
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **7907718**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Cyclopropaanverbindingen.**

⑤1 Int.Cl.³: A01N31/04, A01N35/02, A01N37/00, A01N53/00, C07C43/115, C07C47/11, C07C49/11, C07C59/11, C07C69/74.

⑦1 Aanvrager: Shell Internationale Research Maatschappij B.V. te 's-Gravenhage.

⑦4 Gem.: Drs. A. Keuzenkamp c.s.
Postbus 302
2501 CH 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 7907718.

②2 Ingediend 19 oktober 1979.

③2 Voorrang vanaf 23 oktober 1978.

③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 953987 .

②3 --

⑥1 --

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 25 april 1980.

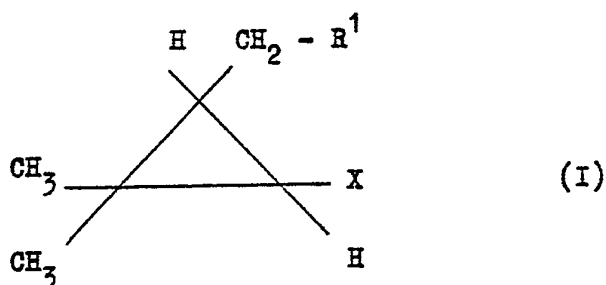
De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Aanvrager: Shell Internationale Research Maatschappij B.V.,
Carel van Bylandtlaan 30, 's-Gravenhage

Korte aanduiding: "Cyclopropaanverbindingen"

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op cyclopropaan-
verbindingen. Sommige van de verbindingen kunnen als pesticiden
worden gebruikt, en de overige verbindingen kunnen als tussen-
produkt worden gebruikt bij de bereiding van deze of andere
5 pesticiden.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op nieuwe cyclo-
propaanverbindingen met de formule:



10 waarin R¹ een acetyl- of acetoxygroep voorstelt; een alkoxygroep
met 2-10 koolstofatomen die eventueel door één of meer halogeën-

atomen is gesubstitueerd; een (cycloalkyl)alkoxygroep met 3-7 ringkoolstofatomen, en in totaal 4-9 koolstofatomen, waarbij in de ring eventueel één of meer halogeenatomen als substituenten aanwezig kunnen zijn, bijvoorbeeld een cyclopropylmethoxygroep; 5 een cycloalkoxygroep met 3-7 ringkoolstofatomen, bijvoorbeeld een cyclopropyloxygroep; een alkenyloxygroep met 2-4 koolstofatomen, bijvoorbeeld een vinyloxygroep die eventueel door één of meer halogeenatomen is gesubstitueerd; een alkynyloxygroep met 2-4 koolstofatomen, bijvoorbeeld een propynyloxygroep; een 10 aryloxygroep met 6-12 koolstofatomen, bijvoorbeeld een fenoxgroep; een aralkyloxygroep met 7-10 koolstofatomen, bijvoorbeeld een benzyloxygroep, en waarin X is $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$; $-\text{CH}_2\text{CHO}$; $-\text{CH}=\text{CHOR}^2$ waarin R^2 een acylgroep met 2-5 koolstofatomen is; $-\text{CHO}$; $-\text{COCl}$; COBr ; $-\text{COOR}$ waarin R een waterstofatoom, een 15 zout-vormend kation, bijvoorbeeld een alkalimetaal, ammonium of gesubstitueerd ammoniumkation, een alkylgroep met 1-20 koolstofatomen, bijvoorbeeld een tertiaire butylgroep, of een fenoxylbenzyl of alfa-cyaan-fenoxylbenzylgroep voorstelt; met dien verstande dat wanneer R^1 een acetoxygroep is, X geen $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ groep is. 20.

De esters volgens de uitvinding met de algemene formule (I), waarin X is $-\text{COOR}$ en R een alkylgroep of een fenoxylbenzyl- of alfa-cyaan-fenoxylbenzylgroep is, kunnen als pesticiden worden gebruikt. De overige cyclopropanverbindingen met de algemene 25 formule (I) zijn geschikt als tussenprodukt bij de bereiding van deze of andere pesticiden.

Een bij voorkeur toegepaste subgroep van de verbindingen volgens de uitvinding is die waarin R^1 een acetyl- of acetoxygroep is; een alkoxygroep met 1-6 koolstofatomen; een (cyclo- 30 alkyl)alkoxygroep met 3-6 ringkoolstofatomen en 4-8 koolstofatomen per groep; een cycloalkyloxygroep met 3-6 koolstofatomen; een alkenyloxy- of alkynyloxygroep met 2-4 koolstofatomen, een aryloxygroep met 6-12 koolstofatomen of een aralkyloxygroep met 7-10 koolstofatomen; en X is $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$; $-\text{CH}_2\text{CHO}$; $-\text{CH}=\text{CHOR}^2$ 35 waarin R^2 een acylgroep met 2-5 koolstofatomen is; $-\text{CHO}$; $-\text{COCl}$;

-COBr; -COOR waarin R een waterstofatoom, een alkylgroep met 1-10 koolstofatomen, of een fenoxymethyl- of alfa-cyaan-fenoxymethylgroep is.

5 Bijzondere voorkeur genieten verbindingen met de algemene formule (I) waarin R¹ een acetyl- of acetoxygroep, een alkoxygroep met 1-4 koolstofatomen of een benzyloxygroep is; en X is -CH₂CH(OCH₃)₂; en -CH₂CHO; -CH=CHO.CO.CH₃; -CHO; of -COOR waarin R waterstof of een fenoxymethyl- of alfa-cyaanfenoxymethylgroep is.

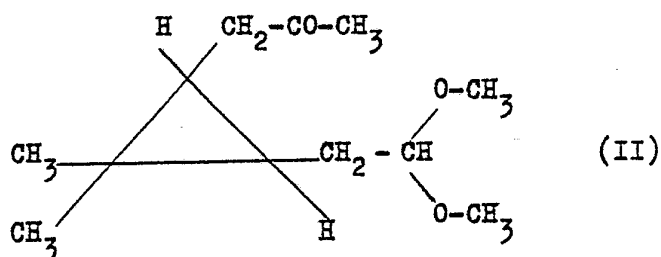
10 De cyclopropaanverbindingen vertonen stereo-isomerie doordat er zich twee asymmetrie centra in de cyclopropaanring bevinden en diensgevolge kunnen de verbindingen worden bereid in optisch actieve vormen die vervolgens met elkaar kunnen worden gemengd, of in de vorm van racemische mengsels die vervolgens in
15 optisch-actieve vormen kunnen worden gesplitst. Daar de (1R,cis) esters als pesticiden gewoonlijk de grootste werkzaamheid bezitten, genieten zij de voorkeur, ofschoon de (1R,trans)-esters eveneens actief zijn. Bij de esters van de alfa-gesubstitueerde alcoholen bestaat nog een mogelijkheid van optische
20 isomerie, i.e. zij kunnen de stereo-isomere structuur R of S hebben.

De bij voorkeur toegepaste verbindingen met pesticide-werkzaamheid zijn die met formule (I), waarin R¹ een acetyl- of acetoxygroep of een alkoxygroep met 1-3 koolstofatomen of een
25 benzyloxygroep is en X de groep -COOR is waarin R 3-fenoxymethyl of alfa-cyaan-3-fenoxymethyl is; verbindingen met de meeste voorkeur hebben de (1R,cis)-vorm. Voorbeelden van dergelijke verbindingen zijn:

- 30 (a) alfa-cyaan-3-fenoxymethyl (1R,cis)-2,2-dimethyl-3-(ethoxymethyl)cyclopropaan-carboxylaat;
(b) alfa-cyaan-3-fenoxymethyl (1R,cis)-2,2-dimethyl-3-(methoxymethyl)cyclopropaan-carboxylaat;
(c) 3-fenoxymethyl (1R,cis)-2,2-dimethyl-3-(ethoxymethyl)-cyclopropaan-carboxylaat;

- (d) alfa-cyaan-3-fenoxybenzyl (1R,cis)-2,2-dimethyl-3-(propoxymethyl)cyclopropaancarboxylaate;
 (e) alfa-cyaan-3-fenoxybenzyl (1R,cis)-2,2-dimethyl-3-(benzyloxymethyl)cyclopropaancarboxylaate.

5 Het bij voorkeur toegepaste tussenprodukt ter bereiding van pesticide-esters is de verbinding met de volgende formule:

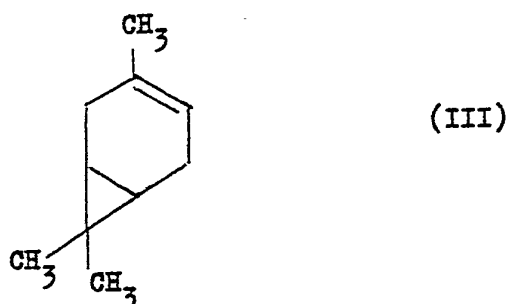


De pesticide-esters en tussenprodukten volgens de uitvinding hebben bij voorkeur de (1R,cis)stereo-isomere vorm, daar zij de grootste pesticide-werkzaamheid bezitten of verlenen.

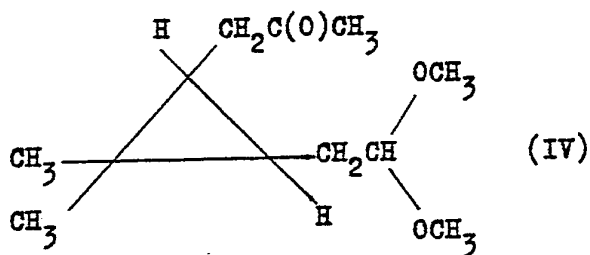
Alle verbindingen volgens de uitvinding kunnen worden bereid uit 3-careen dat in zijn natuurlijke vorm voorkomt als (+)-3-careen en in die vorm als uitgangsmateriaal dient voor de bereiding van verbindingen volgens de uitvinding in de (1R,cis)-vorm. De mogelijkheid om op deze manier (1R,cis)-verbindingen te verkrijgen vormt een aantrekkelijk aspect van de uitvinding.

De verbindingen volgens de uitvinding met de algemene formule (I), waarin R¹ bovengenoemde betekenis heeft en X is -CH₂CH(OCH₃)₂, -CH₂CHO; -CH=CHOR² of -CHO kunnen volgens onderstaande methode worden bereid, of daarmee als tussenprodukt worden verkregen.

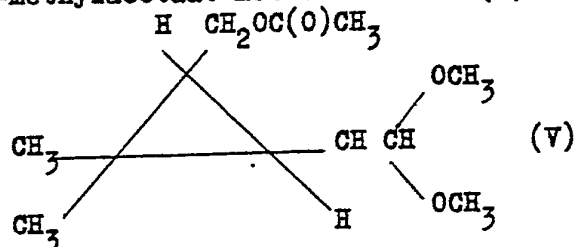
3-Careen met de volgende algemene formule (III):



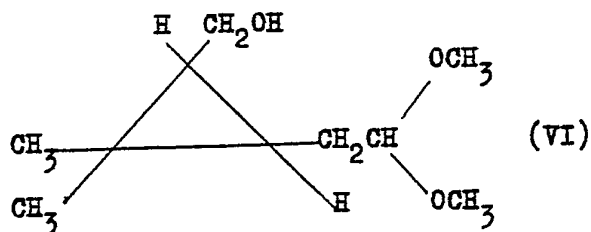
kan worden geozoniseerd en worden behandeld met dimethylsulfide in methanol, waarbij 1-(2,2-dimethoxyethyl)-2,2-dimethyl-3-(2-oxopropyl)-cyclopropaan, een nieuwe verbinding met de
5 formule (IV) wordt verkregen:



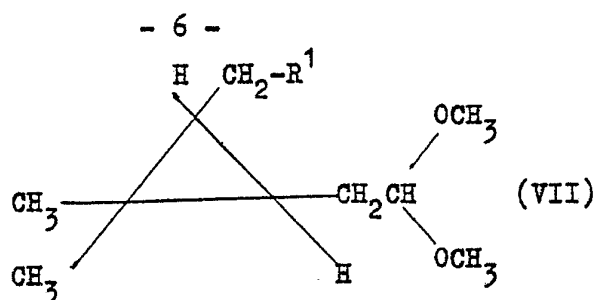
die kan worden geoxideerd tot (2-(2,2-dimethoxyethyl)-3,3-dimethylcyclopropyl)-methylacetaat met de formule (V):



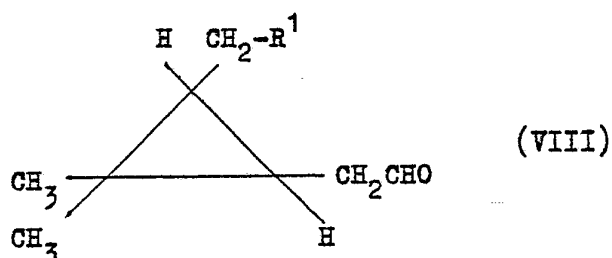
10 Door hydrolyse van bovengenoemd acetaatderivaat ontstaat (2,2-dimethyl-3-(2,2-dimethoxyethyl)cyclopropyl)methanol met de formule (VI):



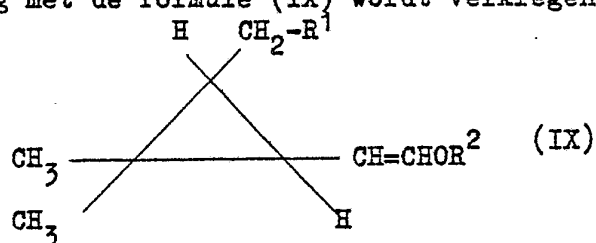
Verbinding VI kan in een verbinding met de formule (VII) worden
15 omgezet:



5 waarin R^1 bovengenoemde betekenis heeft, met uitzondering van een acetyl- en een acetoxagroep. Door hydrolyse van de verbinding VII wordt een aldehydederivaat met de formule (VIII) verkregen:

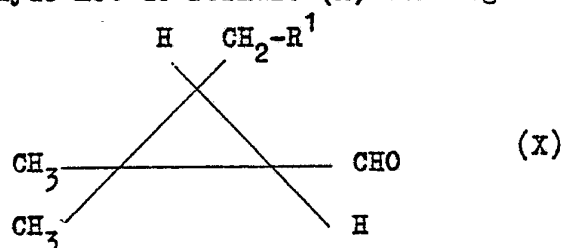


dat in reactie kan worden gebracht met een carbonzuuranhydride met 4-10 koolstofatomen, bijvoorbeeld azijnzuuranhydride, waardoor een verbinding met de formule (IX) wordt verkregen:



10 waarin R^2 een acylgroep met 2-5 koolstofatomen is.

Door ozonolyse van het vinylesterderivaat en behandeling met zink wordt een aldehyde met de formule (X) verkregen:

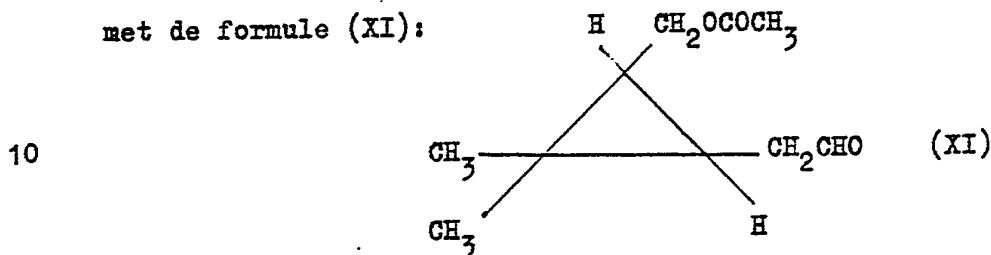


15 Door oxidatie van de verbinding met de formule (X) wordt het overeenkomstige carbonzuur verkregen dat bijvoorbeeld kan worden gebruikt bij de bereiding van ester-bevattende pesticiden volgens de uitvinding, waarin X -COOR en R 3-fenoxybenzyl of alfa-

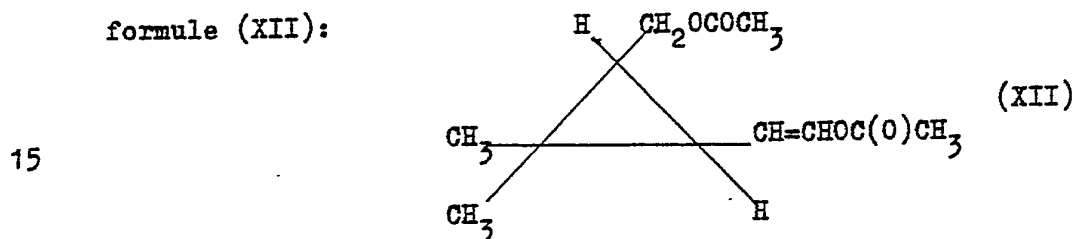
cyaan-3-fenoxybenzyl is. In de hierboven beschreven methode zijn verbindingen IV, VII, VIII, IX en X nieuwe verbindingen.

Verbindingen volgens de uitvinding met de algemene formule (I), waarin R^1 een acetoxygroep is en X $-\text{CH}_2\text{CHO}$, $-\text{CH}=\text{CHOCOCH}_3$ of $-\text{CHO}$ is, kunnen volgens onderstaande methode eventueel als tussenprodukt, worden bereid.

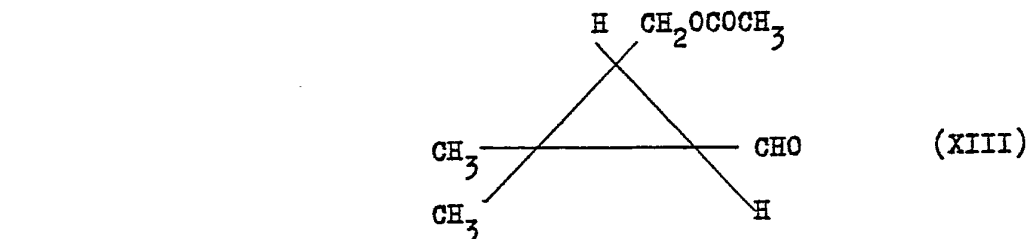
Verbinding V kan bij aanwezigheid van zuur worden gehydrolyseerd tot (2,2-dimethyl-3-(2-oxoethyl)cyclopropyl)methylacetaat met de formule (XI):



Behandeling van de verbinding XI met een zuuranhydride, bijvoorbeeld azijnzuuranhydride, bij aanwezigheid van een base levert 2-(3-acetoxymethyl-2,2-dimethylcyclopropyl)vinylacetaat met de formule (XII):



Door ozonolyse en een zinkbehandeling van het bovengenoemde vinylacetaatderivaat wordt 3-acetoxymethyl-2,2-dimethylcyclopropaancarboxaldehyde met de formule (XIII) verkregen:



25 Door oxidatie van bovengenoemde verbinding wordt 3-acetoxymethyl-2,2-dimethyl-cyclopropaancarbonsuur verkregen dat kan worden gebruikt bij de bereiding van ester-bevattende pesticiden volgens de uitvinding, waarin R^1 een acetoxygroep is en X $-\text{C}(\text{O})\text{OR}$ is, waarin R 3-fenoxybenzyl of alfa-cyaan-3-fenoxybenzyl is. Bij deze methode zijn de verbindingen XI, XII en XIII

nieuwe verbindingen.

De ozonolysereacties worden uitgevoerd met een gasvormig mengsel dat ozon en zuurstof of ozon en lucht bevat. Het mengsel van ozon en zuurstof kan geschikt met een inert gas, zoals stikstof of argon, worden verdund. De ozonolyse wordt uitgevoerd bij een temperatuur van ongeveer -80 tot $+20^{\circ}\text{C}$, bij voorkeur van ongeveer -20 tot $+20^{\circ}\text{C}$. In sommige gevallen kan geschikt een oplosmiddel worden toegepast. Geschikte oplosmiddelen zijn aromatische koolwaterstoffen, zoals benzeen en toluen, gehalogeneerde koolwaterstoffen zoals methyleendichloride, chloroform, en dergelijke, lagere alifatische carbonzuren en esters daarvan, zoals ijsazijn, ethylacetaat en dergelijke, alifatische koolwaterstoffen, zoals n-hexaan en dergelijke, en lagere alkanolen zoals methanol.

Verbindingen met de formules (IV), (X) en (XIII) kunnen worden geoxideerd met behulp van reagentia die naar keuze een aldehyde in een ester- of zuurgroep kunnen omzetten. Zo wordt de verbinding met de formule (IV) door waterstofperoxide of een perzuur, zoals m-chloorperbenzoëzuur, perbenzoëzuur, perftaalzuur, geoxideerd in een geschikt oplosmiddel zoals gechloreerde koolwaterstof, bijvoorbeeld chloroform of dichlooretheen, of een ether bijvoorbeeld diëthylether, en de verbindingen met de formule (X) en (XIII) worden met behulp van kaliumpermanganaat, chroomzuur of kaliumdichromaat geoxideerd. Dergelijke oxidaties worden bij voorkeur in de vloeibare fase uitgevoerd door een mengsel van reactiecomponenten bij voorkeur in een oplosmiddel zoals een mengsel van aceton en water, bijvoorbeeld door roeren in beweging te brengen. De reactie wordt bij een temperatuur tussen ongeveer 0 en ongeveer 60°C en bij normale druk uitgevoerd. De reacties worden bij voorkeur bij een temperatuur tussen ongeveer 10 en ongeveer 40°C uitgevoerd.

Het acetaatderivaat met de formule (V) kan in het cyclopropylmethanolderivaat met de formule (VI) door middel van hydrolyse worden omgezet, welke hydrolyse bij voorkeur wordt uitgevoerd onder basische omstandigheden, bijvoorbeeld met

behulp van een alkali- of aardalkalimetaalhydroxide of carbonaat zoals natriumhydroxide, kaliumhydroxide, natriumcarbonaat en dergelijke, en in een waterig alcoholisch reactiemilieu, zoals waterig methanol of ethanol.

- 5 De hydroxylgroep in de verbinding (VI) kan in een ethergroep worden omgezet door behandeling met een eventueel gesubstitueerd hydrocarbylhalogenide, waarin het halogeen, chloor, broom of jodium is. Deze behandeling wordt bij voorkeur uitgevoerd bij aanwezigheid van een alkalimetaalhydride, zoals natriumhydride
10 of kaliumhydride, bij voorkeur bij aanwezigheid van een inert oplosmiddel, zoals tetrahydrofuran, dimethylformamide, of bij aanwezigheid van een hydrocarbyllithiumverbinding, zoals een alkyl-, aryl- of aralkyllithiumverbinding, bijvoorbeeld n-butyllithium, bij voorkeur bij aanwezigheid van een inert oplos-
15 middel zoals tetrahydrofuran.

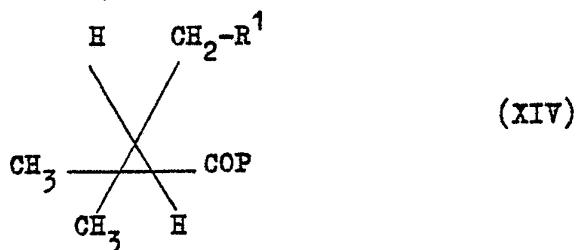
- De acetalen V en VII kunnen door een behandeling met een zuur materiaal in een waterige omgeving respectievelijk in de aldehyden met de formules (XI) en (VIII) worden omgezet. Zure materialen, waaraan de voorkeur wordt gegeven, zijn azijnzuur of zoutzuur,
20 toegepast in de vorm van een waterige oplossing.

- De verbindingen met de formules (XI) en (VIII) worden respectievelijk omgezet in esterderivaten met de formules (XII) en (IX), door ze bij aanwezigheid van een basisch materiaal te behandelen met het geschikte carbonzuuranhydride, bijvoorbeeld azijnzuur-
25 anhydride. Geschikte basische materialen zijn o.a. tertiaire aminen en alkaliacetaten. Bij voorkeur toegepaste aminen zijn pyridine en in het bijzonder triëthylamine.

- De acetaatderivaten met de formules (XII) en (IX) kunnen respectievelijk in de aldehyden met de formules (VIII) en (X)
30 worden omgezet door ze aan de hierboven beschreven ozonolyse te onderwerpen en door ze te behandelen met zink bij aanwezigheid van azijnzuur of met een basisch materiaal, bij voorkeur triëthylamine, gewoonlijk in een inert oplosmiddel, zoals methyleenchloride.

- De alcoholen waaruit de esters met pesticide-werkzaamheid
35 worden bereid zijn in de techniek bekend, zie bijvoorbeeld het

Amerikaanse octrooischrift 3.922.269 van Elliott c.s. of het Belgische octrooischrift 839.360. De als pesticide toegepaste esters volgens de onderhavige uitvinding kunnen door verestering worden bereid waarbij een alcohol of derivaat daarvan met de
 5 formule RQ, waarin R 3-fenoxybenzyl of alfa-cyaan-3-fenoxybenzyl is, in reactie wordt gebracht met een cyclopropaancarbonsuur of een derivaat met de formule



waarbij Q en COP functionele groepen of atomen zijn die bij de
 10 reactie een esterbinding vormen; en R¹ een acetyl- of acetoxy- groep dan wel een alkoxygroep met 1-3 koolstofatomen of een benzyloxygroep is.

In de praktijk worden gewoonlijk goede resultaten bereikt door het zuur of zuurhalogenide met de alcohol (COP=COOH of
 15 CO-halogenide en Q=OH) te behandelen of een halogeenvverbinding (Q=halogeen) te behandelen met een zout van het carbonzuur (COP=COO-M) waarin M bijvoorbeeld een zilver- of ammoniumkation is.

Het kan gunstig zijn de intermediaire alkylester te bereiden
 20 in de vorm van tert.butylester (R = tert.-butyl) die onder reeds genoemde zure omstandigheden selectief kan worden omgezet, waardoor het vrije zuur wordt verkregen dat tot een pesticide- ester kan worden veresterd, bijvoorbeeld na omzetting in het zuurhalogenide.

Zoals reeds vermeld, zijn de esters waarin R¹ een acetyl- of
 25 acetoxygroep is dan wel een alkoxygroep met 1-3 koolstofatomen, of een benzyloxygroep is, goede pesticiden waardoor insecten, zoals huisvliegen, worden verdoofd of mijten worden verdreven en/of insecten of mijten worden gedood. De bijzondere pesticide-werk-
 30 zaamheid (een hoog percentage aan verdoofde, verdreven of dode insecten/mijten) kan per cyclopropaancarboxylaatester volgens de

uitvinding variëren en is derhalve afhankelijk van de specifieke combinatie van zuur- en alcoholgroepen.

In het algemeen hebben de esters volgens de uitvinding, waarin R^1 acetyl is, geen dodende doch een verdovende werking en worden
5 mijten door hen verdreven. De esters, waarin R^1 alkoxy of benzyl-
oxy is, bezitten een aanzienlijke verdovende werking en dikwijls
een mijten-verdrijvende, insecticide- en acaricide-werking.

De uitvinding heeft eveneens betrekking op pesticide-
composities die een voor de landbouw geschikt toevoegsel - i.e.
10 ten minste één drager of een oppervlakactief middel - en als
werkzaam bestanddeel een voor pesticide-doeleinden geschikte
hoeveelheid van een ester volgens de uitvinding bevatten. De
uitvinding heeft voorts betrekking op een werkwijze ter bestrij-
ding van insecten, acariden of andere geleedpotigen op een veld,
15 waarbij op de insecten of hun habitat een voor pesticide-doeleinden
geschikte hoeveelheid van ten minste één ester volgens de
uitvinding wordt aangebracht.

De verbindingen volgens de onderhavige uitvinding bezitten
als insecticiden of acariciden een selectieve of niet-selectieve
20 werkzaamheid tegen één of meer soorten van orden zoals Coleoptera,
Lepidoptera (in het bijzonder larven), Diptera, Orthoptera,
Hemiptera, Homoptera en Acarina, al naar gelang de combinatie van
zuur- en alcoholgroepen volgens de uitvinding. De composities vol-
gens de uitvinding kunnen worden gebruikt voor het bestrijden van
25 één of meer ziekte-dragende insecten zoals muggen, vliegen en
kakkerlakken, graaninsecten zoals de rijstworm (*Sitophilus oryzae*),
mijten en voor de landbouw schadelijke insecten, zoals plant-
sprinkhanen, groene rijstbladsprinkhanen (*Nephotettix bipunctatus*
cinticeps Uhler), koolmotje (*Plutella maculipennis* Curtis),
30 groene rups op bloemkool (*Pieris rapae* Linne), rijstboorders
(*Chilo suppressalis* Walker), maïskolfboorderlarven (*Heliothis*
zea Boddie), bladluizen, bladrollers, mineervliegen en dergelijke.

De pesticide-esters volgens de uitvinding worden gebruikt voor
geoogste gewassen, in de tuinbouw, bosbouw, in broeikassen en in
35 verpakkingsmaterialen voor levensmiddelen.

Onder de uitdrukking "drager" wordt in deze beschrijving materiaal verstaan dat anorganisch of organisch en van synthetische of natuurlijke oorsprong kan zijn en waarmee de werkzame verbinding wordt vermengd ten einde het aanbrengen daarvan op
5 het gewas, het zaad, de bodem of een ander te behandelen voorwerp, dan wel de opslag, het transport of de verwerking daarvan te vergemakkelijken. De drager kan een vaste stof of een vloeistof zijn.

Geschikte vaste dragers zijn natuurlijke en synthetische
10 kleisoorten en silicaten, bijvoorbeeld natuurlijke silica's, zoals diatomeeënaarde, magnesiumsilicaten, bijvoorbeeld talk, magnesium-aluminiumsilicaten, bijvoorbeeld attapulgieten en vermiculieten; aluminiumsilicaten, bijvoorbeeld kaoliniten, montmorillonieten en mica's; calciumcarbonaat; calciumsulfaat;
15 synthetische gehydrateerde siliciumoxyden en synthetische calcium- of aluminiumsilicaten; elementen zoals koolstof en zwavel; natuurlijke en synthetische harsen zoals cumaroonharsen, polyvinylchloride en styreenpolymeren en -copolymeren; vaste polychloorfenolen; bitumen; wassoorten, zoals bijenwas, paraffine en ge-
20 chloreerde minerale paraffinen; ontleedbare organische vaste stoffen, zoals gemalen maïskolven en notedoppen; alsmede vaste kunstmeststoffen, bijvoorbeeld superfosfaten.

Tot de geschikte vloeibare dragers behoren oplosmiddelen voor de verbindingen volgens de uitvinding en vloeistoffen waarin
25 het actieve materiaal niet of slechts weinig oplost.

Voorbeelden van dergelijke oplosmiddelen en vloeibare dragers zijn in het algemeen water, alcoholen, zoals isopropylalcohol, ketonen, zoals aceton, methylethylketon, methylisobutylketon en cyclohexanon; ethers; aromatische koolwaterstoffen, zoals benzeen,
30 tolueen en xyleen; aardoliefracties, zoals kerosine, lichte minerale oliën; gechloreerde koolwaterstoffen, zoals methyleenchloride, perchlooretheen, trichloorethaan, alsmede vloeibaar gemaakte, gewoonlijk dampvormige, gasvormige verbindingen. Mengsels van verschillende vloeistoffen zijn vaak geschikt.

35 De oppervlakactieve stof kan een emulgeermiddel, een dis-

pergeermiddel of een bevochtigingsmiddel zijn; de stof kan niet-ionogeen of ionogeen dan wel een mengsel daarvan zijn. Elke gewoonlijk bij het samenstellen van pesticiden toegepaste oppervlakactieve stof kan worden gebruikt. Voorbeelden van
5 bruikbare oppervlakactieve stoffen zijn de natrium- of calciumzouten van polyacrylzuren en lignienschulfonzuren; de condensatieprodukten van vetzuren of alifatische aminen of amiden met ten minste 12 koolstofatomen per molecule met etheenoxylde en/of propeenoxylde; de vetzure esters van glycerol,
10 sorbitan, sucrose of pentaërythritol; vetzure zouten met een laag molecuulgewicht, mono-, di- en trialkylaminen; condensaten hiervan met etheenoxylde en/of propeenoxylde; condensatieprodukten van vetalcoholen of alkylfenolen, bijvoorbeeld p-octylfenol of p-octylcresol, met etheenoxylde en/of propeenoxylde; sulfaten of
15 sulfonaten van deze condensatieprodukten; alkali- of aardalkalimetaalzouten, bij voorkeur natriumzouten van gesulfoneerde ricinusolie en natriumalkylarylsulfonaten, zoals natriumdodecylbenzeensulfonaat; en polymeren van etheenoxylde en copolymeren van etheenoxylde en propeenoxylde.

20 De preparaten verkregen volgens de uitvinding kunnen worden samengesteld in de vorm van spuitpoeders, stuifpoeders, korrels, oplossingen, emulgeerbare concentraten, emulsies, suspensieconcentraten en aerosols. Voorts komen in aanmerking capsules, preparaten met langzame afgifte en preparaten die als lokaas
25 worden toegepast. Spuitpoeders bevatten gewoonlijk 25, 50 of 75 gew.% actief materiaal en behalve vaste dragers gewoonlijk 3-10 gew.% van één of meer stabiliseermiddelen en/of andere toevoegsels, zoals penetreermiddelen of kleefmiddelen. Stuifpoeders zijn gewoonlijk geformuleerd in de vorm van een stuifpoederconcentraat met een samenstelling overeenkomstig die van
30 een spuitpoeder, doch zonder dispergeermiddel, en worden ter plaatse met een verdere hoeveelheid vaste drager verdund tot een preparaat dat gewoonlijk 0,5-10 gew.% actief materiaal bevat. Korrels kunnen worden bereid door extrusie van kunststof en met behulp van agglomerer- en impregneertechnieken.
35 Korrels bevatten in het algemeen 0,5-25 gew.% actief materiaal

- en 0-10 gew.% toevoegsels, zoals stabiliseermiddelen, middelen die een langzame afgifte van het actieve materiaal bewerkstelligen en bindmiddelen. Emulgeerbare concentraten bevatten naast het oplosmiddel en indien vereist hulpoplosmiddel, 10-50 gew. 5 /vol.% actief materiaal, 2-20 gew./vol.% emulgeermiddelen en 0-20 gew./vol.% geschikte toevoegsels, zoals stabiliseermiddelen, penetreermiddelen en corrosie-werende stoffen. Suspensieconcentraten worden zodanig samengesteld dat een stabiel, niet-sedimentvormend vrij-vloeiend produkt wordt verkregen en 10 bevatten gewoonlijk 10-75 gew.% actief materiaal, 0-5 gew.% dispergeermiddelen, 0,1-10 gew.% suspendeermiddelen, zoals schutcolloïden en thixotrope middelen, 0-10 gew.% geschikte toevoegsels, zoals schuimwerende middelen, corrosie-werende stoffen, stabiliseermiddelen, penetreermiddelen en kleef- 15 middelen en als drager water of een organische vloeistof waarin het actieve materiaal nagenoeg onoplosbaar is; bepaalde organische toevoegsels of anorganische zouten kunnen in de drager worden opgelost om sedimentatie te helpen voorkomen of als anti-vriesmiddelen voor water.
- 20 Waterige dispersies en emulsies, bijvoorbeeld preparaten verkregen door verdunning van een spuitpoeder of een emulgeerbaar concentraat volgens de uitvinding met water vallen eveneens binnen het kader van de onderhavige uitvinding.
- 25 De preparaten volgens de uitvinding kunnen ook andere bestanddelen bevatten, bijvoorbeeld andere verbindingen met pesticide-, herbicide- of fungicide-eigenschappen, of lokmiddelen, zoals feromonen, aantrekkelijke bestanddelen e.d., die voor het vangen van insecten worden gebruikt.

Bijzonder geschikte preparaten kunnen worden bereid met behulp van een mengsel van twee of meer typen van de onderhavige verbindingen of door middel van synergisten zoals die waarvan bekend is dat zij kunnen worden toegepast met

5 de algemene groep "pyrethroïde"-verbindingen, in het bijzonder α -[2-(2-butoxyethoxy)ethoxy]-4,5-methyleendioxy-2-propyltolueen, ook bekend als piperonylbutoxide, 1,2-methyleendioxy-4-[2-(octylsulfinyl)propyl] benzeen, 4-(3,4-methyleen-dioxyfenyl)-5-methyl-1,3-dioxaan, ook bekend als safroxaan, N-(2-ethylhexyl)bicyclo-

10 [2,2,1]hept-5-een-2,3-dicarboximide, octachloordipropylether, isobornylthiocyaanacetaat, en andere synergisten die voor allethrin en pyrethrin worden gebruikt. Geschikte preparaten kunnen worden bereid met andere biologische chemicaliën, zoals andere cyclopropaan-carboxylaten en insecticiden die organisch

15 fosfaat of carbamaat bevatten.

De preparaten volgens de uitvinding worden in zodanige hoeveelheid aangebracht dat aan het te beschermen veld een geschikte dosering van het werkzame bestanddeel wordt toegediend. Deze dosering is afhankelijk van vele factoren, zoals

20 de toegepaste drager, de manier waarop en de omstandigheden waaronder de dosering wordt toegediend, of het preparaat op het veld aanwezig is in de vorm van een aerosol, een laagje of afzonderlijke deeltjes, de filmdikte of deeltjesgrootte, de te bestrijden insecten of acariden en dergelijke, waarbij de

25 beoordeling van deze factoren, ten einde de gewenste dosering werkzaam materiaal op het veld aan te brengen, binnen het bereik van de deskundige ligt. In het algemeen is de geschikte dosering van het werkzame bestanddeel op het te beschermen veld - i.e. de toegepaste dosering - ongeveer 0,01-0,5%, berekend op het

30 totale gewicht van het preparaat, ofschoon de geschikte concentratie onder sommige omstandigheden slechts 0,001% of wel 2%, berekend op het totale gewicht van het preparaat, kan zijn.

De uitvinding zal worden toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden waarin de bereiding van typische verbindingen volgens de uitvinding wordt beschreven. De identiteit van de produkten, met inbegrip van de tussenprodukten, werd

5 bevestigd door middel van elementair- of infraroodanalyse of magnetische kernspinresonantie-spectraalanalyse.

VOORBEELD 1 - (1R,cis)-1-(2,2-dimethoxyethyl)-2,2-dimethyl-3-(2-oxopropyl)-cyclopropaan

Ozon werd gedurende ongeveer 6 uur bij -70°C met een

10 snelheid van 3 l/min. geleid door 81,6 g (+)-3-careen in 140 ml methanol tot uit het ontstaan van een blauwe kleur bleek dat een overmaat ozon in het reactiemengsel aanwezig was. Het reactiemengsel werd met lucht gespoeld om de overmaat ozon te verwijderen en 60 ml methylsulfide werd toegevoegd. Het verkregen

15 mengsel werd geroerd en een nacht langzaam tot kamertemperatuur verwarmd, waarna het reactiemengsel bij de joodzetmeelpapierproef negatief was. De methanol werd afgedampt; het produkt werd met 1 l ether verdund en vervolgens gewassen, namelijk driemaal met 300 ml water en vervolgens met 300 ml van een verzadigde

20 natriumchloride-oplossing. De verkregen etherfase werd met magnesiumsulfaat gedroogd, gefiltreerd en verdampt, waardoor 112,5 g produkt werd verkregen in de vorm van een olie met een kookpunt van $98-100^{\circ}\text{C}$ bij 1 mm Hg.

25 VOORBEELD 2 - (1R,cis)-3-(ethoxymethyl)-2,2-dimethyl-1-(2,2-dimethoxyethyl)cyclopropaan

Aan een geroerd mengsel van natriumhydride, in de reactiezone gebracht als 5,8 g van een 50% dispersie van natriumhydride in met pentaan gewassen minerale olie, en 200 ml droog dimethylformamide werd 22,6 g ((1S,cis)-2,2-dimethyl-3-(2,2-dimethoxyethyl)cyclopropyl)methanol bij kamertemperatuur druppelsgewijs

30 toegevoegd; er vond een geringe gasontwikkeling plaats. Vervolgens werd 37,4 g ethyljodide bij $10-25^{\circ}\text{C}$ gedurende een half uur druppelsgewijs toegevoegd en gedurende deze periode werd een krachtige gasontwikkeling waargenomen. Nadat ongeveer 18 uur bij

35 kamertemperatuur was geroerd, werd nog 6 g natriumhydride in

100 ml dimethylformamide toegevoegd en werd het reactiemengsel 3 dagen bij kamertemperatuur geroerd. Het mengsel werd met water gekoeld nadat overmaat natriumhydride met ethanol was ontleed. De waterige oplossing werd met ether geëxtraheerd en de ether-
5 fase werd met water gewassen. De etherfase werd vervolgens met magnesiumsulfaat gedroogd en verdampt, waarbij 30 g olie werd verkregen. Deze olie werd gedestilleerd, waardoor 20,3 g van het gewenste produkt met een kookpunt van 69-70°C bij 0,2 mm Hg werd verkregen.

10 VOORBEELDEN 3-5

Met behulp van de in voorbeeld 2 beschreven methode werden de volgende cyclopropaanderivaten bereid: 3-methoxy-methyl-2,2-dimethyl-1-(2,2-dimethoxyethyl)cyclopropaan, kookpunt 60°C bij 0,3 mm Hg; 3-propoxymethyl-2,2-dimethoxyethyl)cyclopropaan, kook-
15 punt 75-77°C bij 0,2 mm Hg; en 3-benzyloxymethyl-1-(2,2-dimethoxyethyl)cyclopropaan, kookpunt 125-130°C bij 0,2 mm Hg.

VOORBEELD 6 - (1R,cis)-2,2-dimethyl-3-(ethoxymethyl)cyclo-propaan-acetaldehyde

Een oplossing van 30 g van het acetaal van voorbeeld 2 in
20 500 ml van een mengsel van twee delen azijnzuur en één deel water werd ongeveer 6 uur bij kamertemperatuur geroerd. Het reactiemengsel werd in 1 l water uitgeschonken. Het waterige mengsel werd met methyleenchloride geëxtraheerd en de methyleenchloridefase werd gewassen met water, vervolgens met een ver-
25 zadigde natriumbicarbonaatoplossing en tenslotte met een verzadigde natriumchlorideoplossing. De methyleenchloridefase werd met magnesiumsulfaat gedroogd en afgedampt, waardoor 28 g olie werd verkregen. De olie werd gedestilleerd, waardoor 21,6 g van het produkt werd verkregen; kookpunt 64-66°C bij 0,5 mm Hg en
30 $[\alpha]_D^{25} +25,6^\circ$ (CHCl₃); c=0,02 g/cc.

VOORBEELDEN 7-9

Met behulp van de in voorbeeld 6 beschreven methode werden de volgende cyclopropaanderivaten bereid: 2,2-dimethyl-3-(methoxymethyl)cyclopropaanacetaldehyde, kookpunt 55-57°C bij
35 0,3 mm Hg; 2,2-dimethyl-3-(propoxymethyl)cyclopropaanacetal-

dehyde, kookpunt 75-78°C bij 1 mm Hg; en 2,2-dimethyl-3-(benzyloxymethyl)cyclopropaanacetaldehyde, kookpunt 115-124°C bij 0,15-0,25 mm Hg.

VOORBEELD 10 - ((1R,cis)-2,2-dimethyl-3-(ethoxymethyl)cyclopropyl)vinylacetaat

5 Een oplossing van 20,5 g van het aldehyde uit voorbeeld 6, 60 ml azijnzuuranhydride en 12,8 g triëthylamine werd 10 uur bij kamertemperatuur geroerd. Het reactiemengsel werd verdund met ether en gewassen met ijswater, ijskoud 1N zoutzuur, een
10 ijskoude oplossing van natriumbicarbonaat en tenslotte met een verzadigde natriumchlorideoplossing. De etherfase werd gedroogd met magnesiumsulfaat en afgedampt, waardoor 52 g olie werd verkregen. Nadat het azijnzuuranhydride bij 40°C en 10 mm Hg was verwijderd, werd de olie gedestilleerd, waardoor 15,2 g van
15 het produkt werd verkregen; kookpunt 78-80°C bij 0,3 mm Hg en $[\alpha]_D^{25} -36,2$ (CHCl₃); c + 0,02 g/cc.

VOORBEELDEN 11-13

Met behulp van de in voorbeeld 10 beschreven methode werden de volgende cyclopropaanderivaten bereid: 2,2-dimethyl-3-(methoxymethyl)cyclopropylvinylacetaat, kookpunt 5- °C bij 0,5 mm Hg;
20 2,2-dimethyl-3-(propoxymethyl)cyclopropylvinyl acetaat, kookpunt 85-88°C bij 0,2 mm Hg; en 2,2-dimethyl-3-(benzyloxymethyl)cyclopropylvinyl acetaat, kookpunt 121-127°C bij 0,03 mm Hg.

VOORBEELD 14 - (1R,cis)-2,2-Dimethyl-3-(ethoxymethyl)cyclopropaan-carboxaldehyde

25 Bij een temperatuur van -70°C en een snelheid van 1 l/min. werd ozon ongeveer 2 uur geleid door een geroerde oplossing van 14,5 g van het acetaat van voorbeeld 10 in 120 ml methyleen-chloride tot uit het ontstaan van een blauwe kleur de aanwezig-
30 heid van een overmaat ozon bleek. Het reactiemengsel werd met lucht gespoeld ten einde overmaat ozon te verwijderen en het methyleenchloride werd bij een temperatuur onder 20°C afgedampt. Het verkregen produkt werd verdund met 200 ml ether die 50 ml ijsazijn bevatte. De oplossing werd bij 15-25°C behandeld met
35 25 g zinkpoeder dat gedurende een uur in gedeelten werd toegevoegd. Dit reactiemengsel werd een uur bij 25°C geroerd,

gefiltreerd om de zouten te verwijderen en de vaste stoffen werden met ether gewassen. De gecombineerde etherfiltraten werden gewassen met water, een verzadigde natriumbicarbonaatoplossing en tenslotte met een verzadigde natriumchlorideoplossing, gedroogd met magnesiumsulfaat en afgedampt, waardoor 11 g olie werd verkregen. Deze olie werd gedestilleerd, waarna 8,4 g van het produkt werd verkregen; kookpunt 63-66°C bij 1,5 mm Hg en $[\alpha]_D^{25} -46,7^\circ$ (CHCl₃); c = 0,02 g/cc.

VOORBEELDEN 15-17

Met behulp van de in voorbeeld 14 beschreven methode werden de volgende cyclopropaanverbindingen bereid; 2,2-dimethyl-3-(methoxymethyl)cyclopropaan-carboxaldehyde, kookpunt 55-85°C bij 1,5 mm Hg; 2,2-dimethyl-3-(propoxymethyl)cyclopropaan-carboxaldehyde, kookpunt 65-67°C bij 0,5 mm Hg; en 2,2-dimethyl-3-(benzyloxymethyl)cyclopropaan-carboxaldehyde, kookpunt 120-123°C bij 0,3 mm Hg.

VOORBEELD 18 - (1R,cis)-2,2-Dimethyl-3-(2,2-ethoxymethyl)cyclopropaan-carbonzuur

Aan een geroerde oplossing van 7,7 g van het aldehyde van voorbeeld 14 in 100 ml aceton en 20 ml water werd 6 g kaliumpermanganaat gedurende een half uur in gedeelten toegevoegd, terwijl de temperatuur op 5-10°C werd gehouden. Het verkregen reactiemengsel werd op kamertemperatuur gebracht terwijl gedurende 4 uur werd geroerd. Het mengsel werd gefiltreerd en het filtraat werd met 10% natriumbisulfiet ontkleurd en vervolgens op een pH van 4 gebracht door toevoeging van geconcentreerd zoutzuur. De oplossing werd met methyleenchloride geëxtraheerd en het extract werd met water gewassen en met magnesiumsulfaat gedroogd. Het oplosmiddel werd afgedampt, waarna 6,4 g van een dikke olieachtige vloeistof werd verkregen. Door kristallisatie uit hexaan werd 4,9 g van het produkt als een kleurloze vaste stof met een smeltpunt van 40-40,5°C verkregen.

VOORBEELDEN 19-21

Met behulp van de in voorbeeld 18 beschreven methode werden de volgende (1R,cis)-2,2-dimethyl-3-(hydrocarbyloxymethyl)cyclopropaan-carbonzuren bereid: 2,2-dimethyl-3-(methoxymethyl)cyclopropaan-carbonzuur, smeltpunt 42-43°C; 2,2-dimethyl-3-(propoxy-

methyl)cyclopropaancarbonsuur, kookpunt 100°C bij 0,05 mm Hg;
en 2,2-dimethyl-3-(benzyloxymethyl)-cyclopropaancarbonsuur,
kookpunt $110-120^{\circ}\text{C}$ bij 0,05 mm Hg.

VOORBEELD 22 - ((1S,cis)-(2,2-dimethyl-3-(2-oxoethyl)cyclo-
5 propyl)) methylacetaat

Het uitgangsmateriaal in dit voorbeeld werd met behulp
van de volgende methode bereid:

Aan een geroerde oplossing van het produkt van voorbeeld 1
in 1 l methyleenchloride, waarvan de temperatuur 20°C bedroeg,
10 werd 140 g 70% m-chloorperbenzoëzuur gedurende 2 uur bij $20-30^{\circ}\text{C}$
toegevoegd. Het mengsel werd nog 18 uur bij kamertemperatuur
geroerd, waarna de overmaat peroxyzuur met een 10% natriumsul-
fietoplossing werd ontleed. De vaste produkten werden afgefil-
treerd en met methyleenchloride gewassen. De methyleenchloride-
15 fase werd tweemaal met 30 ml van een verzadigde natriumbicarbo-
naatoplossing gewassen en vervolgens met een verzadigde natrium-
chloride-oplossing. De methyleenchloridefase werd vervolgens met
magnesiumsulfaat gedroogd, gefiltreerd en afgedampt, waardoor
125 g olie werd verkregen die een kleine hoeveelheid vast
20 materiaal bevatte. Dit produkt werd met pentaan verdund
en in ijswater gekoeld. Het verkregen vaste materiaal werd
afgefiltreerd en de overblijvende oplossing werd met een aspirator
en pomp afgedampt, waardoor 112,3 g produkt in de vorm van een
olie met een kookpunt van $98-100^{\circ}\text{C}$ bij 1 mm Hg werd verkregen.

25 Een hoeveelheid van 112 g van dit produkt, (1R,cis)-(2-
(2,2-dimethoxyethyl)-3,3-dimethylcyclopropyl)methylacetaat,
werd gedurende 15 uur bij kamertemperatuur behandeld met
1670 ml van een oplossing van twee delen azijnzuur en één
deel water. Het reactiemengsel werd in 2 l water uitgeschonken
30 en tweemaal geëxtraheerd met 1 l methyleenchloride. De methyl-
eenchloridefase werd gewassen met 2 l water en vervolgens met
500 ml van een verzadigde natrium bicarbonaatoplossing. De ver-
kregen methyleenchloridefase werd met magnesiumsulfaat gedroogd
en afgedampt, waardoor 85 g van het produkt in de vorm van een
35 olie met een kookpunt van $75-77^{\circ}\text{C}$ bij 0,4 mm Hg werd verkregen.

VOORBEELD 23 - ((1R,cis)-2-(3-acetoxymethyl-2,2-dimethylcyclopropyl))vinylacetaat

85 g van het produkt van voorbeeld 22 werd ongeveer 18 uur bij kamertemperatuur onder roeren behandeld met 99 g triëthylamine en 230 ml azijnzuuranhydride. Het reactiemengsel werd met ether verdund. De verkregen oplossing werd gewassen met ijswater, vervolgens met een ijsskoude natriumbicarbonaatoplossing en tenslotte met een verzadigde natriumchlorideoplossing. De etherfase werd met magnesiumsulfaat gedroogd en afgedampt, waardoor 350 g olie werd verkregen. Deze olie werd bij 40°C en 10 mm Hg gedestilleerd ten einde azijnzuuranhydride te verwijderen en het verkregen residu werd gedestilleerd, waarna 80 g van het produkt met een kookpunt van 93-96°C bij 0,1 mm Hg werd verkregen.

15 VOORBEELD 24 - (1R,cis)-3-(acetoxymethyl)-2,2-dimethylcyclopropaan carboxaldehyde

Ozon werd met een snelheid van 3 l/min. geleid door 25 g van het produkt uit voorbeeld 23 in 150 ml methyleenchloride totdat uit het ontstaan van een blauwe kleur bleek dat er een overmaat ozon in het reactiemengsel aanwezig was. De ozonbehandeling werd nog 40 minuten met een snelheid van 1 l/min. voortgezet. Het reactiemengsel werd met lucht gespoeld teneinde overmaat ozon te verwijderen en bij een temperatuur beneden 25°C afgedampt, waardoor een heldere lichtgele olie werd verkregen. Deze olie werd in 250 ml azijnzuur opgelost en 40 g zinkpoeder werd gedurende 2 uur bij 10-20°C in gedeelten toegevoegd. Het verkregen mengsel werd nog 2 uur geroerd en vervolgens door celiet gefiltreerd. Het filtraat werd gewassen met water, vervolgens met een verzadigde natriumbicarbonaatoplossing en tenslotte met een verzadigde natriumchlorideoplossing. De verkregen oplossing werd met magnesiumsulfaat gedroogd en afgedampt, waardoor 16,1 g van het produkt in de vorm van een kleurloze olie met een kookpunt van 58-60°C bij 0,1 mm Hg werd verkregen.

35 VOORBEELD 25 - (1R,cis)-2,2-Dimethyl-3-(acetoxymethyl)cyclopropaan carbonzuur

Aan een oplossing van 21,0 g van het produkt van voorbeeld 24, 250 ml aceton en 50 ml water, waarvan de temperatuur 5°C was, werd 14,8 g kaliumpermanganaat gedurende 40 minuten bij 5-10°C in gedeelten toegevoegd. Het reactiemengsel werd vervolgens 6 uur onder roeren tot kamertemperatuur verwarmd. Het mengsel werd gefiltreerd en het filtraat werd met een 10% natriumbisulfiet-oplossing behandeld teneinde overmaat permanganaat te vernietigen en na filtratie afgedampt ter verwijdering van aceton en met geconcentreerd zoutzuur op een pH van 4 gebracht. De verkregen oplossing werd driemaal met 100 ml methyleenchloride geëxtraheerd. De gecombineerde methyleenchloride-extracten werden met water en vervolgens met een verzadigde natriumchlorideoplossing gewassen, met magnesiumsulfaat gedroogd en afgedampt, waardoor 19 g van een dikke olie werd verkregen die na een nacht gekoeld te zijn kristalliseerde. Dit produkt werd met koud pentaan getritureerd en gefiltreerd, waardoor 13,7 g van het produkt in de vorm van een vaste stof met een smeltpunt van 78-79°C werd verkregen.

VOORBEELD 26 - α -Cyaan-3-fenoxybenzyl (1R,cis)-2,2-dimethyl-3-(acetoxymethyl)cyclopropaanacarboxylaet

Een mengsel van 1,1 g van het produkt van voorbeeld 25, 0,6 g triëthylamine, 1,7 g α -cyaan-3-fenoxybenzylbromide in 10 ml ethylacetaat werd 1,5 uur aan een terugvloeiakoeler gekookt, waardoor een wit neerslag werd verkregen. Het reactiemengsel werd gekoeld, met water gewassen en met magnesiumsulfaat gedroogd. Het verkregen mengsel werd op silicagel gechromatografeerd, waarbij een mengsel van 5 delen pentaan en 1 deel ether als elueermiddel werd gebruikt en 1,3 g van het produkt werd verkregen in de vorm van een viskeuze, lichtgele olie; $[\alpha]_D^{25} +4,2^\circ$ (CHCl₃); c=0,024 g/cc.

VOORBEELD 27 - α -Cyaan-3-fenoxybenzyl (1R,cis)-2,2-dimethyl-3-(ethoxymethyl)cyclopropaanacarboxylaet

Een mengsel van 1,7 g van 2,2-dimethyl-3-ethoxymethylcyclopropaanacarbonzuur (bereid zoals beschreven in voorbeeld 18), 2,9 g α -cyaan-3-fenoxybenzylbromide en 1 g triëthylamine in 25 ml ethylacetaat werd 3 uur aan een terugvloeiakoeler gekookt. Het

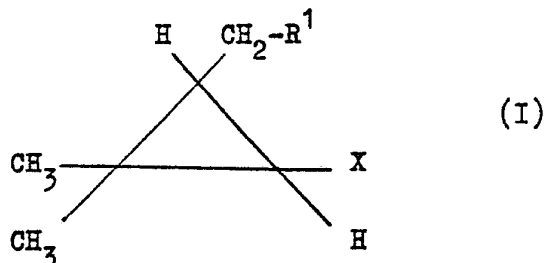
reactiemengsel liet men een nacht bij kamertemperatuur staan. Het mengsel werd verdund met ether, gewassen met water en vervolgens met een verzadigde natriumchlorideoplossing. De etherfase werd gedroogd met magnesiumsulfaat en afgedampt, waardoor 3,6 g dikke
5 olie werd verkregen. Deze olie werd op silicagel gechromatografeerd, waarbij als elueermiddel een pentaan-etheroplossing met een verhouding van 5:1 werd gebruikt, waardoor 2,8 g van het gewenste produkt in de vorm van een dikke gele olie werd verkregen;
 $[\alpha]_D^{25} +23,8^\circ$ (CHCl_3); $c=0,02$ g/cc.

10 VOORBEELDEN 28-31

Met behulp van de in voorbeeld 27 beschreven methode werden de volgende cyclopropaancarboxylaten bereid: α -cyaan-3-fenoxybenzyl (1R,cis)-2,2-dimethyl-3-(methoxymethyl)cyclopropaancarboxylaat,
3-fenoxybenzyl (1R,cis)-2,2-dimethyl-3-(ethoxymethyl)cyclopropaancarboxylaat,
15 carboxylaat, α -cyaan-3-fenoxybenzyl (1R,cis)-2,2-dimethyl-3-(propoxymethyl)cyclopropaancarboxylaat en α -cyaan-3-fenoxybenzyl (1R,cis)-2,2-dimethyl-3-(benzyloxymethyl)cyclopropaancarboxylaat.

CONCLUSIES

1. Verbindingen met de formule



waarin R^1 een acetyl- of acetoxygroep voorstelt; een alkoxygroep met 2-10 koolstofatomen die eventueel door één of meer halogeen-
 5 atomen is gesubstitueerd; een (cycloalkyl)alkoxygroep met 3-7 ringkoolstofatomen, en in totaal 4-9 koolstofatomen, waarbij in de ring eventueel één of meer halogeenatomen als substituenten aanwezig zijn; een cycloalkoxygroep met 3-7 ringkoolstofatomen, een alkenyloxygroep met 2-4 koolstofatomen die eventueel door
 10 één of meer halogeenatomen is gesubstitueerd; een alkynyl-oxygroep met 2-4 koolstofatomen; een aryloxygroep met 6-12 koolstofatomen, een aralkyloxygroep met 7-10 koolstofatomen, en waarin X is $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$; $-\text{CH}_2\text{CHO}$; $-\text{CH}=\text{CHOR}^2$, waarin R^2 een acylgroep met 2-5 koolstofatomen is; $-\text{CHO}$; $-\text{COCl}$; $-\text{COBr}$; $-\text{COOR}$,
 15 waarin R een waterstofatoom voorstelt of een zoutvormend kation, een alkylgroep met 1-20 koolstofatomen, een fenoxymethyl- of alfa-cyaanfenoxymethylgroep; met dien verstande dat wanneer R^1 een acetoxygroep is, X geen $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ -groep is.

2. Verbindingen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat R^1 een
 20 acetyl- of acetoxygroep is of een alkoxygroep met 1-4 koolstofatomen, een benzyloxygroep; en X is $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$; $-\text{CH}_2\text{CHO}$; $-\text{CH}=\text{CHO.CO.CH}_3$; $-\text{CHO}$; of $-\text{COOR}$, waarin R waterstof of een fenoxymethyl- of alfa-cyaanfenoxymethylgroep is.

3. Verbindingen volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat
 25 R^1 een acetyl- of acetoxygroep is of een alkoxygroep met 1-3 koolstofatomen of een benzyloxygroep, en X is $-\text{COOR}$ waarin R is 3-fenoxymethyl of alfa-cyaan-3-fenoxymethyl.

4. 1-(2,2-dimethoxyethyl)-2,2-dimethyl-3-(2-oxopropyl)cyclopropan.

5. Verbindingen volgens een der voorgaande conclusies in de (1R,cis)-vorm.
6. Verbindingen volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat deze van (+)-3-careen zijn afgeleid.
- 5 7. Verbindingen volgens conclusie 1, in deze beschrijving met name genoemd.
8. Pesticidepreparaten, met het kenmerk, dat deze een voor pesticide-doeleinden geschikte hoeveelheid van een verbinding volgens conclusie 3, 5 of 6 en ten minste één voor de landbouw
10 geschikt oppervlakactief middel of drager daarvoor bevatten.
9. Werkwijze voor de bestrijding van ongedierte, met het kenmerk, dat op het ongedierte of hun habitat een voor pesticide-doeleinden geschikte hoeveelheid van een verbinding volgens conclusie 3, 5 of 6 wordt aangebracht.