



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 685 090 A5

⑤ Int. Cl.°: A 01 N 43/28

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 2635/92

⑦ Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

㉑ Anmeldungsdatum: 25.08.1992

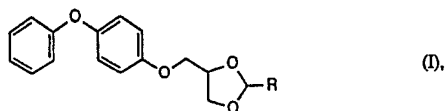
㉒ Patent erteilt: 31.03.1995

④ Patentschrift
veröffentlicht: 31.03.1995

⑦ Erfinder:
Karrer, Friedrich, Dr., Zofingen
Streibert, Hans-Peter, Magden

⑤ Verfahren zur Bekämpfung von Insekten.

⑤ In einem Verfahren zur Bekämpfung von gewissen Insekten aus der Ordnung Homoptera oder aus der Ordnung Lepidoptera, wie in den Ansprüchen 1 bis 10 beansprucht, werden Verbindungen der Formel



worin R Ethyl oder Propyl ist, eingesetzt. Neben diesem Verfahren zur Bekämpfung von Insekten werden auch entsprechende Insektenbekämpfungsmittel, deren Wirkstoff aus erwähnten Verbindungen ausgewählt ist, wie in Anspruch 11 beansprucht, ein Verfahren zur Herstellung dieser Mittel, wie in Anspruch 12 beansprucht, die Verwendung dieser Mittel, wie in Anspruch 14 beansprucht, in dem erwähnten Verfahren zur Bekämpfung von Insekten sowie die Verwendung der erwähnten Verbindungen, wie in Anspruch 13 beansprucht, zur Herstellung dieser Mittel beschrieben. Es gibt dabei die Massgabe, dass (2R,4S)-2-Ethyl-4-(4-phenoxy)phenoxyethyl-1,3-dioxolan in vollständig enantiomerenreiner Form und in im wesentlichen enantiomerenreiner Form aus dem Umfang aller erfindungsgemässen Gegenstände ausgenommen ist.

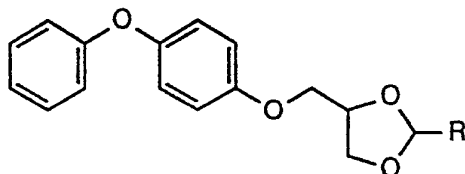


Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bekämpfung von gewissen Insekten aus der Ordnung Homoptera oder aus der Ordnung Lepidoptera, wie in den Ansprüchen 1 bis 10 beansprucht, in welchem

5

10



(I),

15

worin R Ethyl oder Propyl ist, eingesetzt werden, entsprechende Insektenbekämpfungsmittel, deren Wirkstoff aus den erwähnten Verbindungen ausgewählt ist, wie in Anspruch 11 beansprucht, ein Verfahren zur Herstellung dieser Mittel, wie in Anspruch 12 beansprucht, die Verwendung dieser Mittel, wie in Anspruch 14 beansprucht, in dem erwähnten Verfahren zur Bekämpfung von Insekten sowie die Verwendung der erwähnten Verbindungen, wie in Anspruch 13 beansprucht, zur Herstellung dieser Mittel wobei die Massgabe gilt, dass (2R,4S)-2-Ethyl-4-(4-phenoxy)phenoxy-methyl-1,3-dioxolan in vollständig enantiomerenreiner Form und in im wesentlichen enantiomerenreiner Form aus dem Umfang aller erfindungsgemässen Gegenstände ausgenommen ist.

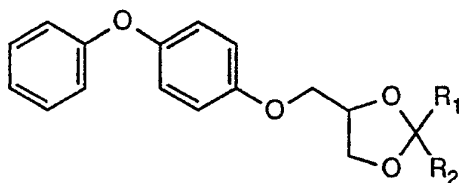
20

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung liegt das vorstehend erwähnte (2R,4S)-Enantiomere dann «in im wesentlichen enantiomerenreiner Form» vor und fällt somit dieses Enantiomere unter anderem dann unter die vorstehend erwähnte Massgabe, wenn sein Anteil an einem Gemisch aus Verbindungen der Formel I mindestens 90%, bezogen auf die Gesamtzahl der in diesem Gemisch enthaltenen Molekeln, beträgt.

25

In US 4 097 581 werden Verbindungen der Formel

30



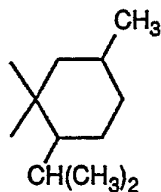
(II),

35

worin R₁ Wasserstoff, C₁-C₇-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₃-Alkenyl, C₂-C₃-Alkynyl, C₂-C₄-Methoxyalkyl, Chlormethyl oder Benzyl und R₂ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl oder R₁ und R₂ zusammen die Gruppe -(CH₂)_n-, worin n 4 oder 5 ist, oder gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, die Gruppe der Formel

40

45



(III)

50

bedeuten, als Wirkstoffe in Mitteln zur Förderung der Fruchtabzission sowie als Wirkstoffe in Schädlingsbekämpfungsmitteln, z.B. Insektenbekämpfungsmitteln, vorgeschlagen.

55

Verbindungen II wird dabei in allgemeiner Form Wirksamkeit gegen eine grosse Anzahl von Familien der Insekten zugeschrieben, wobei eine Analyse dieser zahlreichen in US 4 097 581 aufgeführten Familien der Insekten zeigt, dass diese Familien ihrerseits wiederum einer Vielzahl von Ordnungen der Insekten zuzuordnen sind. Unter anderem wird Verbindungen II in US 4 097 581 auch Wirksamkeit gegen Insekten der neun Familien Aphididae, Delphacidae, Diaspididae, Pseudococcidae, Tineidae, Noctuidae, Lymantriidae, Pyralidae und Galleriidae zugeschrieben. Von diesen neun Familien gehören die vier erstgenannten zu der Ordnung Homoptera und die übrigen zu der Ordnung Lepidoptera, wobei in US 4 097 581 diese beiden Ordnungen aber nirgendwo erwähnt werden. Eine Wirksamkeit von Verbindungen II gegen andere, d.h. von den vorstehend erwähnten vier Familien verschiedene, Familien aus der Ordnung Homoptera wird in US 4 097 581 ebensowenig offenbart wie eine Wirksamkeit von Verbindungen II gegen andere, d.h. von den vorstehend erwähnten fünf Familien verschiedene, Familien aus der Ordnung Lepidoptera.

60

65

In US 4 097 581 wird weiterhin die Wirksamkeit von Verbindungen II gegen Insekten der erwähnten neun Familien aus den beiden Ordnungen Homoptera bzw. Lepidoptera lediglich an einem einzigen Vertreter aus der Familie Pyralidae, die zu der Ordnung Lepidoptera gehört, gezeigt, und zwar im (biologischen) Beispiel 5, welches die Wirkung von Verbindungen II gegen die Art *Ephestia kuehniella* offenbart. Eine Wirksamkeit von Verbindungen II gegen auch nur einen einzigen weiteren Vertreter aus der Ordnung Lepidoptera wird in US 4 097 581 hingegen nicht gezeigt. Vielmehr werden irgendwelche Gattungen aus der Ordnung Lepidoptera und irgendwelche weiteren Arten aus der Ordnung Lepidoptera in US 4 097 581 noch nicht einmal erwähnt. Ebenfalls in keiner Weise gezeigt wird in US 4 097 581 eine Wirksamkeit von Verbindungen II gegen auch nur einen einzigen Vertreter aus der Ordnung Homoptera. Vielmehr werden irgendwelche Gattungen aus der Ordnung Homoptera und irgendwelche Arten aus der Ordnung Homoptera in US 4 097 581 noch nicht einmal erwähnt. Demgegenüber wird jedoch in US 4 097 581 anhand von neun weiteren biologischen Beispielen die Wirksamkeit von Verbindungen II gegen eine Anzahl von Vertretern aus weiteren Familien von Insekten, die ihrerseits zu den Ordnungen Diptera, Heteroptera bzw. Coleoptera gehören, gezeigt. Dabei beziehen sich allein sechs dieser weiteren biologischen Beispiele auf Vertreter aus der Ordnung Coleoptera.

Der Anwender auf dem Gebiet der Insektenbekämpfung, der Verbindungen II auf ihr potentielles Einsatzgebiet hin evaluiert, wird aufgrund der Verteilung der 10 in US 4 097 581 offenbarten biologischen Beispiele, welche die insektizide Wirksamkeit der Verbindungen II zeigen, auf die einzelnen Ordnungen der Insekten zweifellos feststellen, dass der einzige wirkliche in US 4 097 581 offenbarte Schwerpunkt der insektenbekämpfenden biologischen Wirkung der Verbindungen II ganz eindeutig auf deren Wirksamkeit gegen Vertreter aus Familien von Insekten aus der Ordnung Coleoptera liegt, da 6 der 10 einschlägigen biologischen Beispiele die Bekämpfung von Vertretern aus eben dieser Ordnung Coleoptera zum Gegenstand haben. Der erwähnte Anwender wird bei seiner Evaluation der Verbindungen II anhand von US 4 097 581 zweifellos des weiteren feststellen, dass ein zweiter, allerdings nur noch vergleichsweise undeutlich ausgeprägter, Schwerpunkt der insektenbekämpfenden biologischen Wirkung der Verbindungen II auf deren Wirksamkeit gegen Vertreter aus Familien von Insekten aus der Ordnung Diptera liegt, da doch immerhin noch 2 der 10 einschlägigen biologischen Beispiele die Bekämpfung von Vertretern aus der Ordnung Diptera zum Gegenstand haben. Der erwähnte Anwender wird bei weiterer Evaluation der Verbindungen II schliesslich zweifellos auch noch feststellen, dass US 4 097 581 keine weiteren Schwerpunkte der insektenbekämpfenden biologischen Wirkung der Verbindungen II offenbart, da sich die restlichen zwei einschlägigen biologischen Beispiele gleichmässig, d.h. mit gerade noch je einem Beispiel, auf die Wirksamkeit von Verbindungen II gegen Vertreter von Familien von Insekten aus den beiden Ordnungen Hemiptera und Lepidoptera verteilen.

Aufgrund der Offenbarung von US 4 097 581 wird der erwähnte Anwender also die Verbindungen II als hauptsächlich für die Bekämpfung von Familien von Insekten aus der Ordnung Coleoptera geeignet einstufen und die Verbindungen II – möglicherweise – auch noch für die Bekämpfung von Familien von Insekten aus der Ordnung Diptera in die engere Wahl nehmen, hingegen wird der Anwender die Verbindungen II, wenn überhaupt, allenfalls noch am Rande für die Bekämpfung von Vertretern der fünf Familien von Insekten aus der Ordnung Lepidoptera, welche in US 4 097 581 aufgeführt sind, in Betracht ziehen. Für die Bekämpfung von Vertretern von Familien von Insekten aus der Ordnung Homoptera, für welche jegliches biologische Beispiel in US 4 097 581 fehlt, kommen für den erwähnten Anwender im Lichte der Offenbarung von US 4 097 581 Verbindungen II so gut wie nicht mehr in Frage.

Unerwarteterweise und, in Anbetracht der vorstehend erläuterten Offenbarung von US 4 097 581, völlig überraschend wurde nun gefunden, dass in Wirklichkeit die Verbindungen I ausgezeichnet für die Bekämpfung von Insekten bestimmter Familien und Gattungen aus der Ordnung Homoptera und bestimmter Familien aus der Ordnung Lepidoptera geeignet sind, nämlich für die Bekämpfung von Insekten der, der Ordnung Homoptera angehörenden, Familien Aleyrodidae, Cicadellidae, Coccidae, Margarodidae und Psyllidae, von Insekten der Gattungen Aonidiella, Aspidiotus, Aulacaspis, Chrysomphalus, Lepidosaphes, Parlatoria, Pseudaulacaspis, Quadraspidiotus, Selenaspis und Unaspis aus der, der Ordnung Homoptera angehörenden, Familie Diaspididae, von Insekten der Gattung Planococcus aus der, der Ordnung Homoptera angehörenden, Familie Pseudococcidae und von Insekten der, der Ordnung Lepidoptera angehörenden, Familien Gracilariidae, Lyonetiidae, Olethreutidae, Psychidae und Tortricidae.

Diese vorzügliche Eignung der Verbindungen I für die Bekämpfung von Insekten bestimmter Familien und Gattungen aus der Ordnung Homoptera und bestimmter Familien aus der Ordnung Lepidoptera ist deshalb so überraschend, weil die Verbindungen I unter den Umfang der von US 4 097 581 offenbarten Verbindungen II fallen und, in Form von Diastereomerenmischungen, sogar in US 4 097 581 in der Tabelle in den Spalten 9 und 10 spezifisch offenbart werden. Es gibt jedoch in US 4 097 581, wie vorstehend dargelegt, keinerlei Hinweise auf die ausgezeichnete Wirksamkeit gemäss der vorliegenden Erfindung, weder betreffend die Verbindungen II gemäss US 4 097 581 noch und erst recht nicht betreffend die vorliegenden Verbindungen I, welche als eine spezielle Untergruppe der Verbindungen II angesehen werden können, welche aber in US 4 097 581 nicht offenbart wird.

Die Bekämpfung von Insekten des erfindungsgemäss erwähnten Typus ist für den Anwender auf dem Gebiet der Insektenbekämpfung von grosser Wichtigkeit, da ohne deren zielgerichtete Bekämpfung

von diesen Insekten z.B. grosse wirtschaftliche Verluste, z.B. aufgrund der von diesen Insekten an landwirtschaftlichen Produkten hervorgerufenen Schäden, verursacht werden.

Bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung einerseits ein Verfahren zur Bekämpfung von Insekten des erfindungsgemässen Typus, in welchem Verbindungen der Formel I, worin R Ethyl ist, eingesetzt werden.

Bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung andererseits ein Verfahren zur Bekämpfung

(1) von Insekten der Familie Coccidae, insbesondere der Gattungen *Ceroplastes*, *Pulvinaria* und *Saissetia*, bevorzugt der Arten *Ceroplastes floridensis*, *Ceroplastes sinensis*, *Pulvinaria psidii* und *Saissetia olea*, insbesondere der Arten *Ceroplastes floridensis*, *Ceroplastes sinensis* und *Saissetia olea*;

(2) von Insekten der Gattungen *Aonidiella*, *Lepidosaphes*, *Parlatoria*, *Chrysomphalus*, *Aulacaspis*, *Aspidiotus*, *Selenaspis*, *Pseudaulacaspis*, *Quadraspidiotus* und *Unaspis*, bevorzugt der Arten *Aonidiella aurantii*, *Lepidosaphes beckii*, *Lepidosaphes ulmi*, *Parlatoria pergandei*, *Parlatoria blanchardii*, *Parlatoria ziziphi*, *Chrysomphalus aonidium*, *Aulacaspis tubercularis*, *Aspidiotus hederae*, *Selenaspis articulatus*, *Pseudaulacaspis pentagona*, *Quadraspidiotus perniciosus*, *Unaspis citri* und *Unaspis yanonensis*, insbesondere der Arten *Aonidiella aurantii*, *Lepidosaphes beckii*, *Parlatoria pergandei*, *Pseudaulacaspis pentagona*, *Quadraspidiotus perniciosus*, *Unaspis citri* und *Unaspis yanonensis*, aus der Familie *Diaspididae*;

(3) von Insekten der Familie *Margarodidae*, insbesondere der Gattung *Ioerya*, bevorzugt der Art *Ioerya purchasi*;

(4) von Insekten der Gattung *Planococcus* aus der Familie *Pseudococcidae*, der Gattung *Psylla* aus der Familie *Psyllidae* und der Gattungen *Trialeurodes* und *Bemisia* aus der Familie *Aleyrodidae*, bevorzugt der Arten *Planococcus ficus*, *Planococcus citri*, *Psylla pyri*, *Psylla pyricola*, *Trialeurodes vaporariorum* und *Bemisia tabaci*, insbesondere der Art *Psylla pyricola*;

(5) von Insekten der Familie *Olethreutidae*, insbesondere der Gattungen *Cydia* und *Laspeyresia*, bevorzugt der Arten *Cydia pomonella*, *Laspeyresia molesta* und *Laspeyresia funebrana*, insbesondere der Art *Laspeyresia molesta*;

(6) von Insekten der Familie *Tortricidae*, insbesondere der Gattungen *Adoxophyes*, *Pandemis*, *Cacoecia* und *Eulia*, bevorzugt der Arten *Adoxophyes reticulana*, *Pandemis heparana*, *Cacoecia costana*, *Cacoecia pronubana* und *Eulia sphaleropa*, insbesondere der Arten *Adoxophyes reticulana*, *Pandemis heparana* und *Cacoecia pronubana*;

(7) von Insekten der Familie *Lyonetiidae*, insbesondere der Gattungen *Leucoptera* und *Lyonetia*, bevorzugt der Arten *Leucoptera scitella* und *Lyonetia clerkella*, insbesondere der Art *Leucoptera scitella*;

(8) von Insekten der Familie *Gracilariidae*, insbesondere der Gattung *Lithocolletis*; bevorzugt der Arten *Lithocolletis blancardella* und *Lithocolletis corylifoliella*, insbesondere der Art *Lithocolletis blancardella*.

Die erfindungsgemäss verwendeten Verbindungen der Formel I sind bekannt und z.B. in US 4 097 581 beschrieben.

Die erfindungsgemäss verwendeten Verbindungen I sind auf dem Gebiet der Insektenbekämpfung bei günstiger Warmblüter-, Fisch- und Pflanzenverträglichkeit bereits bei niedrigen Anwendungskonzentrationen präventiv und/oder kurativ wertvolle Wirkstoffe. Die erfindungsgemäss verwendeten Wirkstoffe sind gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien von normal sensiblen, aber auch von resistenten, tierischen Insekten des erwähnten Typus wirksam. Die insektizide Wirkung der erfindungsgemäss verwendeten Wirkstoffe kann sich dabei direkt, d.h. in einer Abtötung der Insekten, welche unmittelbar oder erst nach einiger Zeit, beispielsweise bei einer Häutung, eintritt, oder indirekt, z.B. in einer verminderten Eiablage und/oder Schlupfrate, zeigen, wobei die gute Wirkung einer Abtötungsrate (Mortalität) von mindestens 50 bis 60% entspricht.

Mit den erfindungsgemäss verwendeten Wirkstoffen kann man insbesondere an Pflanzen, vor allem an Nutz- und Zierpflanzen in der Landwirtschaft, im Gartenbau und im Forst, oder an Teilen, wie Früchten, Blüten, Laubwerk, Stengeln, Knollen oder Wurzeln, solcher Pflanzen auftretende Schädlinge des erwähnten Typus bekämpfen, d.h. eindämmen oder vernichten, wobei zum Teil auch später zuwachsende Pflanzenteile noch gegen diese Schädlinge geschützt werden.

Als Zielkulturen kommen insbesondere Kulturen von Kernobst, z.B. Äpfeln oder Birnen, Steinobst, z.B. Pfirsichen, Zitrusfrüchten, z.B. Zitronen, Orangen oder Grapefruits, Gemüse, z.B. Kartoffeln, Bohnen, Tomaten oder Gurken, Pfeffer, Oliven, Mango, Wein, Zierpflanzen, Nüssen, Guava, Tee oder Avocado, vor allem von Kernobst, Steinobst, Zitrusfrüchten, Gemüse, Oliven, Mango, Wein, Zierpflanzen und Nüssen, bevorzugt von Kernobst, Steinobst und Zitrusfrüchten, in Betracht.

Weitere Anwendungsgebiete der erfindungsgemäss verwendeten Wirkstoffe sind der Schutz von Vorräten und Lagern und von Material sowie im Hygienesektor insbesondere der Schutz von Haus- und Nutztieren vor Schädlingen des erwähnten Typus.

Die Erfindung betrifft daher auch Insektenbekämpfungsmittel zur Anwendung gegen Schädlinge des erwähnten Typus, wie, je nach angestrebten Zielen und gegebenen Verhältnissen zu wählende, emulgierbare Konzentrate, Suspensionskonzentrate, direkt versprüh- oder verdünnbare Lösungen, streichfähige Pasten, verdünnte Emulsionen, Spritzpulver, lösliche Pulver, dispergierbare Pulver, benetzbare Pulver, Stäubemittel, Granulate oder Verkapselungen in polymeren Stoffen, welche – mindestens – einen der erfindungsgemäss verwendeten Wirkstoffe und – mindestens – einen der in der Formulierungstech-

nik üblichen Hilfsstoffe, wie Streckmittel, z.B. Lösungsmittel oder feste Trägerstoffe, oder wie oberflächenaktive Verbindungen (Tenside), enthalten.

Als Lösungsmittel können z.B. in Frage kommen: gegebenenfalls partiell hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe, bevorzugt die Fraktionen C₈ bis C₁₂ von Alkylbenzolen, wie Xylolgemische, alkylierte Naphthaline oder Tetrahydronaphthalin, aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Paraffine oder Cyclohexan, Alkohole, wie Ethanol, Propanol oder Butanol, Glykole sowie deren Ether und Ester, wie Propylenglykol, Dipropylenglykolether, Ethylenglykol oder Ethylenglykolmono-methyl- oder -ethyl-ether, Ketone, wie Cyclohexanon, Isophoron oder Diacetonalkohol, stark polare Lösungsmittel, wie N-Methylpyrrolid-2-on, Dimethylsulfoxid oder N,N-Dimethylformamid, Wasser, gegebenenfalls epoxidierte Pflanzenöle, wie gegebenenfalls epoxidiertes Raps-, Rizinus-, Kokosnuss- oder Sojaöl, und Silikonöle.

Als feste Trägerstoffe, z.B. für Stäubemittel und dispergierbare Pulver, werden in der Regel natürliche Gesteinsmehle verwendet, wie Calcit, Talkum, Kaolin, Montmorillonit oder Attapulgit. Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften können auch hochdisperse Kieselsäuren oder hochdisperse saugfähige Polymerisate zugesetzt werden. Als gekörnte, adsorptive Granulatträger kommen poröse Typen, wie Bimsstein, Ziegelbruch, Sepiolit oder Bentonit, und als nicht sorptive Trägermaterialien Calcit oder Sand in Frage. Darüberhinaus kann eine Vielzahl von granulierten Materialien anorganischer oder organischer Natur, insbesondere Dolomit oder zerkleinerte Pflanzenrückstände, verwendet werden.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen, je nach Art des zu formulierenden Wirkstoffs, nichtionische, kationische und/oder anionische Tenside oder Tensidgemische mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netz Eigenschaften in Betracht. Die nachstehend aufgeführten Tenside sind dabei nur als Beispiele anzusehen; in der einschlägigen Literatur werden viele weitere in der Formulierungstechnik gebräuchliche und erfindungsgemäss geeignete Tenside beschrieben.

Als nichtionische Tenside kommen in erster Linie Polyglykoletherderivate von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren und Alkylphenolen in Frage, die 3 bis 30 Glykolethergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im (aliphatischen) Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkylrest der Alkylphenole enthalten können. Weiterhin geeignet sind wasserlösliche, 20 bis 250 Ethylenglykolether- und 10 bis 100 Propylenglykolethergruppen enthaltende, Polyethylenoxid-Addukte an Polypropylenglykol, Ethylendi-aminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Ethylenglykol-Einheiten. Als Beispiele seien Nonylphenolpolyethoxyethanole, Ricinusölpolyglykolether; Polypropylen-Polyethylenoxid-Addukte, Tributylphenoxypolyethoxyethanol, Polyethylenglykol und Octylphenoxypolyethoxyethanol erwähnt. Ferner kommen Fettsäureester von Polyoxyethylensorbitan, wie das Polyoxyethylensorbitan-trioleat, in Betracht.

Bei den kationischen Tensiden handelt es sich vor allem um quarternäre Ammoniumsalze, welche als Substituenten mindestens einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen und als weitere Substituenten niedrige, gegebenenfalls halogenierte, Alkyl-, Benzyl- oder niedrige Hydroxyalkylreste aufweisen. Die Salze liegen vorzugsweise als Halogenide, Methylsulfate oder Ethylsulfate vor. Beispiele sind das Stearyl-trimethylammoniumchlorid und das Benzyl-di-(2-chlorethyl)-ethyl-ammoniumbromid.

Geeignete anionische Tenside können sowohl wasserlösliche Seifen als auch wasserlösliche synthetische oberflächenaktive Verbindungen sein. Als Seifen eignen sich die Alkali-, Erdalkali- und gegebenenfalls substituierten Ammoniumsalze von höheren Fettsäuren (C₁₀-C₂₂), wie die Natrium- oder Kaliumsalze der Öl- oder Stearinsäure, oder von natürlichen Fettsäuregemischen, die beispielsweise aus Kokosnuss- oder Tallöl gewonnen werden können; ferner sind auch die Fettsäuremethyl-taurin-salze zu erwähnen. Häufiger werden jedoch synthetische Tenside verwendet, insbesondere Fettsulfonate, Fettsulfate, sulfonierte Benzimidazolderivate oder Alkylarylsulfonate. Die Fettsulfonate und -sulfate liegen in der Regel als Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze vor und weisen im allgemeinen einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen auf, wobei Alkyl auch den Alkylteil von Acylresten einschliesst; beispielhaft genannt seien das Natrium- oder Calcium-Salz der Ligninsulfonsäure, des Dodecylschwefelsäureesters oder eines aus natürlichen Fettsäuren hergestellten Fettalkoholsulfatgemisches. Hierher gehören auch die Salze der Schwefelsäureester und Sulfonsäuren von Fettalkohol-Ethylenoxid-Addukten. Die sulfonierten Benzimidazolderivate enthalten vorzugsweise 2 Sulfonsäuregruppen und einen Fettsäurerest mit etwa 8 bis 22 C-Atomen. Alkylarylsulfonate sind zum Beispiel die Natrium-, Calcium- oder Triethanolammoniumsalze der Dodecylbenzolsulfonsäure, der Dibutyl-naphthalinsulfonsäure oder eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsproduktes. Ferner kommen auch entsprechende Phosphate, wie Salze des Phosphorsäureesters eines p-Nonylphenol-(4-14)-Ethylenoxid-Adduktes oder Phospholipide, in Frage.

Die Mittel enthalten in der Regel 0,1 bis 99%, insbesondere 0,1 bis 95%, Wirkstoff und 1 bis 99,9%, insbesondere 5 bis 99,9%, – mindestens – eines festen oder flüssigen Hilfsstoffes, wobei in der Regel 0 bis 25%, insbesondere 0,1 bis 20%, der Mittel Tenside sein können (% bedeutet jeweils Gewichtsprozent). Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel, die wesentlich geringere Wirkstoffkonzentrationen aufweisen. Bevorzugte Mittel setzen sich insbesondere folgendermassen zusammen (% = Gewichtsprozent):

65

Emulgierbare Konzentrate:

Wirkstoff:	1 bis 90%,	vorzugsweise	5 bis 20%
Tensid:	1 bis 30%,	vorzugsweise	10 bis 20%
Lösungsmittel:	5 bis 98%,	vorzugsweise	70 bis 85%

Stäubemittel:

Wirkstoff:	0,1 bis 10%,	vorzugsweise	0,1 bis 1%
fester Trägerstoff:	99,9 bis 90%,	vorzugsweise	99,9 bis 99%

Suspensionskonzentrate:

Wirkstoff:	5 bis 75%,	vorzugsweise	10 bis 50%
Wasser:	94 bis 24%,	vorzugsweise	88 bis 30%
Tensid:	1 bis 40%,	vorzugsweise	2 bis 30%

Benetzbare Pulver:

Wirkstoff:	0,5 bis 90%,	vorzugsweise	1 bis 80%
Tensid:	0,5 bis 20%,	vorzugsweise	1 bis 15%
fester Trägerstoff:	5 bis 99%,	vorzugsweise	15 bis 98%

Granulate:

Wirkstoff:	0,5 bis 30%,	vorzugsweise	3 bis 15%
fester Trägerstoff:	99,5 bis 70%,	vorzugsweise	97 bis 85%

Die Wirkung der erfindungsgemässen Mittel lässt sich durch Zusatz von anderen insektiziden Wirkstoffen wesentlich verbreitern und an gegebene Umstände anpassen. Als Wirkstoff-Zusätze kommen dabei z.B. Vertreter der folgenden Wirkstoffklassen in Betracht: Organische Phosphorverbindungen, Nitrophenole und Derivate, Formamidine, Harnstoffe, Carbamate, Pyrethroide, chlorierte Kohlenwasserstoffe und Bacillus thuringiensis-Präparate. Die erfindungsgemässen Mittel können auch weitere feste oder flüssige Hilfsstoffe, wie Stabilisatoren, z.B. gegebenenfalls epoxidierte Pflanzenöle (z.B. epoxidiertes Kokosnussöl, Rapsöl oder Sojaöl), Entschäumer, z.B. Silikonöl, Konservierungsmittel, Viskositätsregulatoren, Bindemittel und/oder Haftmittel, sowie Düngemittel oder andere Wirkstoffe zur Erzielung spezieller Effekte, z.B. Bakterizide, Fungizide, Nematizide, Molluskizide oder selektive Herbizide, enthalten.

Die erfindungsgemässen Mittel werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen des Wirkstoffs oder Wirkstoffgemisches mit dem (den) Hilfsstoff(en). Diese Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Mittel und die Verwendung der Verbindungen I zur Herstellung dieser Mittel bilden ebenfalls einen Gegenstand der Erfindung.

Die Anwendungsverfahren für die Mittel, also die Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen des erwähnten Typus, wie, je nach angestrebten Zielen und gegebenen Verhältnissen zu wählendes, Versprühen, Vernebeln, Bestäuben, Bestreichen, Beizen, Streuen oder Giessen, und die Verwendung der Mittel zur Bekämpfung von Schädlingen des erwähnten Typus sind weitere Gegenstände der Erfindung. Typische Anwendungskonzentrationen liegen dabei zwischen 0,1 und 1000 ppm, bevorzugt zwischen 0,1 und 500 ppm, Wirkstoff. Insbesondere werden Spritzbrühen mit Wirkstoff-Konzentrationen von 50, 100, 150 oder 200 ppm eingesetzt. Die Aufwandmengen pro Hektar betragen im allgemeinen 1 bis 2000 g Wirkstoff pro Hektar, insbesondere 10 bis 1000 g/ha, vorzugsweise 20 bis 600 g/ha. Aufwandmengen von 300, 400 oder 450 g Wirkstoff pro Hektar sind bevorzugt. Aufwandmengen von 0.25, 0.75, 1.0 oder 2.0 g Wirkstoff pro Baum sind bevorzugt.

Ein bevorzugtes Anwendungsverfahren auf dem Gebiet des Pflanzenschutzes ist das Aufbringen auf das Blattwerk der Pflanzen (Blattapplikation), wobei sich Applikationsfrequenz und Aufwandmenge auf den Befallsdruck des jeweiligen Schädlings ausrichten lassen. Der Wirkstoff kann aber auch durch das Wurzelwerk in die Pflanzen gelangen (systemische Wirkung), indem man den Standort der Pflanzen mit einem flüssigen Mittel tränkt oder den Wirkstoff in fester Form in den Standort der Pflanzen, z.B. in den Boden, einbringt, z.B. in Form von Granulat (Bodenapplikation).

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung. Sie schränken die Erfindung nicht ein. Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben.

Formulierungsbeispiele (% = Gewichtsprozent)

5

Beispiel F1: Emulsions-Konzentrate	a)	b)	c)
Wirkstoff	25%	40%	50%
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	5%	8%	6%
Ricinusölpolyethylenglykolether (36 Mol EO)	5%	–	–
Tributylphenolpolyethylenglykolether (30 Mol EO)	–	12%	4%
Cyclohexanon	–	15%	20%
Xylolgemisch	65%	25%	20%

10

15

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

20

Beispiel F2: Lösungen	a	b)	c)	d)
Wirkstoff	80%	10%	5%	95%
Ethylenglykolmonomethylether	20%	–	–	–
Polyethylenglykol MG 400	–	70%	–	–
N-Methyl-2-pyrrolidon	–	20%	–	–
Epoxidiertes Kokosnussöl	–	–	1%	5%
Benzin (Siedegrenzen 160–190°)	–	–	94%	–

25

30

Die Lösungen sind zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet.

35

Beispiel F3: Granulate	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff	5%	10%	8%	21%
Kaolin	94%	–	79%	54%
Hochdisperse Kieselsäure	1%	–	13%	7%
Attapulgit	–	90%	–	18%

40

Der Wirkstoff wird in Dichlormethan gelöst, auf den Träger aufgesprüht und das Lösungsmittel anschliessend im Vakuum abgedampft.

45

Beispiel F4: Stäubemittel	a)	b)
Wirkstoff	2%	5%
Hochdisperse Kieselsäure	1%	5%
Talkum	97%	–
Kaolin	–	90%

50

55

Durch inniges Vermischen der Trägerstoffe mit dem Wirkstoff erhält man gebrauchsfertige Stäubemittel.

60

65

Beispiel F5: Spritzpulver		a)	b)	c)
	Wirkstoff	25%	50%	75%
5	Na-Ligninsulfonat	5%	5%	–
	Na-Laurylsulfat	3%	–	5%
	Na-Diisobutyl-naphthalinsulfonat	–	6%	10%
10	Octylphenolpolyethylenglykolether (7–8 Mol EO)	–	2%	–
	Hochdisperse Kieselsäure	5%	10%	10%
	Kaolin	62%	27%	–

15 Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

Beispiel F6: Emulsions-Konzentrat		
20	Wirkstoff	10%
	Octylphenolpolyethylenglykolether (4–5 Mol EO)	3%
	Ca-Dodecylbenzolsulfonat	3%
25	Ricinusölpolyglykolether (36 Mol EO)	4%
	Cyclohexanon	30%
	Xylogemisch	50%

30 Aus diesem Konzentrat können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

Beispiel F7: Stäubemittel		a)	b)
35	Wirkstoff	5%	8%
	Talkum	95%	–
	Kaolin	–	92%

40 Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit dem Träger vermischt und auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

Beispiel F8: Extruder-Granulat		
45	Wirkstoff	10%
	Na-Ligninsulfonat	2%
	Carboxymethylcellulose	1%
50	Kaolin	87%

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert, granuliert und anschliessend im Luftstrom getrocknet.

Beispiel F9: Umhüllungs-Granulat		
55	Wirkstoff	3%
	Polyethylenglykol (MG 200)	3%
60	Kaolin	94%

Der fein gemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyethylenglykol angefeuchtete Kaolin gleichmässig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

65

Beispiel F10: Suspensions-Konzentrat

Wirkstoff	40%
Ethylenglykol	10%
Nonylphenolpolyethylenglykolether (15 Mol EO)	6%
Na-Ligninsulfonat	10%
Carboxymethylcellulose	1%
37%ige wässrige Formaldehyd-Lösung	0,2%
Silikonöl in Form einer 75%igen wässrigen Emulsion	0,8%
Wasser	32%

Der fein gemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

Biologische Beispiele

(% = Gewichtsprozent, sofern nichts anderes angegeben)

Beispiel B1:Wirkung gegen *Adoxophyes reticulana* (ovizid)

Auf Filterpapier abgelegte Eier von *Adoxophyes reticulana* werden kurzzeitig in eine acetonisch-wässrige Testlösung, die 400 ppm Wirkstoff enthält, eingetaucht. Nach dem Antrocknen der Testlösung werden die Eier in Petrischalen inkubiert. Nach 6 Tagen wird der prozentuale Schlupf der Eier, verglichen mit unbehandelten Kontrollansätzen, ausgewertet (% Schlupfreduktion). Verbindungen der Formel I zeigen gute Wirkung in diesem Test. Insbesondere zeigt die Verbindung der Formel I, worin R Ethyl ist, eine Wirkung von mehr als 80%.

Beispiel B2:Wirkung gegen *Aonidiella aurantii*

Kartoffelknollen werden mit Wanderlarven («Crawlern») von *Aonidiella aurantii* besiedelt. Nach etwa 2 Wochen werden die Kartoffeln in eine wässrige Emulsions- bzw. Suspensions-Spritzbrühe getaucht, die 400 ppm Wirkstoff enthält. Nach dem Abtrocknen der Knollen werden diese in einem Plastikbehälter inkubiert. Zur Auswertung wird 10 bis 12 Wochen später die Überlebensrate der Wanderlarven der ersten Folgegeneration der behandelten Population mit derjenigen von unbehandelten Kontrollansätzen verglichen. Verbindungen der Formel I zeigen gute Wirkung in diesem Test. Insbesondere zeigt die Verbindung der Formel I, worin R Ethyl ist, eine Wirkung von mehr als 80%.

Beispiel B3:Wirkung gegen *Aonidiella aurantii*

Stecklinge von *Citrus trifoliata* werden mit Wanderlarven («Crawlern») von *Aonidiella aurantii* besiedelt. Nach etwa 2 Wochen werden die Stecklinge bis zur Tropfnässe mit einer wässrigen Emulsions-Spritzbrühe besprüht, die 50 ppm Wirkstoff enthält. Zur Auswertung wird 10 bis 12 Wochen später die Überlebensrate der Wanderlarven der ersten Folgegeneration der behandelten Population mit derjenigen von unbehandelten Kontrollansätzen verglichen. Verbindungen der Formel I zeigen gute Wirkung in diesem Test. Insbesondere zeigt die Verbindung der Formel I, worin R Ethyl ist, eine Wirkung von mehr als 80%.

Beispiel B4:Wirkung gegen *Bemisia tabaci*

Buschbohnenpflanzen werden in Gazekäfige gestellt und mit Adulten von *Bemisia tabaci* besiedelt. Nach erfolgter Eiablage werden alle Adulten entfernt. 10 Tage später werden die Pflanzen mit den darauf befindlichen Nymphen mit einer wässrigen Emulsionsspritzbrühe, die 400 ppm Wirkstoff enthält, besprüht. Nach weiteren 14 Tagen wird der prozentuale Schlupf der Eier im Vergleich zu unbehandelten Kontrollansätzen ausgewertet. Verbindungen der Formel I zeigen gute Wirkung in diesem Test. Insbesondere zeigt die Verbindung der Formel I, worin R Ethyl ist, eine Wirkung von mehr als 80%.

Beispiel B5:Wirkung gegen Bemisia tabaci

5 Buschbohnenpflanzen werden in Gazekäfige gestellt und mit Adulten von Bemisia tabaci besiedelt. Nach erfolgter Eiablage werden alle Adulten entfernt. 2 Tage später werden die Pflanzen mit den darauf befindlichen Nymphen mit einer wässrigen Emulsionsspritzbrühe, die 400 ppm Wirkstoff enthält, besprüht. Nach weiteren 10 Tagen wird der prozentuale Schlupf der Eier im Vergleich zu unbehandelten Kontrollansätzen ausgewertet. Verbindungen der Formel I zeigen gute Wirkung in diesem Test. Insbesondere zeigt die Verbindung der Formel I, worin R Ethyl ist, eine Wirkung von mehr als 80%.

10

Beispiel B6:Wirkung gegen Cydia pomonella (ovizid)

15 Auf Filterpapier abgelegte Eier von Cydia pomonella werden kurzzeitig in eine acetonisch-wässrige Testlösung, die 400 ppm Wirkstoff enthält, eingetaucht. Nach dem Antrocknen der Testlösung werden die Eier in Petrischalen inkubiert. Nach 6 Tagen wird der prozentuale Schlupf der Eier, verglichen mit unbehandelten Kontrollansätzen, ausgewertet (% Schlupfreduktion). Verbindungen der Formel I zeigen gute Wirkung in diesem Test. Insbesondere zeigt die Verbindung der Formel I, worin R Ethyl ist, eine Wirkung von mehr als 80%.

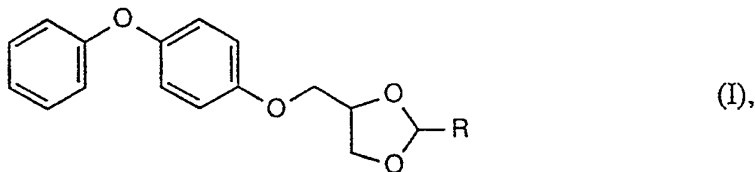
20

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten der, der Ordnung Homoptera angehörenden, Familien Aleyrodidae, Cicadellidae, Coccidae, Margarodidae und Psyllidae, von Insekten der Gattungen Aonidiella, Aspidiotus, Aulacaspis, Chrysomphalus, Lepidosaphes, Parlatoria, Pseudaulacaspis, Quadraspidiotus, Selenaspis und Unaspis aus der, der Ordnung Homoptera angehörenden, Familie Diaspididae, von Insekten der Gattung Planococcus aus der, der Ordnung Homoptera angehörenden, Familie Pseudococcidae und von Insekten der, der Ordnung Lepidoptera angehörenden, Familien Gracilariidae, Lyonetiidae, Olethreutidae, Psychidae und Tortricidae, gemäss welchem man ein insektizides Mittel auf die Insekten oder ihren Lebensraum appliziert, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel mindestens eine Verbindung der Formel

30

35



40

worin R Ethyl oder Propyl ist, als Wirkstoff und mindestens einen Hilfsstoff enthält, wobei die Massgabe gilt, dass (2R,4S)-2-Ethyl-4-(4-phenoxy)phenoxyethyl-1,3-dioxolan in vollständig enantiomerenreiner Form und in im wesentlichen enantiomerenreiner Form aus dem Umfang der in dem Mittel enthaltenen Wirkstoffe ausgenommen ist.

45

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Verbindung der Formel I R Ethyl ist.

50

3. Verfahren gemäss Anspruch 1 zur Bekämpfung von Insekten der Familie Coccidae, insbesondere der Gattungen Ceroplastes, Pulvinaria und Saissetia, bevorzugt der Arten Ceroplastes floridensis, Ceroplastes sinensis, Pulvinaria psidii und Saissetia olea, insbesondere der Arten Ceroplastes floridensis, Ceroplastes sinensis und Saissetia olea.

55

4. Verfahren gemäss Anspruch 1 zur Bekämpfung von Insekten der Gattungen Aonidiella, Lepidosaphes, Parlatoria, Chrysomphalus, Aulacaspis, Aspidiotus, Selenaspis, Pseudaulacaspis, Quadraspidiotus und Unaspis, bevorzugt der Arten Aonidiella aurantii, Lepidosaphes beckii, Lepidosaphes ulmi, Parlatoria pergandei, Parlatoria blanchardii, Parlatoria ziziphi, Chrysomphalus aonidum, Aulacaspis tubercularis, Aspidiotus hederae, Selenaspis articulatus, Pseudaulacaspis pentagona, Quadraspidiotus perniciosus, Unaspis citri und Unaspis yanonensis, insbesondere der Arten Aonidiella aurantii, Lepidosaphes beckii, Parlatoria pergandei, Pseudaulacaspis pentagona, Quadraspidiotus perniciosus, Unaspis citri und Unaspis yanonensis, aus der Familie Diaspididae.

60

5. Verfahren gemäss Anspruch 1 zur Bekämpfung von Insekten der Familie Margarodidae, insbesondere der Gattung Icerya, bevorzugt der Art Icerya purchasi.

65

6. Verfahren gemäss Anspruch 1 zur Bekämpfung von Insekten der Gattung Planococcus aus der Familie Pseudococcidae, der Gattung Psylla aus der Familie Psyllidae und der Gattungen Trialeurodes und Bemisia aus der Familie Aleyrodidae, bevorzugt der Arten Planococcus ficus, Planococcus citri, Psylla pyri, Psylla pyricola, Trialeurodes vaporariorum und Bemisia tabaci, insbesondere der Art Psylla pyricola.

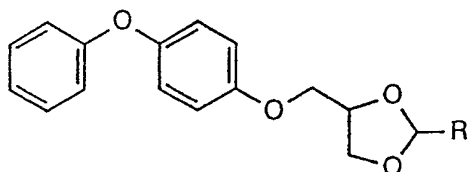
7. Verfahren gemäss Anspruch 1 zur Bekämpfung von Insekten der Familie Olethreutidae, insbesondere der Gattungen *Cydia* und *Laspeyresia*, bevorzugt der Arten *Cydia pomonella*, *Laspeyresia molesta* und *Laspeyresia funebrana*, insbesondere der Art *Laspeyresia molesta*.

8. Verfahren gemäss Anspruch 1 zur Bekämpfung von Insekten der Familie Tortricidae, insbesondere der Gattungen *Adoxophyes*, *Pandemis*, *Cacoecia* und *Eulia*, bevorzugt der Arten *Adoxophyes reticulana*, *Pandemis heparana*, *Cacoecia costana*, *Cacoecia pronubana* und *Eulia spheropa*, insbesondere der Arten *Adoxophyes reticulana*, *Pandemis heparana* und *Cacoecia pronubana*.

9. Verfahren gemäss Anspruch 1 zur Bekämpfung von Insekten der Familie Lyonetiidae, insbesondere der Gattungen *Leucoptera* und *Lyonetia*, bevorzugt der Arten *Leucoptera scitella* und *Lyonetia clerella*, insbesondere der Art *Leucoptera scitella*.

10. Verfahren gemäss Anspruch 1 zur Bekämpfung von Insekten der Familie Gracilariidae, insbesondere der Gattung *Lithocolletis*; bevorzugt der Arten *Lithocolletis blancardella* und *Lithocolletis corylifoliella*, insbesondere der Art *Lithocolletis blancardella*.

11. Insektenbekämpfungsmittel zur Durchführung der in den Ansprüchen 1 bis 10 beschriebenen Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel mindestens eine Verbindung der Formel

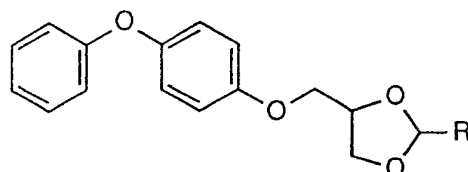


(I),

worin R Ethyl oder Propyl ist, als Wirkstoff und mindestens einen Hilfsstoff enthält, wobei die Massgabe gilt, dass (2R,4S)-2-Ethyl-4-(4-phenoxy)phenoxyethyl-1,3-dioxolan in vollständig enantiomerenreiner Form und in im wesentlichen enantiomerenreiner Form aus dem Umfang der in dem Mittel enthaltenen Wirkstoffe ausgenommen ist.

12. Verfahren zur Herstellung des in Anspruch 11 beschriebenen Mittels, dadurch gekennzeichnet, dass man den Wirkstoff mit dem (den) Hilfsstoff(en) innig vermischt und/oder vermahlt.

13. Verwendung einer Verbindung der Formel



(I),

worin R Ethyl oder Propyl ist, wobei die Massgabe gilt, dass die Verbindung der Formel I von (2R,4S)-2-Ethyl-4-(4-phenoxy)phenoxyethyl-1,3-dioxolan in vollständig enantiomerenreiner Form und in im wesentlichen enantiomerenreiner Form verschieden ist, zur Herstellung des in Anspruch 11 beschriebenen Mittels.

14. Verwendung des in Anspruch 11 beschriebenen Mittels zur Durchführung der in den Ansprüchen 1 bis 10 beschriebenen Verfahrens.