

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer: **0 000 345**  
**B1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift:  
01.04.81

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 07 C 69/74**, C 07 C 121/75,  
C 07 C 149/40, A 01 N 53/00

21 Anmeldenummer: **78100252.2**

22 Anmeldetag: **28.06.78**

54 **Substituierte Phenoxybenzyloxycarbonylderivate, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Insektizide und Akarizide.**

30 Priorität: **06.07.77 DE 2730515**

73 Patentinhaber: **BAYER AG, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**24.01.79 Patentblatt 79/2**

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

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**01.04.81 Patentblatt 81/13**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**BE CH DE FR GB NL SE**

56 Entgegenhaltungen:  
**FR-A-2 067 854**  
**FR-A-2 362 588**  
**GB-A-1 207 371**  
**NL-A-77 01321**  
**CHEMICAL ABSTRACTS, 1978, Vol. 88, p74106c, Columbus, Ohio,**  
**Japan Kokai 77 116 440 "Cyclopropane-carboxylate esters", 29. September 1977**  
**INTERNATIONAL JOURNAL OF METHODS IN SYNTHETIC ORGANIC CHEMISTRY, 1975, p283, Nr. 4363, Stuttgart,**  
**Vinylcyclopropanes**

**EP 0 000 345 B1**

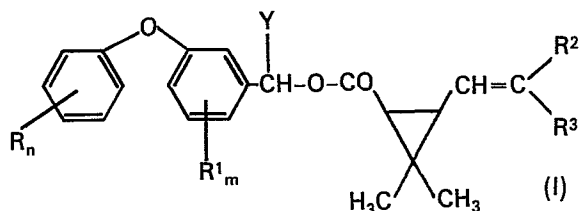
Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Substituierte Phenoxybenzyloxycarbonylderivate, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Insektizide und Akarizide

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

Es ist bereits bekannt, dass Phenoxybenzylacetate oder -carboxylate, wie z.B. 3'-Phenoxybenzyl- $\alpha$ -isopropyl-(3,4-dimethoxy-phenyl)-acetat, (6-Chlor-piperonyl)-2,2-dimethyl-3-(2,2-dimethyl-vinyl)-cyclopropan-carboxylat und 3'-Phenoxybenzyl-2,2-dimethyl-3-indenyl-cyclopropan-carboxylat insektizide und akarizide Eigenschaften haben (vergleiche Deutsche Offenlegungsschriften 2 335 347 und 2 605 828 und USA-Patent 2 857 309).

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



gefunden,  
in welcher

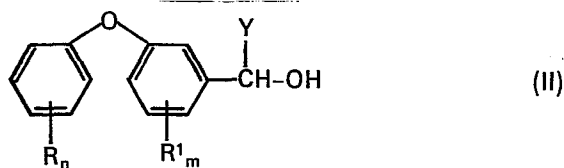
R, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder Halogen stehen, R<sup>3</sup> für Phenyl oder Phenylthio steht, wobei die Phenylringe gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Alkyl oder Halogen substituiert sein können, Y für Wasserstoff 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 neuen Verbindungen zeichnen sich durch starke insektizide und akarizide Eigenschaften aus.

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

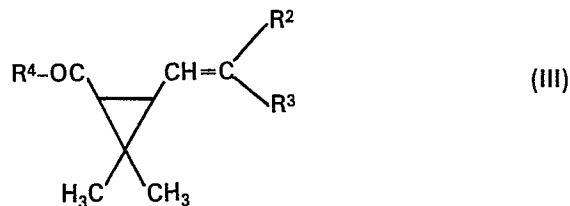
Weiterhin wurde gefunden, dass die substituierten Phenoxybenzyloxycarbonylderivate (I) erhalten werden, wenn man

a) Phenoxybenzylalkohole der Formel (II)



in welcher

R, R<sup>1</sup>, Y, n und m die oben angegebene Bedeutung haben, mit Cyclopropan-carbonsäurederivaten der Formel



5

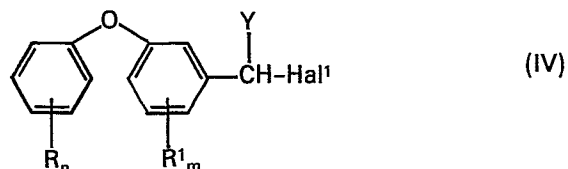
10

in welcher R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> die oben angegebene Bedeutung haben, und R<sup>4</sup> für Halogen oder C<sub>1-4</sub>-Alkoxy, vorzugsweise Methoxy oder Äthoxy steht, Hal für Halogen, vorzugsweise Chlor, steht, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels umgesetzt oder

15

b) Phenoxybenzylhalogenide der Formel

20

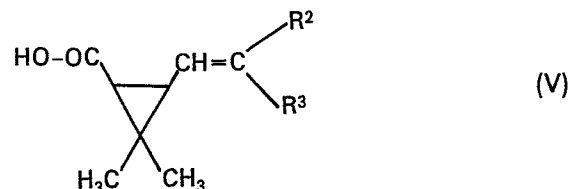


25

30

in welcher R, R<sup>1</sup>, Y, n und m die oben angegebene Bedeutung haben und Hal für Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom, steht, mit Cyclopropan-carbonsäurederivaten der Formel

35



40

45

in welcher R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> 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.

50

55

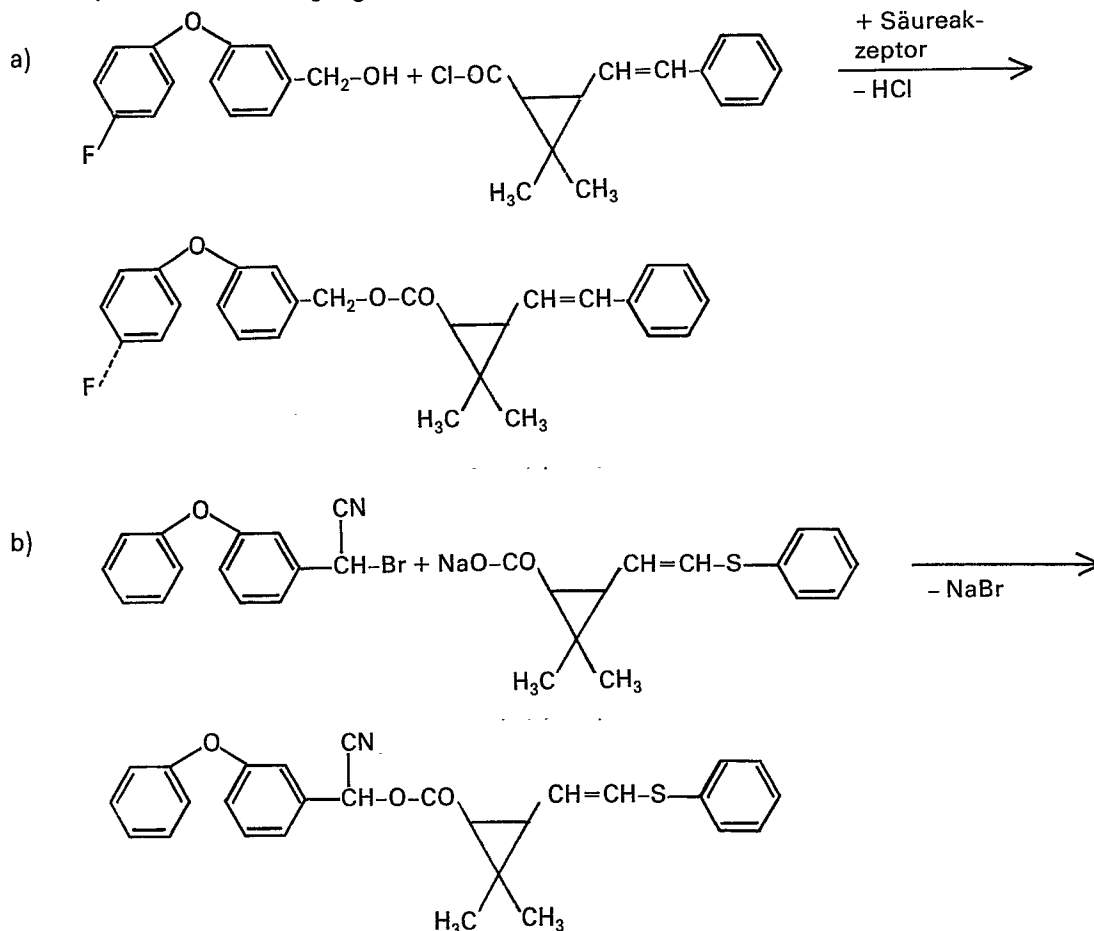
Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemässen substituierten Phenoxybenzyloxycarbonylderivate eine bessere insektizide und akarizide Wirkung als die entsprechenden vorbekannten Produkte analoger Konstitution und gleicher Wirkungsrichtung. Die Produkte gemäss vorliegender Erfindung stellen somit eine echte Bereicherung der Technik dar.

60

Verwendet man beispielsweise bei Verfahrensvariante a) 3-(4-Fluorphenoxy)-benzylalkohol und 2,2-Dimethyl-3-(2-phenylvinyl)-cyclopropan-carbonsäurechlorid und bei Verfahrensvariante b)

das Natriumsalz der 2,2-Dimethyl-3-(2-phenylthiovinyl)-cyclopropan-carbonsäure und 3-Phenoxy- $\alpha$ -cyan-benzylbromid als Ausgangsmateria-

lien, so kann der Reaktionsverlauf durch die folgenden Formelschemata wiedergegeben werden:



Die zu verwendenden Ausgangsstoffe sind durch die Formeln (I) bis (V) eindeutig allgemein definiert. Vorzugsweise stehen darin jedoch R und R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder Fluor, R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Chlor oder Brom, R<sup>3</sup> für Phenyl, Phenylthio, Halogenphenyl, wobei Halogen insbesondere Chlor oder Fluor ist, oder Alkylphenyl, wobei der Alkylrest 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4, Kohlenstoffatome hat, R<sup>4</sup> für Chlor oder Methoxy, Y für Wasserstoff oder Nitril, n für eine ganze Zahl von 1 bis 5 und m für eine ganze Zahl von 1 bis 4.

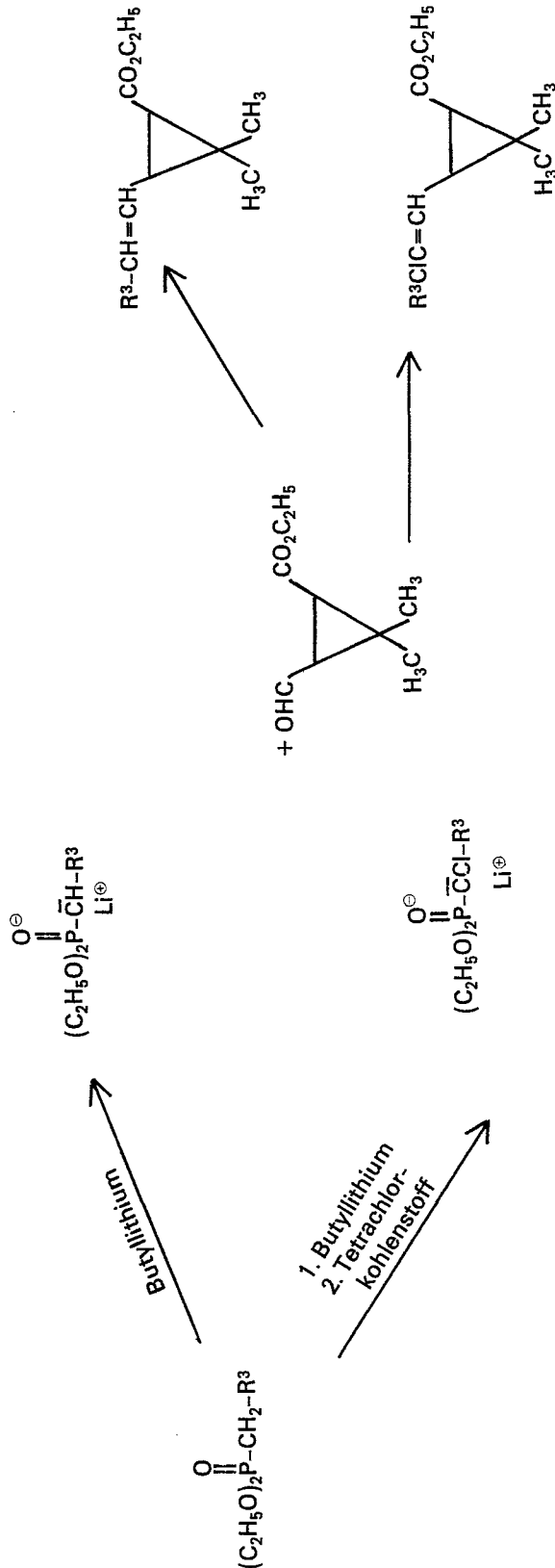
Die als Ausgangsverbindungen zu verwendenden Phenoxybenzylalkohole (II) sind grösstenteils bekannt oder nach allgemein üblichen, in der Literatur beschriebenen Verfahren herstellbar (vergleiche Deutsche Offenlegungsschrift 2547534).

Als Beispiele dafür seien im einzelnen genannt:

3-Phenoxy-benzylalkohol  
 3-(4-Fluorphenoxy)-benzylalkohol  
 3-(3-Fluorphenoxy)-benzylalkohol  
 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

3-Phenoxy- $\alpha$ -cyan-benzylalkohol  
 3-(4-Fluorphenoxy)- $\alpha$ -cyan-benzylalkohol  
 3-(3-Fluorphenoxy)- $\alpha$ -cyan-benzylalkohol  
 3-(2-Fluorphenoxy)- $\alpha$ -cyan-benzylalkohol  
 3-Phenoxy-4-fluor- $\alpha$ -cyan-benzylalkohol  
 3-(4-Fluorphenoxy)-4-fluor- $\alpha$ -cyan-benzylalkohol  
 3-(3-Fluorphenoxy)-4-fluor- $\alpha$ -cyan-benzylalkohol  
 3-(2-Fluorphenoxy)-4-fluor- $\alpha$ -cyan-benzylalkohol  
 3-Phenoxy-6-fluor- $\alpha$ -cyan-benzylalkohol  
 3-(4-Fluorphenoxy)-6-fluor- $\alpha$ -cyan-benzylalkohol  
 3-(3-Fluorphenoxy)-6-fluor- $\alpha$ -cyan-benzylalkohol

Die weiterhin als Ausgangsverbindungen zu verwendenden Cyclopropan-carbonsäurederivate (V) können nach literaturbekannten Verfahren aus den teilweise bekannten Cyclopropan-carbonsäureäthylestern (vergleiche Tetrahedron Letters 1976, 48, 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 literaturbekannten Verfahren z.B. aus 2,2-Dimethyl-3-formylcyclopropan-carbonsäureäthylester und 0,0-Diäthylmethanphosphonsäurediesterderivaten nach folgendem Formelschema hergestellt werden:



Als Beispiele für die Cyclopropan-carbonsäurederivate (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]-, 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-Pentachlorphenylthio-vinyl]-, 3-[2-Pentafluorphenylthio-vinyl]-, 3-[2-(4-tert.-Butylphenyl)-vinyl]-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure bzw. -2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäurechlorid, 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]-, 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]-, 3-[2-(4-Fluorphenylthio)-2-chlor-vinyl]-, 3-[2-Pentachlorphenylthio-2-chlor-vinyl]-, 3-[2-Pentafluorphenylthio-2-chlor-vinyl]-, 3-[2-(4-tert.-Butylphenyl)-2-chlor-vinyl]-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure bzw. -2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäurechlorid, ferner

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-Pentachlorphenylthio-2-brom-vinyl]-, 3-[2-Pentafluorphenylthio-2-brom-vinyl]-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure bzw. -2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäurechlorid.

Ausserdem werden die Phenoxybenzylhalogenide (IV) als Ausgangsverbindungen verwendet, die ebenfalls nach literaturbekannten 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  
 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

3-Phenoxy- $\alpha$ -cyan-benzylchlorid bzw. -benzylbromid  
 3-(4-Fluorphenoxy)- $\alpha$ -cyan-benzylchlorid bzw. -benzylbromid  
 3-(3-Fluorphenoxy)- $\alpha$ -cyan-benzylchlorid bzw. -benzylbromid  
 3-(2-Fluorphenoxy)- $\alpha$ -cyan-benzylchlorid bzw. -benzylbromid  
 3-Phenoxy-4-fluor- $\alpha$ -cyan-benzylchlorid bzw. -benzylbromid  
 3-(4-Fluorphenoxy)-4-fluor- $\alpha$ -cyan-benzylchlorid bzw. -benzylbromid  
 3-(3-Fluorphenoxy)-4-fluor- $\alpha$ -cyan-benzylchlorid bzw. -benzylbromid  
 3-(2-Fluorphenoxy)-4-fluor- $\alpha$ -cyan-benzylchlorid bzw. -benzylbromid  
 3-Phenoxy-6-fluor- $\alpha$ -cyan-benzylchlorid bzw. -benzylbromid  
 3-(4-Fluorphenoxy)-6-fluor- $\alpha$ -cyan-benzylchlorid bzw. -benzylbromid  
 3-(3-Fluorphenoxy)-6-fluor- $\alpha$ -cyan-benzylchlorid bzw. -benzylbromid  
 3-(2-Fluorphenoxy)-6-fluor- $\alpha$ -cyan-benzylchlorid bzw. -benzylbromid.

Als Säureakzeptoren können alle üblichen Säurebindemittel Verwendung finden. Besonders bewährt haben sich Alkalicarbonate und -alkoholate, wie Natrium- und Kaliumcarbonat, Natrium- und Kaliummethylat bzw. -äthylat, ferner aliphatische, 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 Reaktionsmi-

schung 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.

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 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 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 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 unzerstört destillieren lassen, jedoch durch sogenanntes «Andestillieren», d.h. durch längeres Erhitzen unter vermindertem Druck auf mässig erhöhte Temperaturen von den letzten flüchtigen Anteilen befreit und auf diese Weise gereinigt werden. Zu ihrer Charakterisierung dient der Brechungsindex oder der Siedepunkt.

Die erfindungsgemässen substituierten Phenoxybenzyloxycarboxylderivate 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 Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

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

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

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

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

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

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

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesti-*

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

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chryorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Caecocia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.

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

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diapron* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melano-*

*gaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomya* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.

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

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

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

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, 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.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen infrage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chloräthylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Äther und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; 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: 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- 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 Eiweiss-hydrolysate; als Dispergiermittel: z.B. Lignin-Sulfita blaugen und Methylcellulose.

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

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

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 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.

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

Die Anwendung geschieht in einer den Anwen-

nungsformen 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.

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

#### Beispiel A

Phaedon-Larven-Test

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylaryl-polyglykoläther

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.

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.

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

Tabelle

(pflanzenschädigende Insekten) Phaedon-Larven-Test

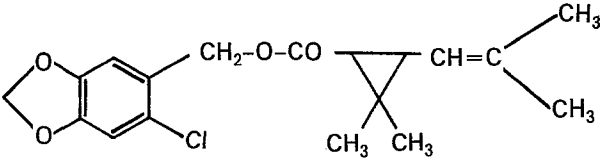
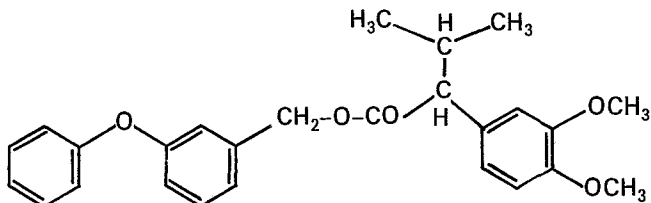
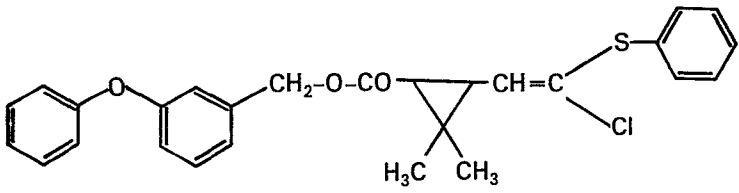
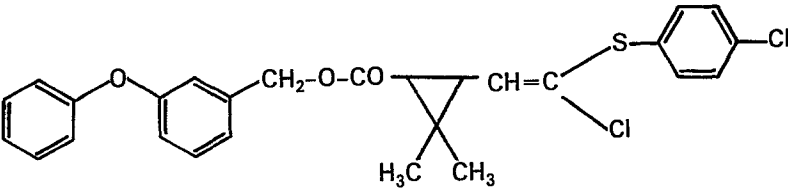
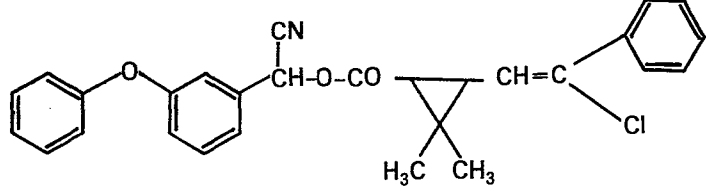
Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad % nach 3 Tagen
 <p>(bekannt)</p>	0,1 0,01 0,001	100 100 0
 <p>(bekannt)</p>	0,1 0,01 0,001	100 90 0

Tabelle (Fortsetzung)  
(pflanzenschädigende Insekten) Phaedon-Larven-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 3 Tagen
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100

#### Beispiel B

#### Myzus-Test (Kontakt-Wirkung)

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolylglykoläther

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.

40

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

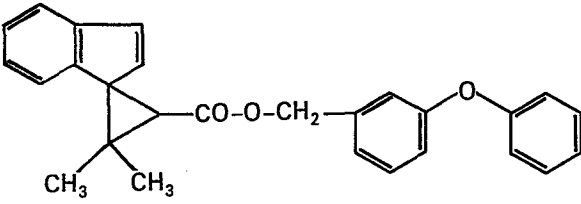
Nach den angegebenen Zeiten wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

45

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

#### Tabelle

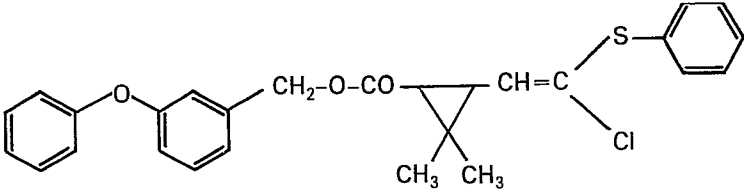
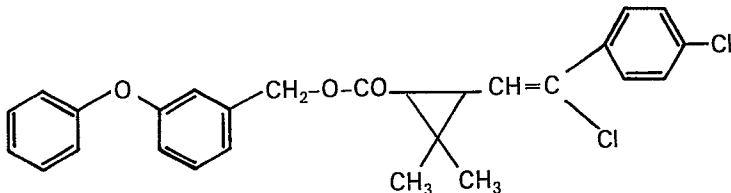
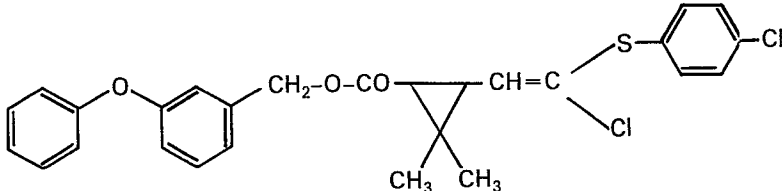
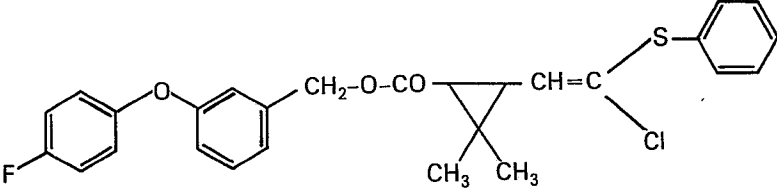
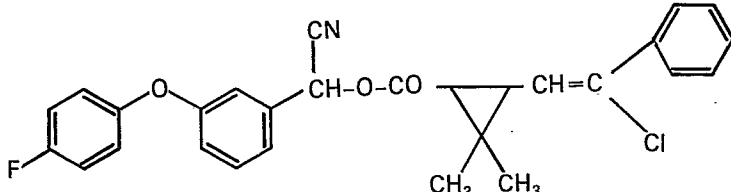
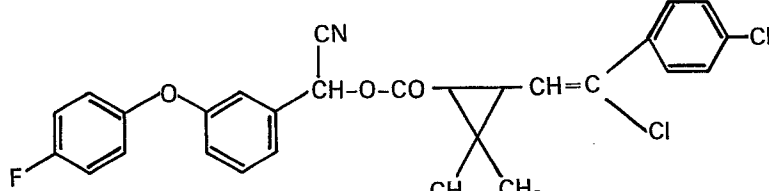
#### (pflanzenschädigende Insekten) Myzus-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 1 Tag
	0,1	50
	0,01	0

(bekannt)



Tabelle (Fortsetzung)  
(pflanzenschädigende Insekten) Myzus-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 1 Tag
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 90
	0,1 0,01	100 90
	0,1 0,01	100 95
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100

Beispiel C

Tetranychus-Test (resistent)

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykoläther

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

Mit der Wirkstoffzubereitung werden Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Entwicklungsstadien der gemeinen Spinnmilbe oder Bohnenspinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, tropfnass besprüht.

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:

Tabelle  
(pflanzenschädigende Insekten) Tetranychus-Test

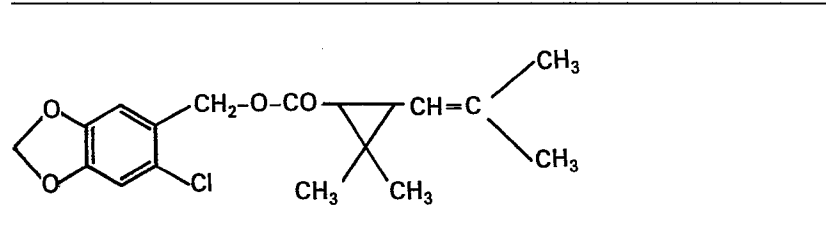
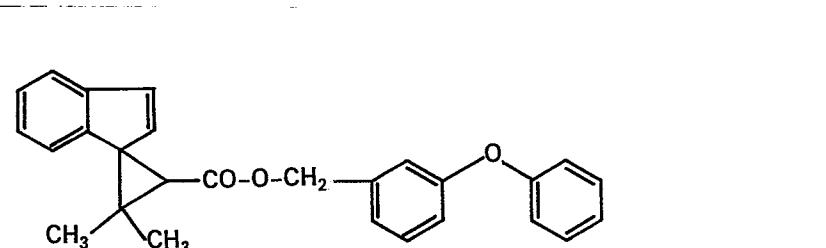
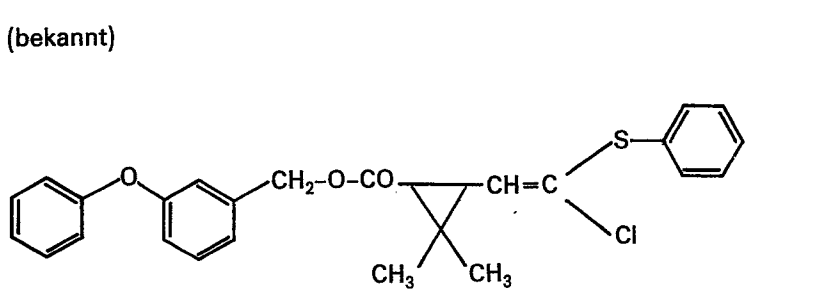
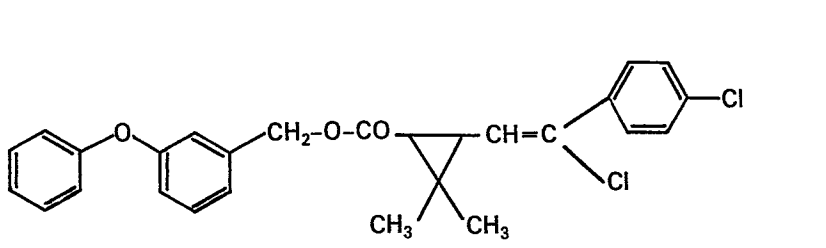
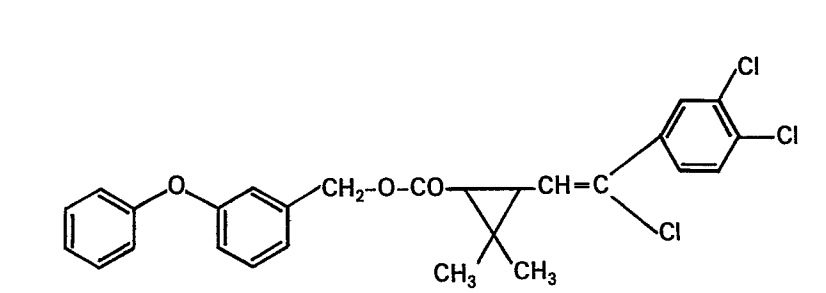
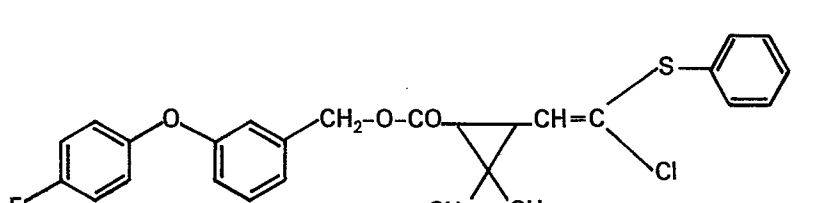
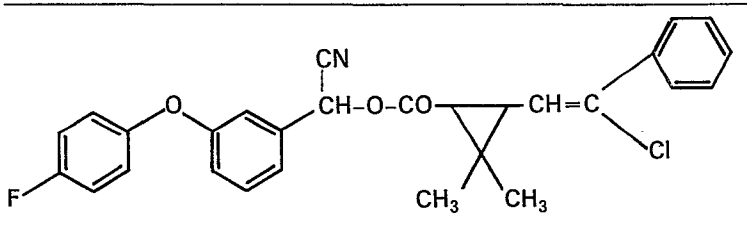
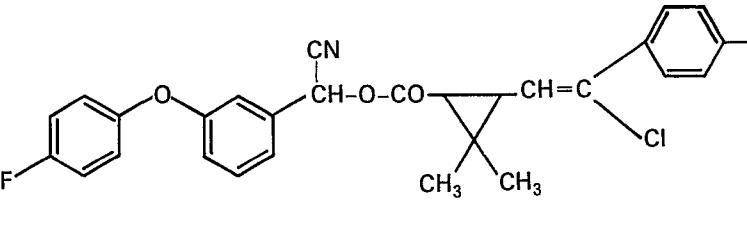
Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 2 Tagen
 <p>(bekannt)</p>	0,1	0
 <p>(bekannt)</p>	0,1	0
	0,1	90
	0,1	98
	0,1	98
	0,1	90

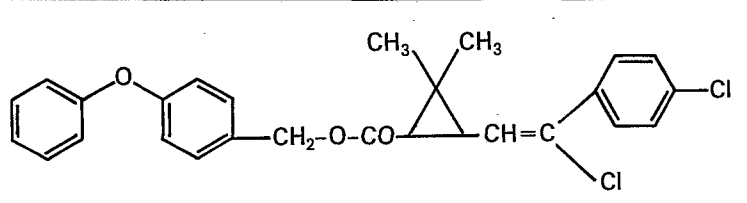
Tabelle (Fortsetzung)  
(pflanzenschädigende Insekten) Tetranychus-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 2 Tagen
	0,1	98
	0,1	100

Beispiel D  
Test mit parasitierenden adulten Rinderzecken  
(*Boophilus microplus res.*)  
Lösungsmittel: Alkylarylpolyglykoläther

Zur Herstellung einer zweckmässigen Wirkstoffzubereitung vermischt man die betreffende aktive Substanz mit dem angegebenen Lösungsmittel im Verhältnis 1:2 und verdünnt das so er-

Tabelle

Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in ppm	abtötende Wirkung in %
	10 000	100

Beispiel E  
Test mit parasitierenden Fliegenlarven (*Lucilia cuprina*)

Emulgator: 80 Gewichtsteile Alkylarylglykoläther

Zur Herstellung einer zweckmässigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 20 Gewichtsteile der betreffenden aktiven Substanz mit der angegebenen Menge des Emulgators und verdünnt das so erhaltene Gemisch mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

25 haltene Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

30 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 Zecken abgetötet worden sind.

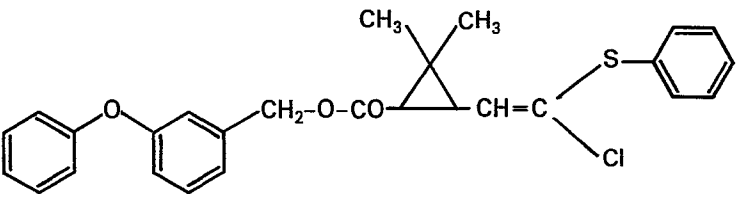
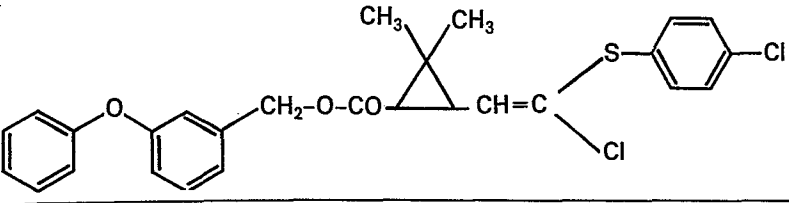
50 Etwa 20 Fliegenlarven (*Lucilia cuprina*) werden in ein mit Wattestopfen entsprechender Grösse beschicktes Teströhrchen gebracht, welches ca. 3 ml einer 20%igen Eigelbpulver-Suspension in Wasser enthält. Auf diese Eigelbpulver-Suspension werden 0,5 ml der Wirkstoffzubereitung gebracht. Nach 24 Stunden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

60

65

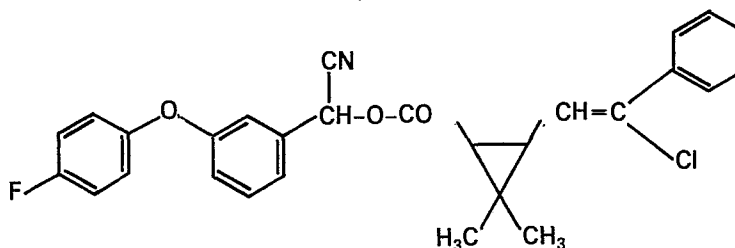
11

Tabelle

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in %	abtötende Wirkung in %
	1000	100
	1000	100

## HERSTELLUNGSBEISPIELE

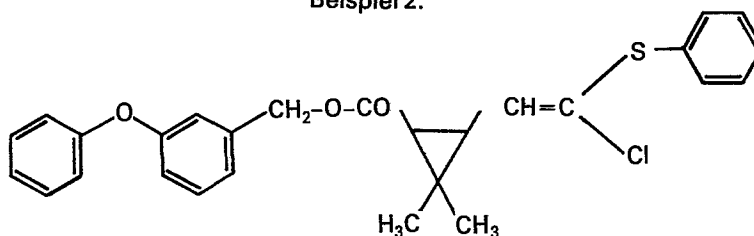
## Beispiel 1:



7,3 g (0,03 Mol) 3-(4-Fluorphenoxy)- $\alpha$ -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 zuge-  
 40 tropft. 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 ge-  
 45 waschen.

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-Fluor-  
 40 phenoxy)- $\alpha$ -cyanbenzyl-2,2-dimethyl-(2-phenyl-2-chlorvinyl)-cyclopropanecarboxylat als gelbes Öl mit dem Brechungsindex  $n_D^{20}$ : 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 aufgenom-  
 60 men. Anschliessend wird zweimal mit je 150 ml Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase  
 65

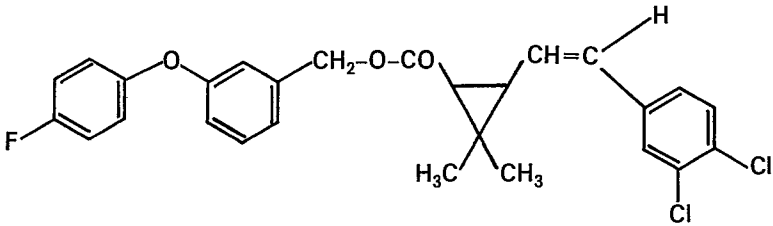
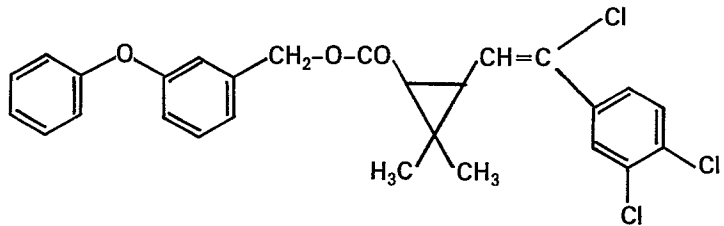
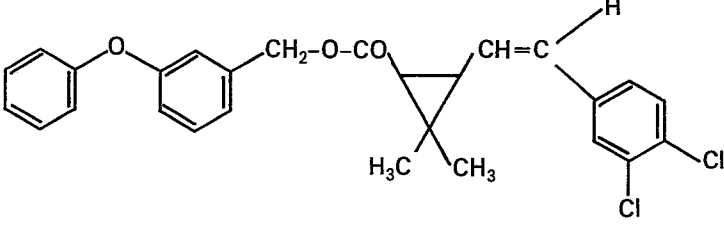
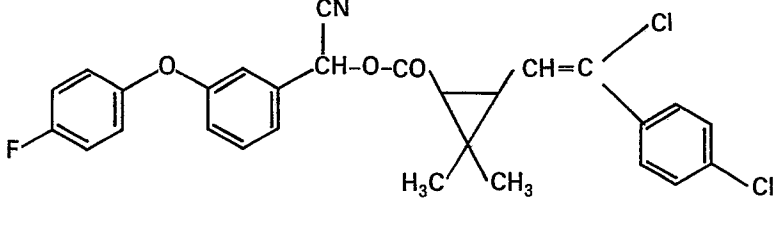
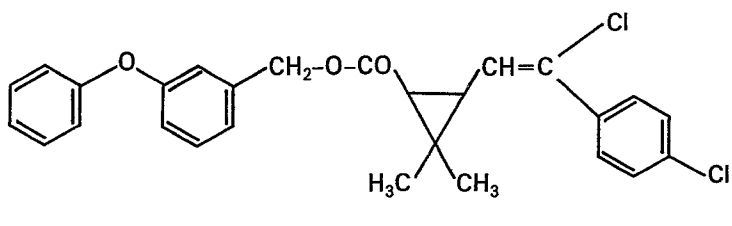
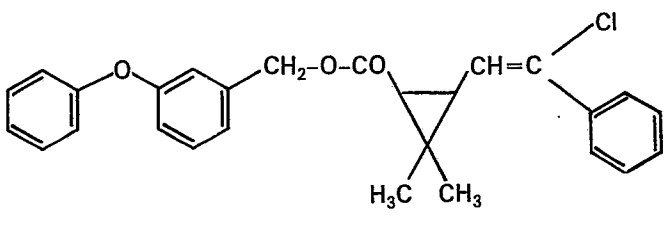
über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Letzte Lösungsmittelreste werden durch kurzes Andestillieren bei 60°C/1 Torr Badtemperatur entfernt. Man erhält 15 g (53,8% der Theorie) 3'-Phenoxy-benzyl-2,2-dimethyl-(2-phenylthio-2-chlorvinyl)-cyclopropanecarboxylat als gelbes Öl mit dem Brechungs-  
 60 index  $n_D^{20}$  1,5948.

In analoger Weise können die folgenden Verbindungen hergestellt werden:  
 65

Beispiel Konstitution  
Nr.

Ausbeute  
(% der Theorie)

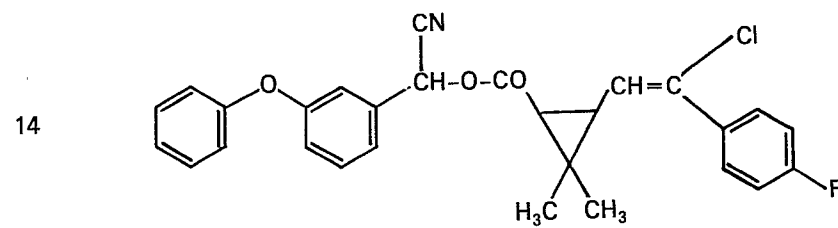
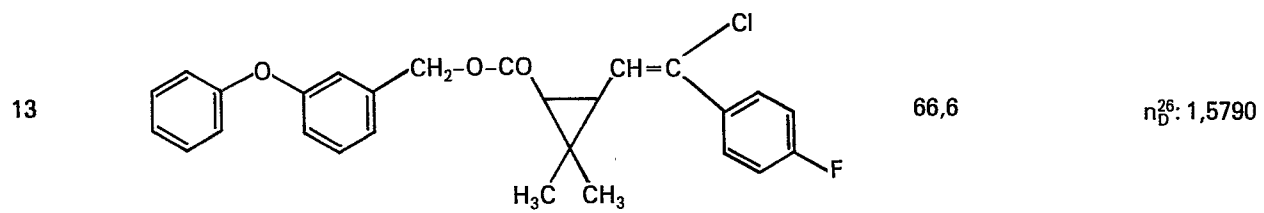
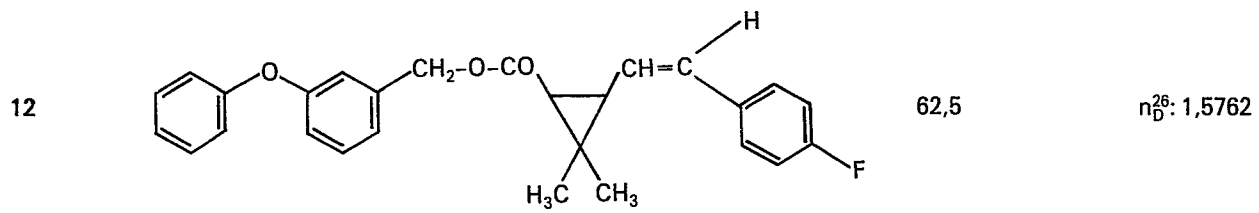
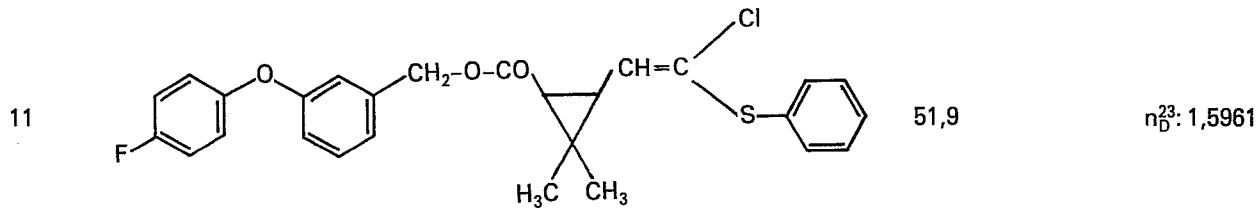
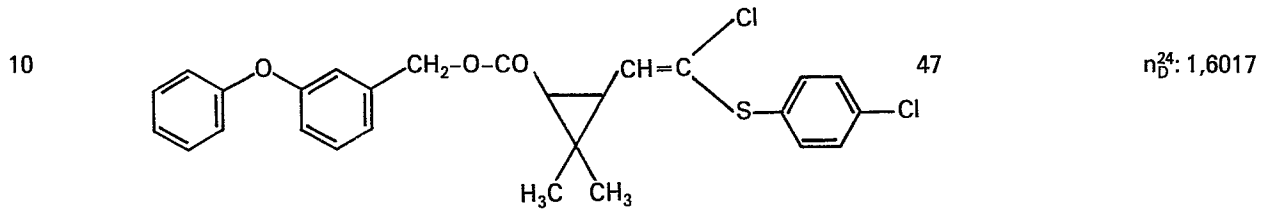
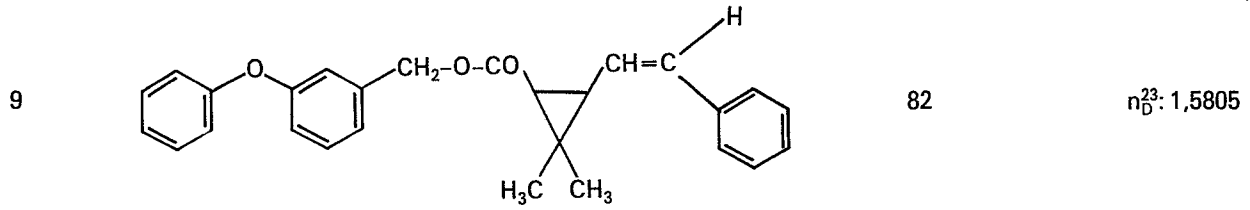
Brechungs-  
index

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
8		67,5	$n_D^{23}$ : 1,5782

Beispiel Konstitution  
Nr.

Ausbeute  
(% der Theorie)

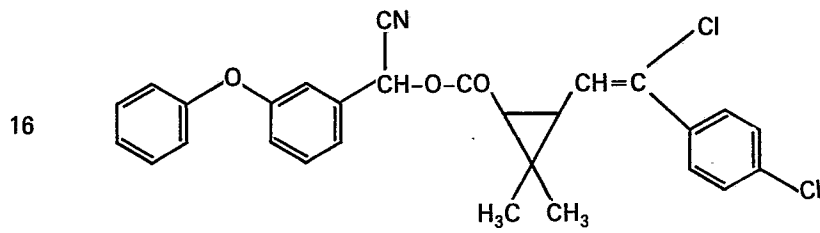
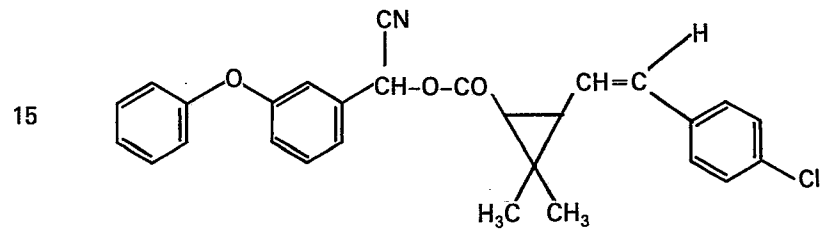
Brechungs-  
index



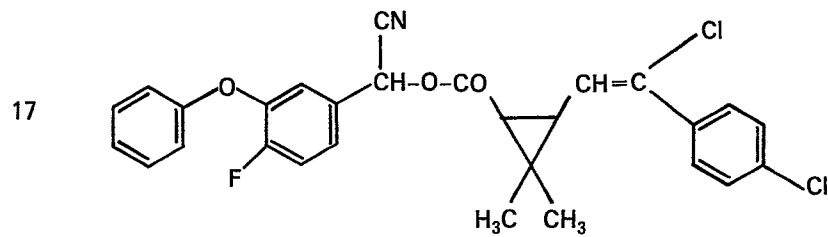
Beispiel Konstitution  
Nr.

Ausbeute  
(% der Theorie)

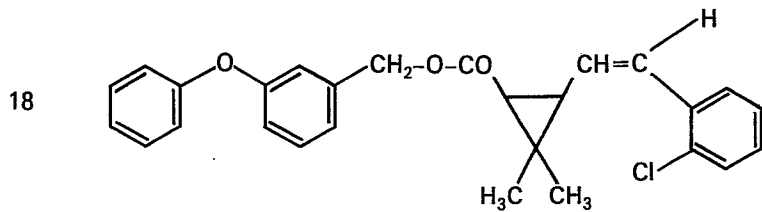
Brechungs-  
index



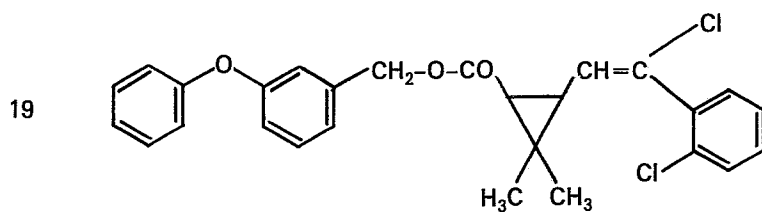
82,2

 $n_D^{25}$ : 1,5900

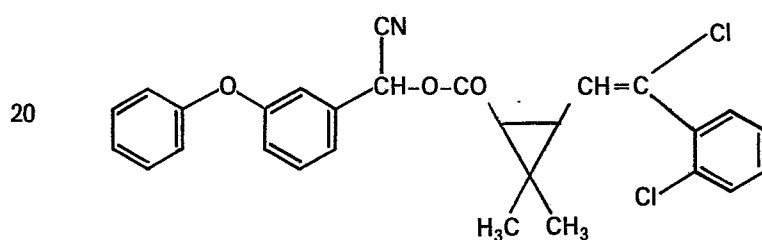
85,2

 $n_D^{25}$ : 1,5831

74,0

 $n_D^{25}$ : 1,5945

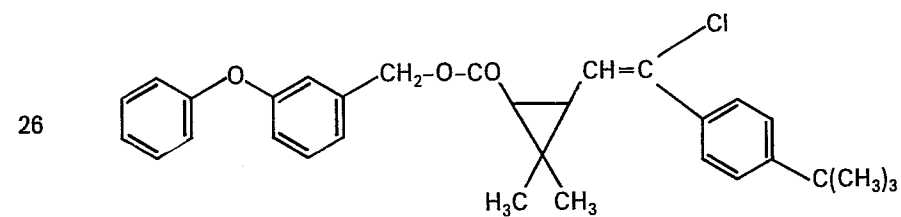
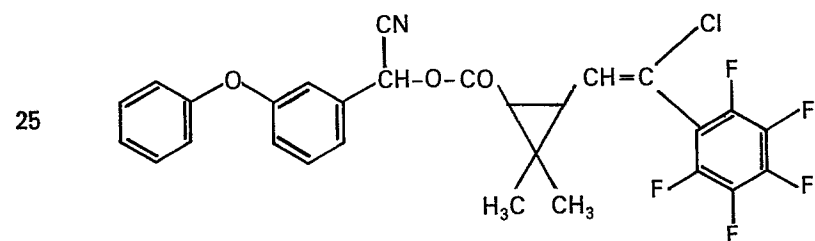
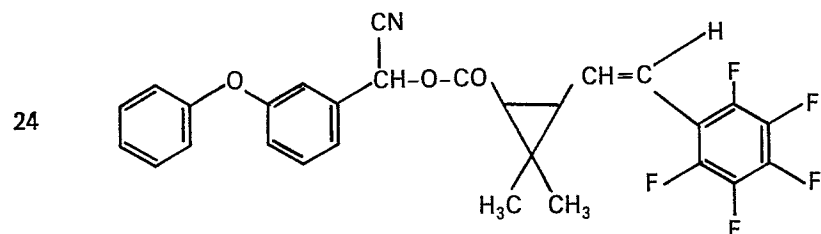
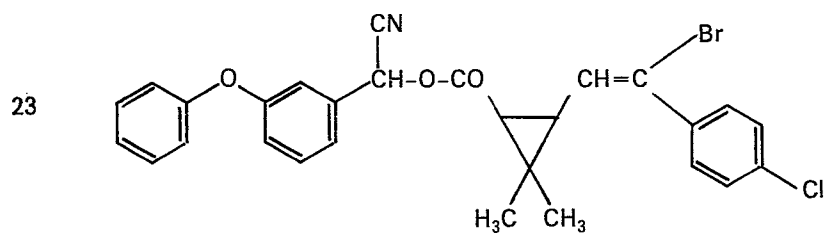
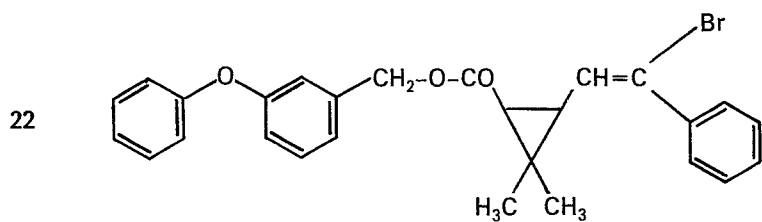
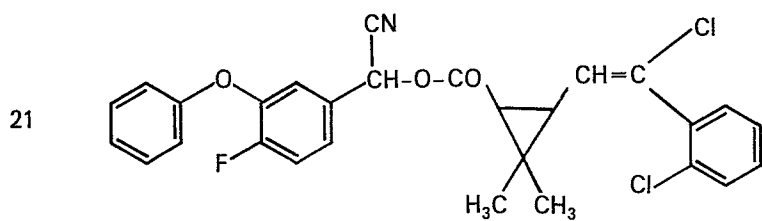
68,3

 $n_D^{25}$ : 1,5896

Beispiel Konstitution  
Nr.:

Ausbeute  
(% der Theorie)

Brechungs-  
index

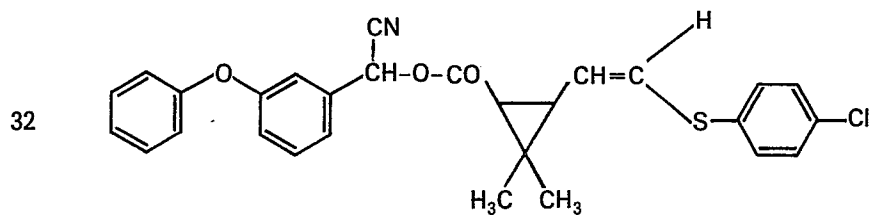
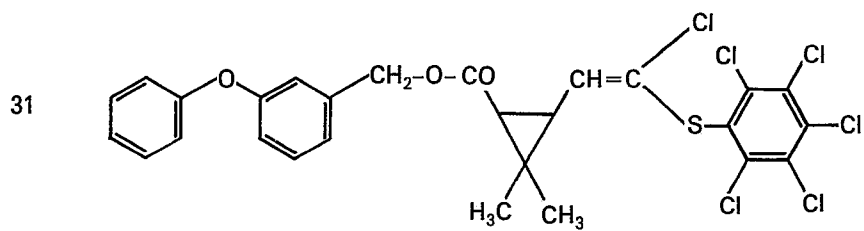
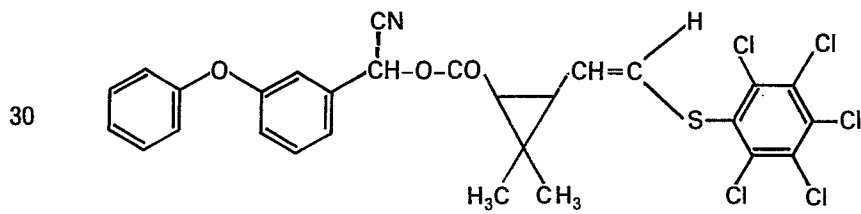
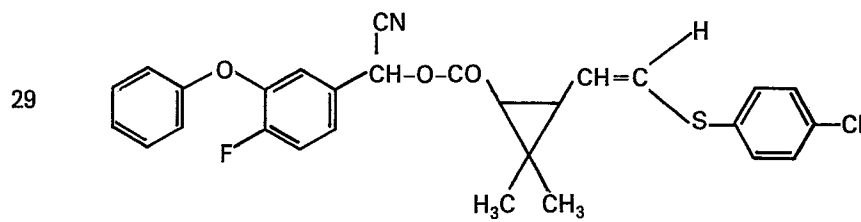
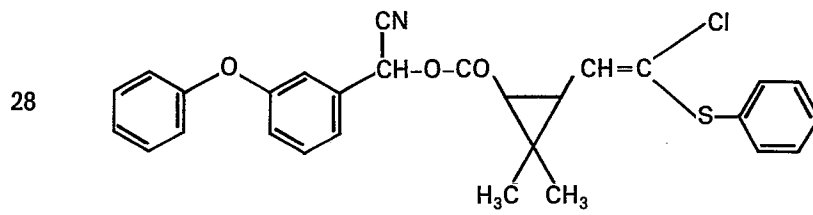
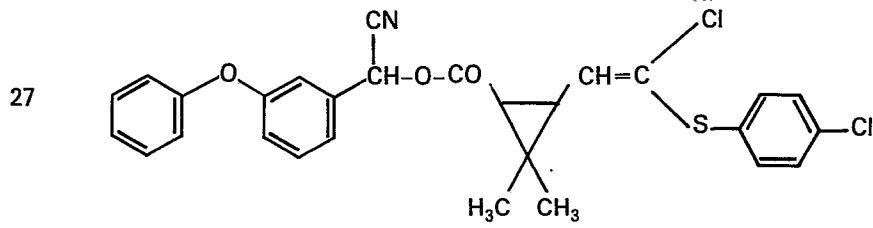




Beispiel Konstitution  
Nr.

Ausbeute  
(% der Theorie)

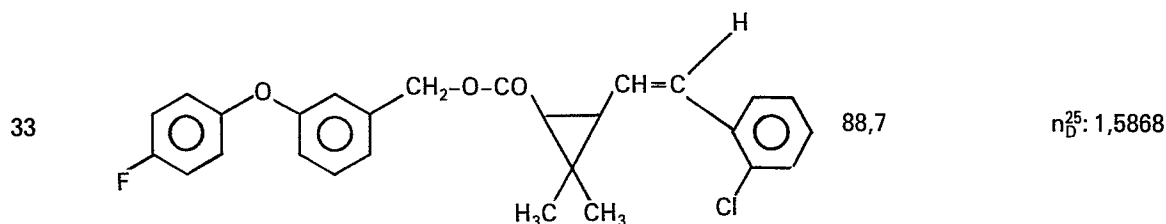
Brechungs-  
index



Beispiel Konstitution  
Nr.

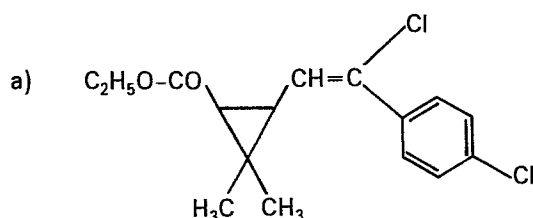
Ausbeute  
(% der Theorie)

Brechungs-  
index



Die Verbindungen der folgenden Seiten sind Gegenstand einer Ausscheidungsanmeldung der Nr. 79 103 787.2.

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



26,3 g (0,1 Mol) 4-Chlorbenzyl-phosphonsäureäthylester werden in 400 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst und auf  $-70^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Im Stickstoffgegenstrom und unter gutem Rühren

15 werden 0,11 Mol n-Butyllithium (15%ige Lösung in Hexan) zugetropft und dann die Reaktionsmischung noch 15 Minuten bei  $-70^{\circ}\text{C}$  nachgerührt. Anschliessend werden weiterhin unter Stickstoff 15,4 g (0,1 Mol) Tetrachlorkohlenstoff bei  $-70^{\circ}\text{C}$  zugetropft, die Reaktionsmischung färbt sich dabei rotbraun. Nach weiterem 15minütigem Rühren gibt man bei  $-65^{\circ}\text{C}$  18,6 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  $25^{\circ}\text{C}$  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 und der ölige Rückstand bei  $150-155^{\circ}\text{C}/2$  Torr destilliert. Man erhält in 54,3%iger Ausbeute 2,2-Dimethyl-3-(2-chlor-2-p-chlor-phenyl-vinyl)-cyclopropan-carbonsäureäthylester.

20

25

30

Analog können dargestellt werden:

Konstitution

Ausbeute  
(% der Theorie)

Physikal. Daten  
(Brechungsindex:  
Siedepunkt  $^{\circ}\text{C}/\text{Torr}$ )

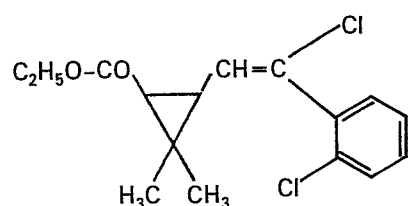
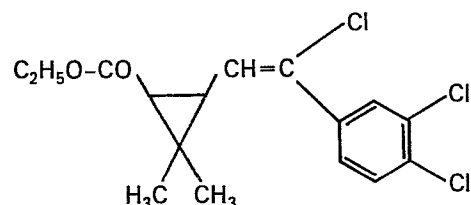
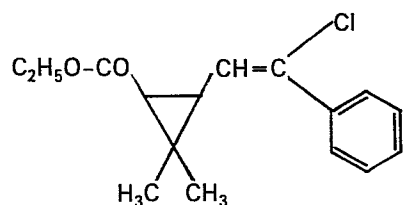


Tabelle (Fortsetzung)

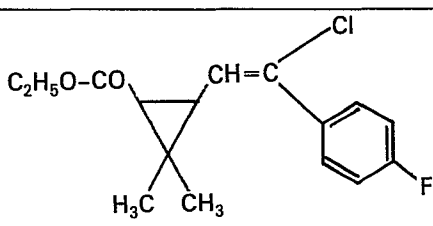
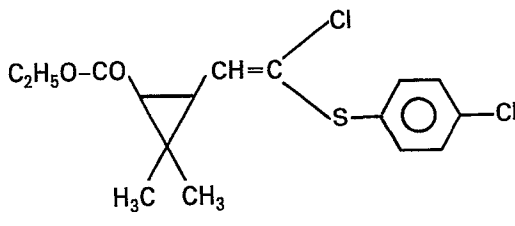
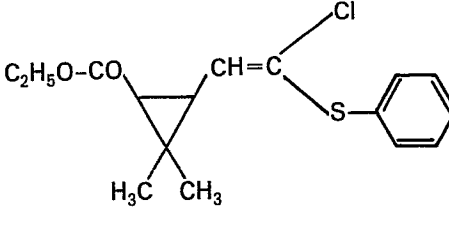
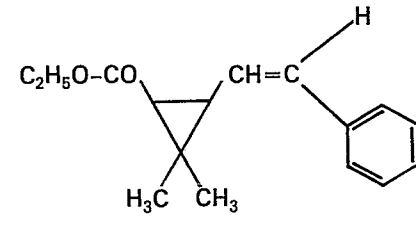
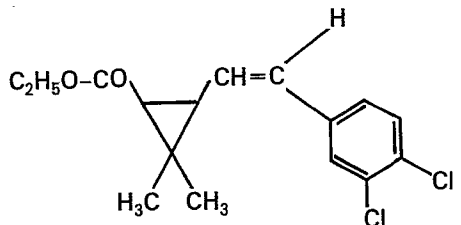
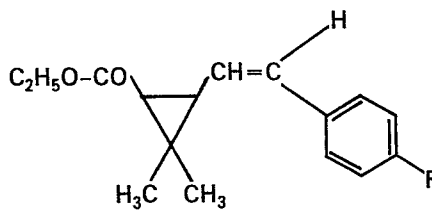
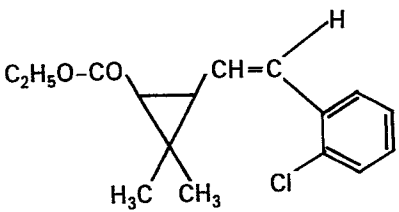
Konstitution	Ausbeute (% der Theorie)	Physikal. Daten (Brechungsindex: Siedepunkt °C/Torr)
 <p>Chemical structure: Ethyl 2-(2-chloro-4-fluorophenyl)acrylate derivative. The cyclopropane ring is substituted with two methyl groups (H<sub>3</sub>C) and an ethyl ester group (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O-CO). The vinyl group is substituted with a chlorine atom (Cl) and a 4-fluorophenyl group.</p>	57	$n_D^{25}$ : 1,5208
 <p>Chemical structure: Ethyl 2-(2-chlorophenylsulfanyl)acrylate derivative. The cyclopropane ring is substituted with two methyl groups (H<sub>3</sub>C) and an ethyl ester group (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O-CO). The vinyl group is substituted with a chlorine atom (Cl) and a 2-chlorophenylsulfanyl group (-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Cl).</p>	81	$n_D^{25}$ : 1,5025
 <p>Chemical structure: Ethyl 2-(phenylsulfanyl)acrylate derivative. The cyclopropane ring is substituted with two methyl groups (H<sub>3</sub>C) and an ethyl ester group (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O-CO). The vinyl group is substituted with a chlorine atom (Cl) and a phenylsulfanyl group (-S-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).</p>	71	$n_D^{26}$ : 1,5359
<p>b) </p> <p>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 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</p>	40	(0,1 Mol) 2,2-Dimethyl-3-formyl-cyclopropan-carbonsäureäthylester zugetropft. Man lässt dann die Reaktionsmischung auf 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°C/3 Torr destilliert. Man erhält in 69,6%iger Ausbeute 2,2-Dimethyl-3-(2-phenyl-vinyl)-cyclopropan-carbonsäureäthylester mit dem Brechungsindex $n_D^{23}$ : 1,5022.
	45	
	50	Analog können dargestellt werden:
Konstitution	Ausbeute (% der Theorie)	Physikal. Daten (Brechungsindex: Siedepunkt °C/Torr)
 <p>Chemical structure: Ethyl 2-(2,3-dichlorophenyl)acrylate derivative. The cyclopropane ring is substituted with two methyl groups (H<sub>3</sub>C) and an ethyl ester group (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O-CO). The vinyl group is substituted with a hydrogen atom (H) and a 2,3-dichlorophenyl group.</p>	70,2	$n_D^{25}$ : 1,5584

Tabelle (Fortsetzung)

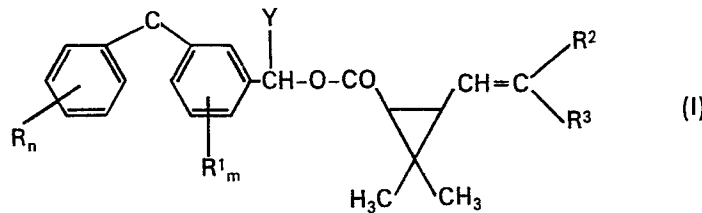
Konstitution	Ausbeute (% der Theorie)	Physikal. Daten (Brechungsindex: Siedepunkt °C/Torr)
	49,6	$n_D^{25}$ : 1,5057
	46	150-155/1

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 entsprechenden Salze (z.B. Alkali- oder Ammonium-

salze) bzw. Säurechloride übergeführt.

#### Patentansprüche

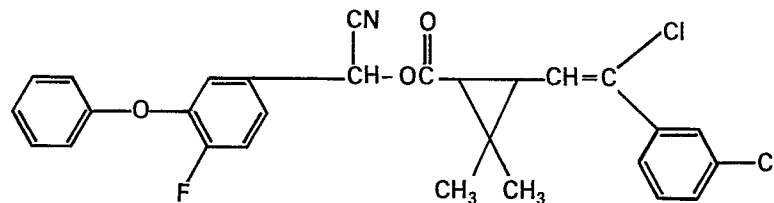
1. Substituierte Phenoxybenzyloxycarboxylderivate der Formel (I)



in welcher R, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder Halogen stehen, R<sup>3</sup> für Phenyl oder Phenylthio steht, wobei die Phenylringe gegebenenfalls ein- oder mehrfach gleich oder verschieden durch Alkyl oder Halo-

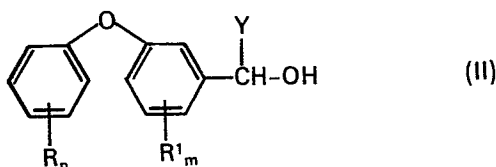
gen substituiert sein können, Y für Wasserstoff oder Nitril steht, n für eine ganze Zahl von 1 bis 5 steht und m für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht.

2. Substituiertes Phenoxybenzyloxycarboxylderivat der Formel

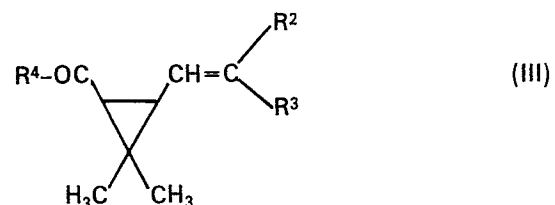


3. Verfahren zur Herstellung der substituierten Phenoxybenzyloxycarboxylderivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) Phenoxybenzylalkohole der Formel (II)

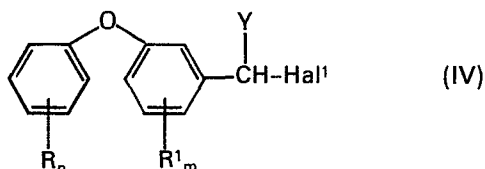


in welcher R, R<sup>1</sup>, Y, n und m die oben angegebene Bedeutung haben, mit Cyclopropan-carbonsäurederivaten der Formel

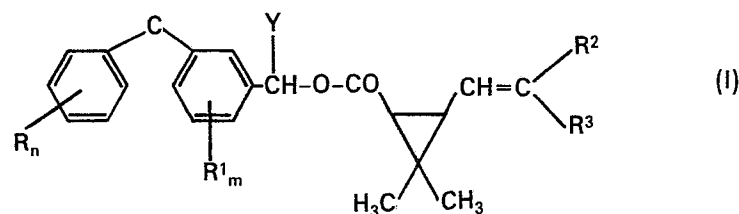
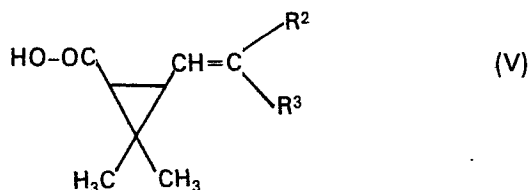


in welcher  
R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> die oben angegebene Bedeutung haben, und  
R<sup>4</sup> für Halogen oder C<sub>1-4</sub>-Alkoxy, vorzugsweise Methoxy oder Äthoxy steht,  
Hal für Halogen, vorzugsweise Chlor, steht, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels umgesetzt oder

b) Phenoxybenzylhalogenide der Formel



in welcher  
R, R<sup>1</sup>, Y, n und m die oben angegebene Bedeutung haben und  
Hal für Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom steht, mit Cyclopropancarbonsäurederivaten der Formel



in which  
R, R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> may be identical or different and represent hydrogen or halogen,  
R<sup>3</sup> represents phenyl or phenylthio, and the phenyl rings may optionally be monosubstituted or polysubstituted by alkyl or halogen, the substituents in the case of polysubstitution being identical or

in welcher  
R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> 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.

4. Insektizide und akarizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an substituierten Phenoxybenzylloxycarbonylderivaten der Formel (I), gemäss Anspruch 1.

5. Verwendung von substituierten Phenoxybenzylloxycarbonylderivaten der Formel (I) gemäss Anspruch 1 zur Bekämpfung von Insekten und Acarina.

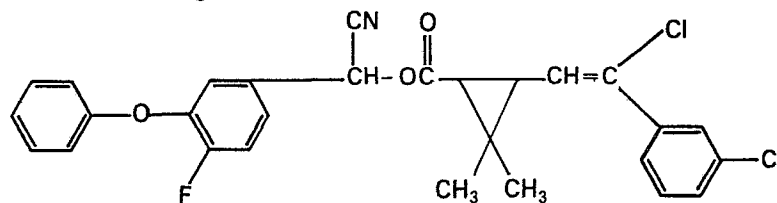
6. Verfahren zur Herstellung von insektiziden und akariziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man substituierte Phenoxybenzylloxycarbonylivate der Formel (I) gemäss Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder obeflächenaktiven Stoffen vermischt.

### Patent Claims

1. Substituted phenoxybenzylloxycarbonyl derivatives of the formula (I)

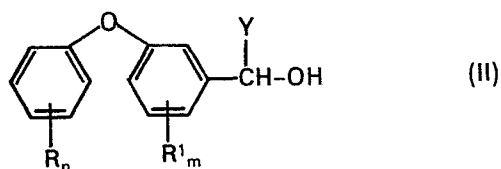
different,  
Y represents hydrogen or nitrile,  
n represents an integer from 1 to 5 and  
m represents an integer from 1 to 4.

2. Substituted phenoxybenzylloxycarbonyl derivative of the formula

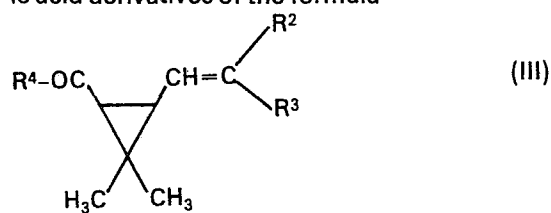


3. Process for the preparation of the substituted phenoxybenzylloxycarbonyl derivatives of the formula (I) according to Claim 1, characterised in that

a) phenoxybenzyl alcohols of the formula (II)



in which  
R, R<sup>1</sup>, Y, n and m have the abovementioned meaning, are reacted with cyclopropanecarboxylic acid derivatives of the formula

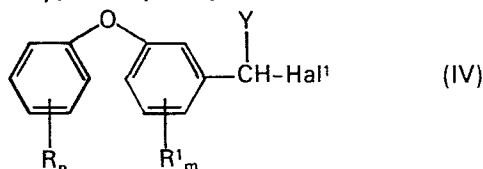


in which

R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> have the abovementioned meaning and R<sup>4</sup> represents halogen or C<sub>1-4</sub>-alkoxy, preferably methoxy or ethoxy and

Hal represents halogen, preferably chlorine, if appropriate in the presence of an acid acceptor and, if appropriate, in the presence of a solvent, or

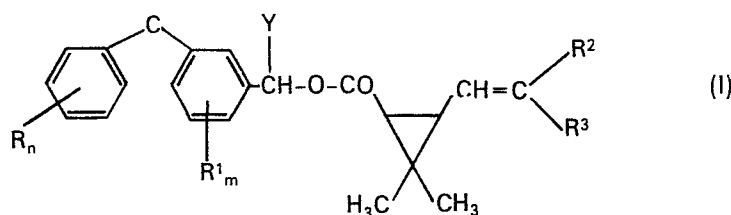
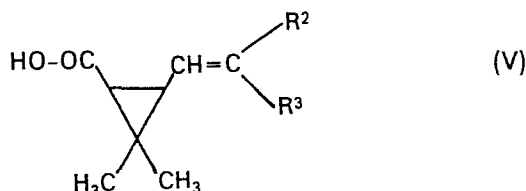
b) phenoxybenzyl halides of the formula



in which

R, R<sup>1</sup>, Y, n and m have the abovementioned meaning and

Hal represents halogen, preferably chlorine or bromine, are reacted with cyclopropanecarboxylic acid derivatives of the formula



dans laquelle R, R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> peuvent être identiques ou différents et représentent l'hydrogène ou un halogène,

R<sup>3</sup> représente un groupe phényle ou phénylthio, les noyaux phényle pouvant éventuellement être substitués par un ou plusieurs restes alkyles ou

in which

R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> have the abovementioned meaning, if appropriate in the form of the alkali metal salts, alkaline earth metal salts or ammonium salts or, if appropriate, in the presence of an acid acceptor and, if appropriate, in the presence of a solvent.

4. Insecticidal and acaricidal agents, characterised in that they contain substituted phenoxybenzyl derivatives of the formula (I), according to Claim 1.

5. Use of substituted phenoxybenzyl derivatives of the formula (I) according to Claim 1 for combating insects and acarina.

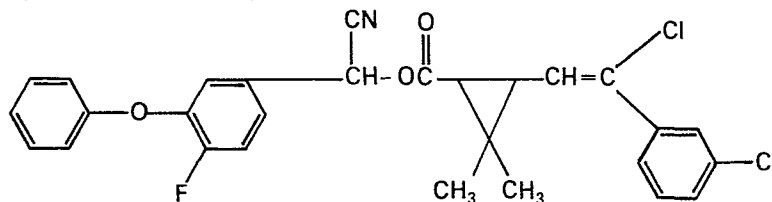
6. Process for the preparation of insecticidal and acaricidal agents, characterised in that substituted phenoxybenzyl derivatives of the formula (I) according to Claim 1 are mixed with extenders and/or surface-active agents.

## Revendications

1. Dérivés phénoxybenzylxycarbonylés substitués de formule (I)

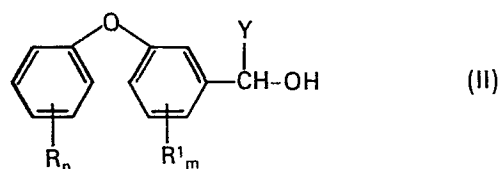
halogènes identiques ou différents, Y représente l'hydrogène ou le reste nitrile, n représente un nombre entier de 1 à 5 et m représente un nombre entier de 1 à 4.

2. Dérivé phénoxybenzylxycarbonylé substitué de formule

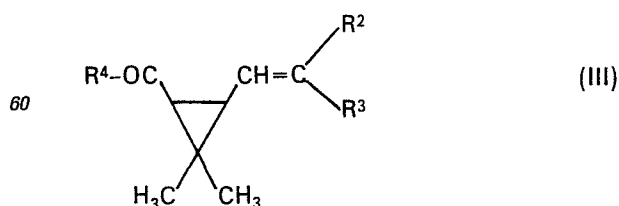


3. Procédé pour la préparation des dérivés phénoxybenzylxycarbonylés substitués de formule (I) selon la revendication 1, caractérisé en ce que

a) on fait réagir des alcools phénoxybenzylxycarbonylés de formule



dans laquelle R, R<sup>1</sup>, Y, n et m ont la signification indiquée ci-dessus



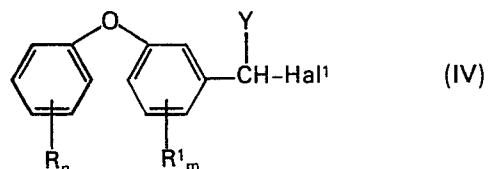
dans laquelle R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> ont la signification indiquée

ci-dessus et  $R^4$  représente un halogène ou un groupe alcoxy en  $C_1-C_4$ , de préférence méthoxy ou éthoxy,

Hal représente un halogène, de préférence le chlore,

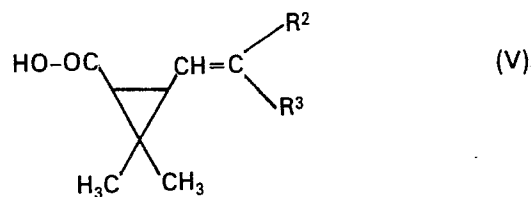
éventuellement en présence d'un accepteur d'acide et éventuellement en présence d'un solvant, ou bien

b) on fait réagir des halogénures de phénoxybenzyle de formule



dans laquelle R,  $R^1$ , Y, n et m ont la signification indiquée ci-dessus, et

Hal représente un halogène, de préférence le chlore ou le brome, avec des dérivés d'acide cyclopropanecarboxylique de formule



dans laquelle  $R^2$  et  $R^3$  ont la signification indiquée ci-dessus, éventuellement sous forme des sels alcalins, alcalino-terreux ou d'ammonium ou éventuellement en présence d'un accepteur d'acide et, éventuellement, en présence d'un solvant.

4. Agents insecticides et acaricides, caractérisés en ce qu'ils contiennent des dérivés phénoxybenzyloxy-carbonylés substitués de formule (I) selon la revendication 1.

5. Utilisation de dérivés phénoxybenzyloxy-carbonylés substitués de formule (I) selon la revendication 1 pour la lutte contre les insectes et les acariens.

6. Procédé pour la préparation d'agents insecticides et acaricides, caractérisé en ce que l'on mélange des dérivés phénoxybenzyloxy-carbonylés substitués de formule (I) selon la revendication 1 avec des agents diluants et/ou des substances tensioactives.

30

35

40

45

50

55

60

65

23