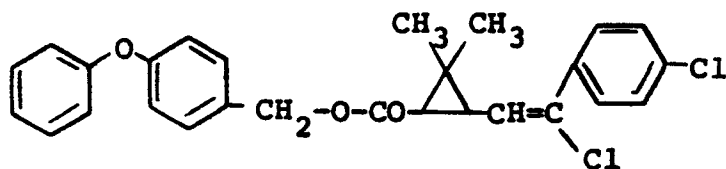
Test mit parasitierenden adulten Rinderzecken (*Boophilus microplus res.*)

Lösungsmittel: Alkylarylpolyglykoläther

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man die betreffende aktive Substanz mit dem angegebenen Lösungsmittel im Verhältnis 1:2 und verdünnt das so erhaltene Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 10 10 adulte Rinderzecken (*b. microplus res.*) werden in der zu testenden Wirkstoffzubereitung 1 Min. getaucht. Nach Überführung in Plastikbecher und Aufbewahrung in einem klimatisierten Raum wird der Abtötungsgrad in Prozent bestimmt, wobei 100 % bedeuten, daß alle und 0 %, daß keine
- 15 Zecken abgetötet worden sind.

Tabelle

Wirkstoff	Wirkstoffkon- zentration in ppm	abtötende Wirkung in %
-----------	------------------------------------	---------------------------



10 000

100

Beispiel E

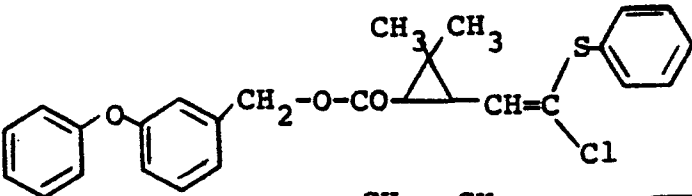
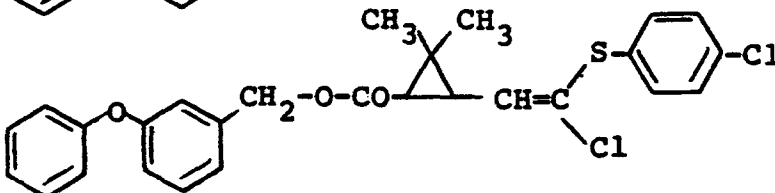
Test mit parasitierenden Fliegenlarven (*Lucilia cuprina*)

Emulgator: 80 Gewichtsteile Alkylaryl-glyköläther

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung
5 vermischt man 20 Gewichtsteile der betreffenden aktiven
Substanz mit der angegebenen Menge des Emulgators und ver-
dünnt das so erhaltene Gemisch mit Wasser auf die gewünsch-
te Konzentration.

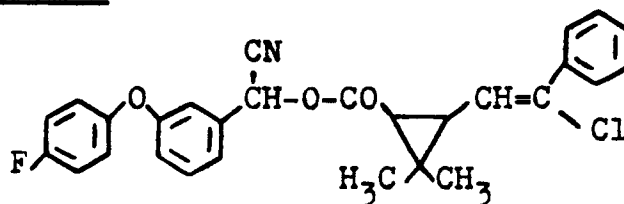
Etwa 20 Fliegenlarven (*Lucilia cuprina*) werden in ein mit
10 Wattestopfen entsprechender Größe beschicktes Teströhr-
chen gebracht, welches ca. 3 ml einer 20 %igen Eigelbpul-
ver-Suspension in Wasser enthält. Auf diese Eigelbpulver-
Suspension werden 0,5 ml der Wirkstoffzubereitung gebracht.
Nach 24 Stunden wird der Abtötungsgrad in % bestimmt. Dabei
15 bedeuten 100 %, daß alle und 0 %, daß keine Larven abgetötet
worden sind.

Tabelle

Wirkstoff	Wirkstoffkon- zentration in %	abtötende Wir- kung in %
	1000	100
	1000	100

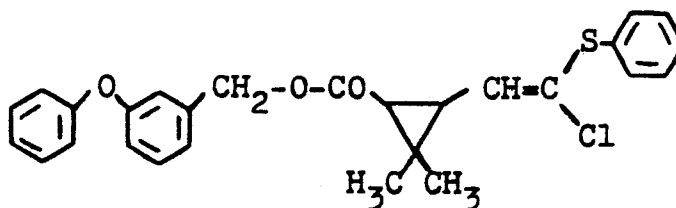
Herstellungsbeispiele

Beispiel 1:



- 7,3 g (0,03 Mol) 3-(4-Fluorphenoxy)- $\mathcal{L}$ -cyanbenzylalkohol und 8,1 g (0,03 Mol) 2,2-Dimethyl-3-(2-phenyl-2-chlorvinyl)-cyclopropanecarbonsäurechlorid werden in 150 ml wasserfreiem Toluol gelöst und bei 25 - 30°C 2,4 g (0,03 Mol) Pyridin, gelöst in 50 ml Toluol, unter Rühren zugetropft. Anschließend wird weitere 3 Stunden bei 25°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in 150 ml Wasser gegossen, die organische Phase abgetrennt und nochmals mit 100 ml Wasser gewaschen. Anschließend wird die Toluolphase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Letzte Lösungsmittelreste werden durch kurzes Andestillieren bei 60°C/1 Torr Badtemperatur entfernt. Man erhält 12,0 g (84 % der Theorie) 3'-(4-Fluorphenoxy)- $\mathcal{L}$ -cyanbenzyl-2,2-dimethyl-(2-phenyl-2-chlorvinyl)-cyclopropanecarboxylat als gelbes Öl mit dem Brechungsindex n_D^{24} : 1,5670.

Beispiel 2:

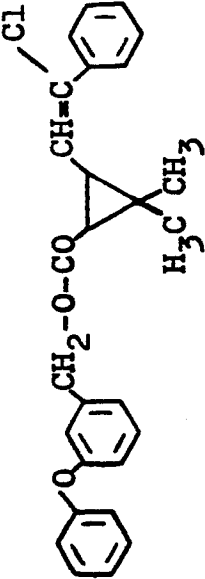
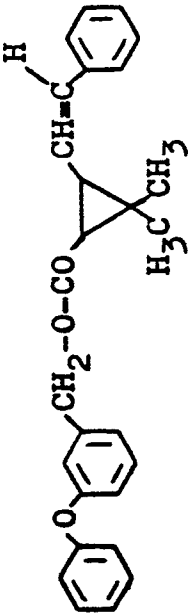
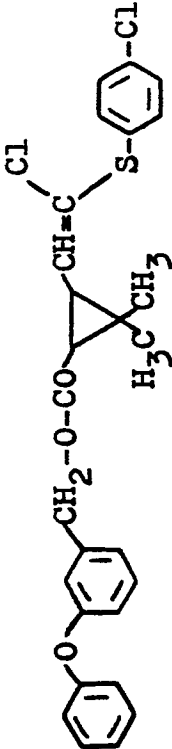
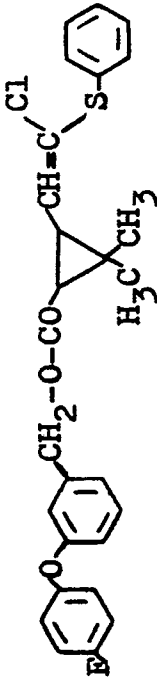
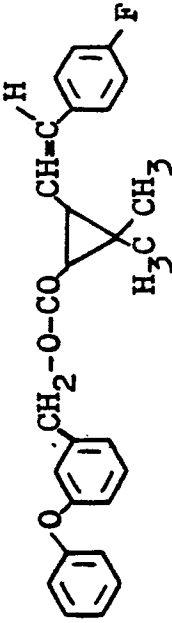


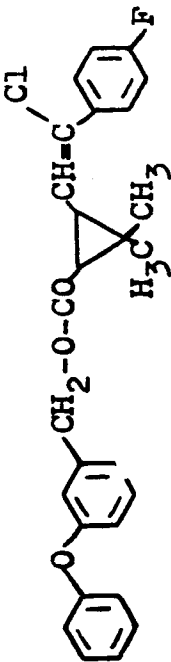
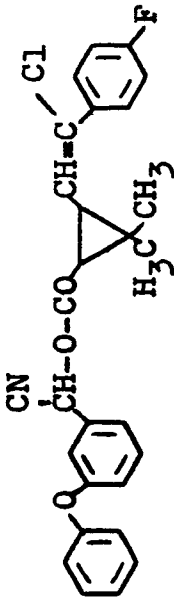
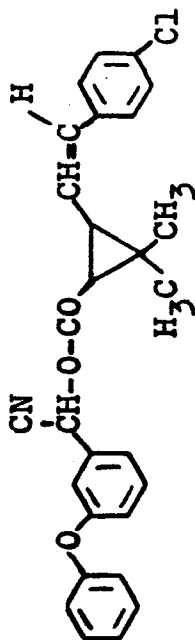
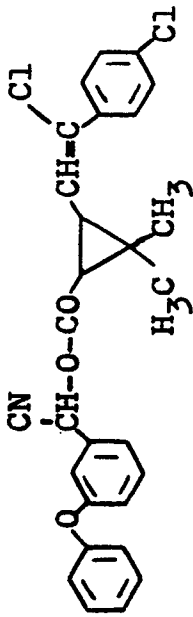
- 24,3 g (0,05 Mol) 2,2-Dimethyl-3-(2-phenylthio-2-chlorvinyl)-cyclopropanecarbonsäure-natriumsalz werden in 150 ml Dimethylformamid gelöst und zusammen mit 15,8 g (0,06 Mol) 3-Phenoxybenzylbromid 4 Stunden auf 120°C erhitzt. Nach beendeter

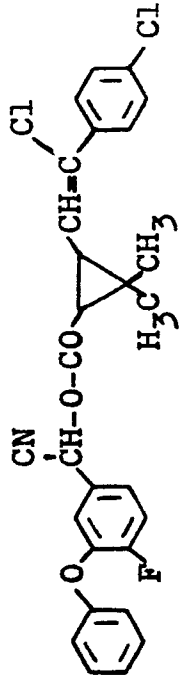
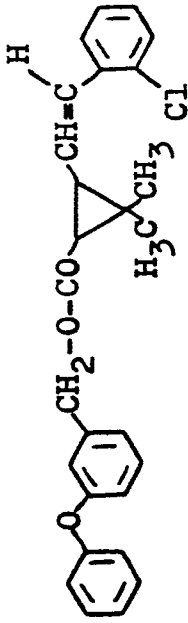
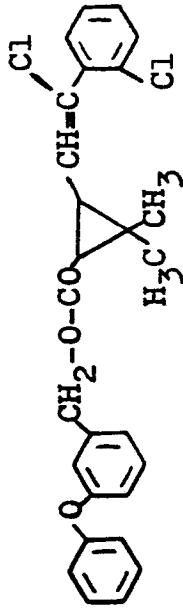
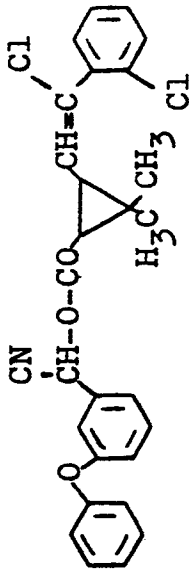
Reaktion wird das Dimethylformamid im Vakuum abdestilliert und der verbleibende Rückstand in 200 ml Methylenchlorid aufgenommen. Anschließend wird zweimal mit je 150 ml Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase über Natriumsulfat ge-
5 trocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Letzte Lösungsmittelreste werden durch kurzes Andestillieren bei 60°C/1 Torr Badtemperatur entfernt. Man erhält 15 g (53,8 % der Theorie) 3'-Phenoxy-benzyl-2,2-dimethyl-(2-phenylthio-2-chlorvinyl)-cyclopropancarboxylat als gelbes Öl mit dem
10 Brechungsindex n_D^{23} : 1,5948.

In analoger Weise können die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

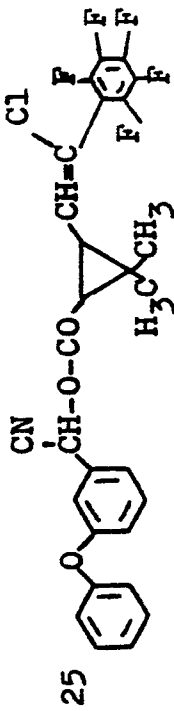
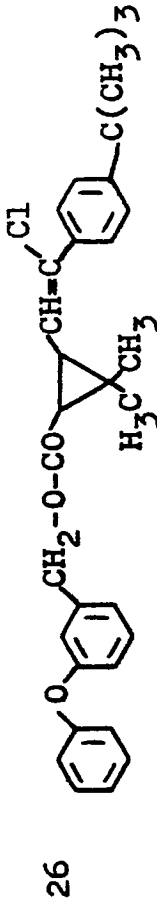
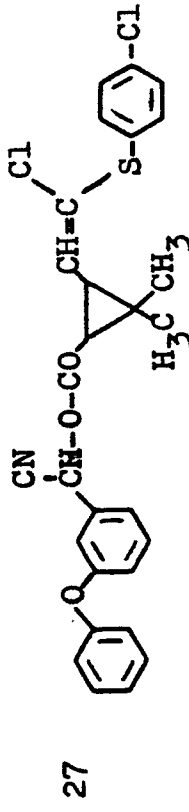
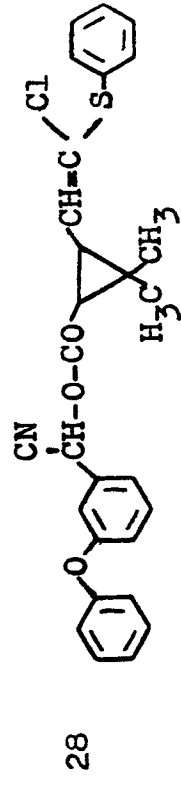
Bei- spiel Nr.	Konstitution	Ausbeute (% der Theorie)	Brechungs- index:
3		72	$n_D^{22}: 1,5851$
4		49,8	$n_D^{24}: 1,5872$
5		73,9	$n_D^{24}: 1,6014$
6		71	$n_D^{24}: 1,5705$
7		58,9	$n_D^{23}: 1,5914$

Bei- spiel Nr.:	Konstitution	Ausbeute (% der Theorie)	Brechungs- index:
8		67,5	n_D^{23} : 1,5782
9		82	n_D^{23} : 1,5805
10		47	n_D^{24} : 1,6017
11		51,9	n_D^{23} : 1,5961
12		62,5	n_D^{26} : 1,5762

Bei- spiel Nr.:	Konstitution	Ausbeute (% der Theorie)	Brechungsindex:
13		66,6	n_D^{26} : 1,5790
14			
15			
16		82,2	n_D^{25} : 1,5900

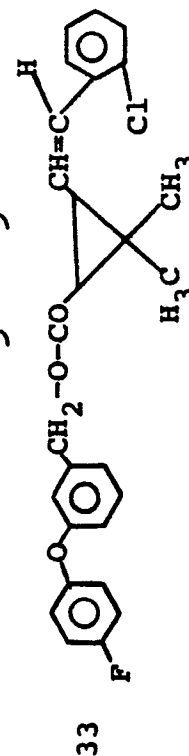
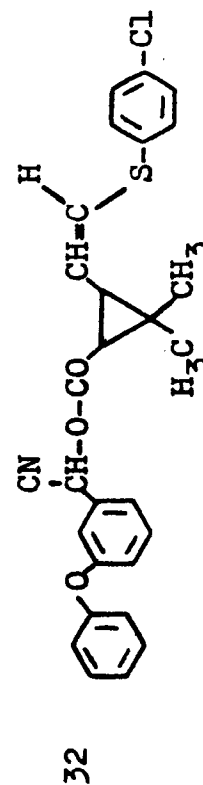
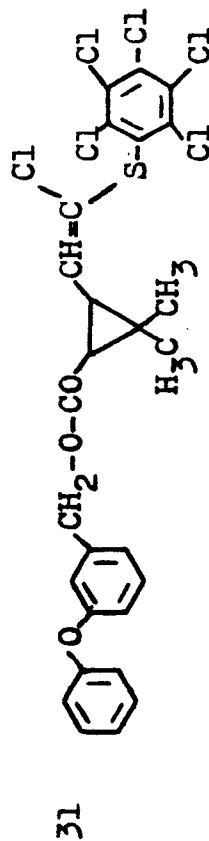
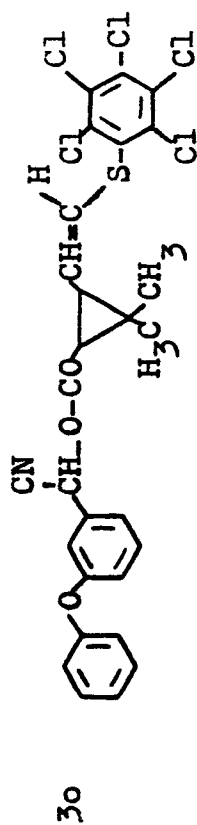
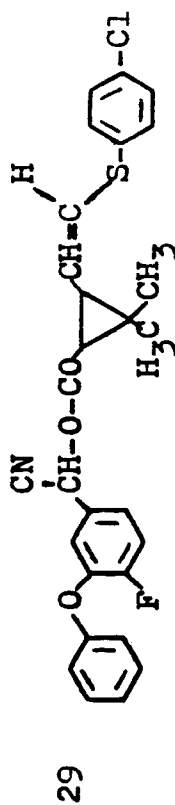
Bei- spiel Nr.:	Konstitution	Ausbeute (% der Theorie)	Brechungs- index: n_D^{25}
17		85,2	n_D^{25} : 1,5831
18		74,0	n_D^{25} : 1,5945
19		68,3	n_D^{25} : 1,5896
20			

Bei- spiel Nr.:	Konstitution	Ausbeute (% der Theorie)	Brechungsindex:
21			
22			
23			
24			

Bei- spiel Nr.: Konstitution	Ausbeute (% der Theorie) Brechungsindex:
25 	
26 	
27 	
28 	

Bei-
spiel
Nr.: Konstitution

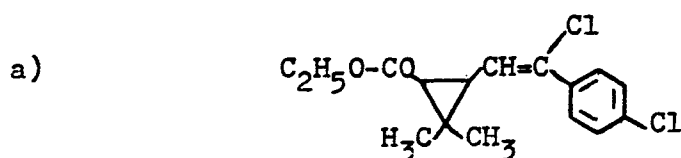
Ausbeute
(% der
Theorie) Brechungsindex:



88,7

 n_D^{25} : 1,5868

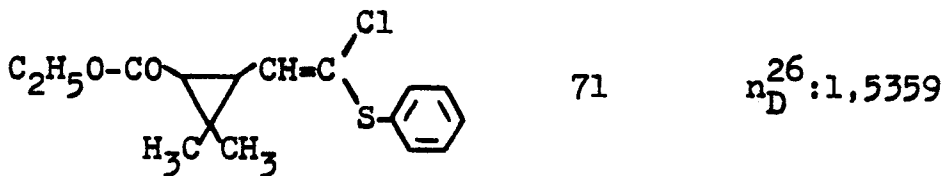
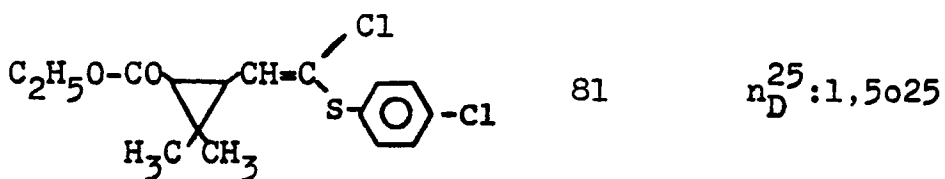
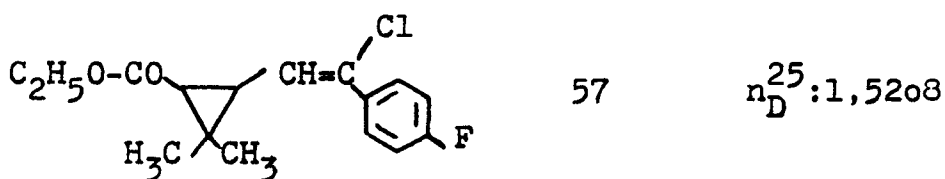
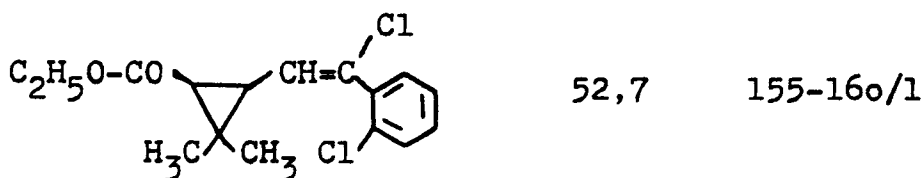
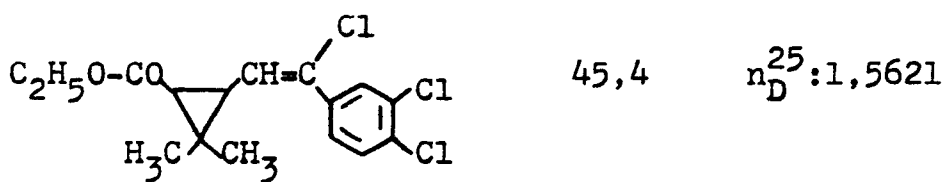
Die als Ausgangsverbindungen benötigten Cyclopropan-carbonsäuren (V) bzw. deren Salze und Säurechloride (III) können wie im folgenden beschrieben hergestellt werden:



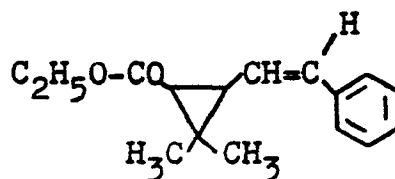
- 5 26,3 g (0,1 Mol) 4-Chlorbenzyl-phosphonsäurediäthylester werden in 400 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst und auf -70°C abgekühlt. Im Stickstoffgegenstrom und unter gutem Rühren werden 0,11 Mol n-Butyllithium (15%ige Lösung in Hexan) zugetropft und dann die Reaktionsmischung noch 15
- 10 Minuten bei -70°C nachgerührt. Anschließend werden weiterhin unter Stickstoff 15,4 g (0,1 Mol) Tetrachlorkohlenstoff bei -70°C zugetropft, die Reaktionsmischung färbt sich dabei rotbraun. Nach weiterem 15-minütigem Rühren gibt man bei -65°C
- 15 13,6 g (0,1 Mol) 2,2-Dimethyl-3-formyl-cyclopropan-carbonsäureäthylester zu. Man läßt dann die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur kommen und rührt noch 3 Stunden bei 25°C nach. Der Reaktionsansatz wird dann in 2 l Wasser gegossen und mit 600 ml Äther extrahiert. Die Ätherphase wird über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen
- 20 und der ölige Rückstand bei 150-155°C/2 Torr destilliert. Man erhält in 54,3%iger Ausbeute 2,2-Dimethyl-3-(2-chlor-2-p-chlor-phenyl-vinyl)-cyclopropan-carbonsäureäthylester.

Analog können dargestellt werden:

Konstitution	Ausbeute Physikal. Daten (% der (Brechungsindex: Theorie) Siedepunkt °C/Torr)	
--------------	---	--



b)

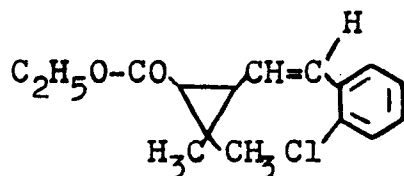


- 22.8 g (0,1 Mol) Benzyl-phosphonsäurediäthylester werden in 400 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst und auf -70°C abgekühlt. Im Stickstoffgegenstrom und unter gutem Rühren werden
- 5 0,11 Mol n-Butyllithium (15%ige Lösung in Hexan) zugetropft, dann wird noch 15 Minuten bei -70°C nachgerührt und anschließend werden bei -65°C ebenfalls noch unter Stickstoff 18,6 g (0,1 Mol) 2,2-Dimethyl-3-formyl-cyclopropanecarbonsäureäthylester zugetropft. Man läßt dann die Reaktionsmischung auf
- 10 Raumtemperatur kommen und rührt noch 3 Stunden bei 25°C . Der Reaktionsansatz wird dann in 2 l Wasser gegossen und mit 600 ml Äther extrahiert. Die Ätherphase wird über Natriumsulfat getrocknet und dann das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der ölige Rückstand wird bei $145-150^{\circ}\text{C}/3$ Torr destil-
- 15 liert. Man erhält in 69,6%iger Ausbeute 2,2-Dimethyl-3-(2-phenyl-vinyl)-cyclopropanecarbonsäureäthylester mit dem Brechungsindex n_D^{23} : 1,5022.

Analog können dargestellt werden:

Konstitution	Ausbeute Physikal. Daten	
	(% der Theorie)	(Brechungsindex: Siedepunkt $^{\circ}\text{C}/\text{Torr}$)
20 <chem>CCOC(=O)C1(C)C(C1)/C=C/c2cc(Cl)cc(Cl)c2</chem>	70,2	n_D^{25} : 1,5584
<chem>CCOC(=O)C1(C)C(C1)/C=C/c2ccccc2F</chem>	49,6	n_D^{25} : 1,5057

Konstitution	Ausbeute (% der Theorie)	Physikal. Daten (Brechungsindex: Siedepunkt °C/Torr)
--------------	--------------------------------	--



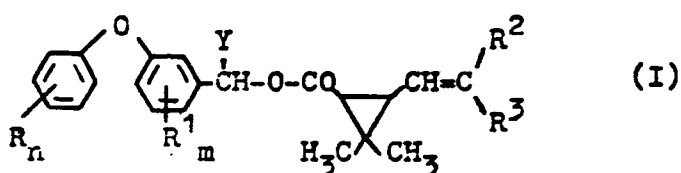
46

150-155/1

- 5 Die nach Beispiel a) oder b) dargestellten Cyclopropan-
carbonsäureäthylester werden nach bekannten Methoden sauer
oder alkalisch zu den entsprechenden Säuren verseift. Diese
werden nach ebenfalls bekannten Verfahren in die entspre-
chenden Salze (z.B. Alkali- oder Ammoniumsalze) bzw. Säure-
10 chloride übergeführt.

Patentansprüche

1. Substituierte Phenoxybenzyloxycarbonylderivate der Formel (I)



5 in welcher

R, R¹ und R² gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder Halogen stehen,

10 R³ für Phenyl oder Phenylthio steht, wobei die Phenylringe gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Alkyl oder Halogen substituiert sein können,

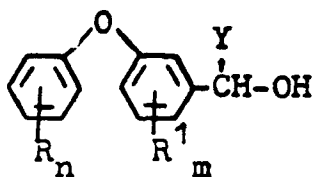
Y für Wasserstoff oder Nitril steht,

n für eine ganze Zahl von 1 bis 5 steht und

15 m für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht.

2. Verfahren zur Herstellung der substituierten Phenoxybenzyloxycarbonylderivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) Phenoxybenzylalkohole der Formel (II)

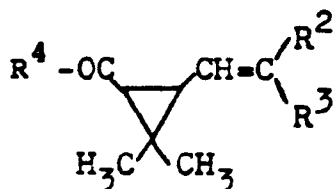


(II)

in welcher

R , R^1 , Y , n und m die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Cyclopropan-carbonsäurederivaten der Formel



(III)

5

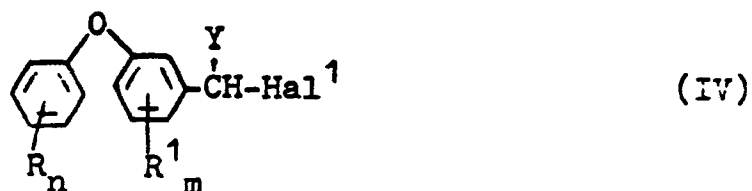
in welcher

R^2 und R^3 die oben angegebene Bedeutung haben, und
 R^4 für Halogen oder C_{1-4} -Alkoxy, vorzugsweise Methoxy oder Äthoxy steht,

10 Hal für Halogen, vorzugsweise Chlor, steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels umgesetzt oder

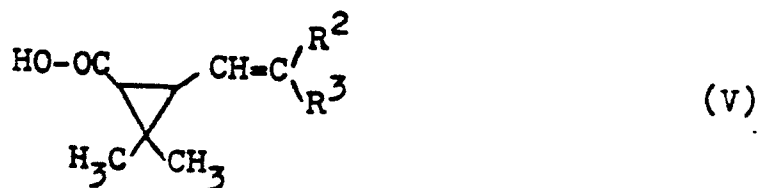
b) Phenoxybenzylhalogenide der Formel



in welcher

R , R^1 , Y , n und m die oben angegebene Bedeutung haben
und

- 5 Hal für Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom,
steht, mit Cyclopropan-carbonsäurederivaten
der Formel



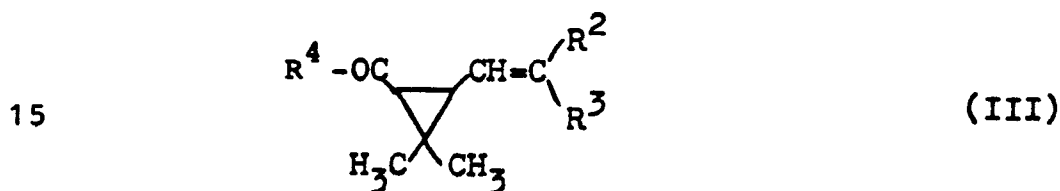
in welcher

- 10 R^2 und R^3 die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Form der Alkali-, Erdalkali- oder
Ammoniumsalze oder gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Lösungsmittels umgesetzt.

- 15| 3. Insektizide und akarizide Mittel, gekennzeichnet durch
einen Gehalt an substituierte Phenoxybenzyloxycarbonyl-
derivate der Formel (I), gemäß Anspruch 1.

4. Verwendung von substituierten Phenoxybenzyloxycarbonylderivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Insekten und Acarina.
5. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten und Acarina, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte Phenoxybenzyloxycarbonylderivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf Insekten, Acarina und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
- 10 6. Verfahren zur Herstellung von insektiziden und akariziden Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte Phenoxybenzyloxycarbonylderivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.
7. Cyclopropancarbonsäurederivate der Formel (III)



in welcher

R^2 und R^3 die oben angegebene Bedeutung haben, und
 R^4 für OH, Halogen oder C_{1-4} -Alkoxy, vorzugsweise Methoxy oder Äthoxy steht, wobei R^4 für den Fall,
 20 daß R^3 für Phenyl steht, für OH, Halogen oder Methoxy steht.



00083452

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.')
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
P	<u>FR - A - 2 362 588</u> (FMC CORPORATION) * Ansprüche 1-7 * & NL - 77 09392 DE - 2 738 150 —	1, 3-6	C 07 C 69/74 C 07 C 121/75 C 07 C 149/40 A 01 N 9/20 A 01 N 9/24
P	<u>NL - A - 77 01321</u> (CIBA-GEIGY) * Ansprüche 1, 14, 15; Seite 2 * —	1-6	
A	<u>GB - A - 1 207 371</u> (ROUSSEL-UCLAF) * Seite 1, Anspruch 59 * —	1, 3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.')
	<u>FR - A - 2 067 854</u> (ROUSSEL-UCLAF) * Seite 1, Formel 1 * —	7	C 07 C 69/74 C 07 C 121/75 C 07 C 149/40 A 01 N 9/20 A 01 N 9/24
P	CHEMICAL ABSTRACTS, 1978, Vol. 88, p74106c, Colombus, Ohio, Japan Kokai 77 116 440 "Cyclopropane- carboxylate esters", 29 September '77 * Formel I *	7	
A	INTERNATIONAL JOURNAL OF METHODS IN SYNTHETIC ORGANIC CHEMISTRY, 1975, p283, Nr. 4363, Stuttgart, Vinylcyclopropanes * Formel 3 *	7	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
			&: Mitglied der gleichen Patent- familie, Übereinstimmendes Dokument
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 02-10-1978	Prüfer BONNEVALLE