



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

51 Int. Cl.³: A 01 N 53/00
C 07 C 69/743



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 PATENTSCHRIFT A5

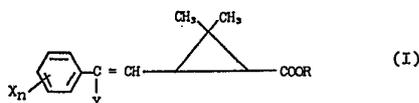
11

636 246

<p>21 Gesuchsnummer: 10471/77</p> <p>22 Anmeldungsdatum: 26.08.1977</p> <p>30 Priorität(en): 27.08.1976 US 718252 27.08.1976 US 718253 27.08.1976 US 718254</p> <p>24 Patent erteilt: 31.05.1983</p> <p>45 Patentschrift veröffentlicht: 31.05.1983</p>	<p>73 Inhaber: FMC Corporation, Philadelphia/PA (US)</p> <p>72 Erfinder: John Francis Engel, Medina/NY (US)</p> <p>74 Vertreter: A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel</p>
---	---

54 Insektizides Mittel.

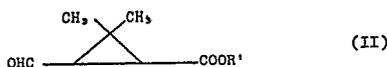
57 Das insektizide Mittel enthält als aktive Komponente eine Verbindung der Formel:



im Gemisch mit einem landwirtschaftlich unbedenklichen Streckmittel.

Die Verbindungen der Formel I werden hergestellt durch

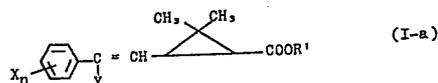
1) Umsetzung einer Verbindung der Formel:



mit einem Phosphoniumsalz der Partialformel:



2) Verseifung des so erhaltenen Esters der Formel:



3) Überführung der erhaltenen freien Säure in ein Säurehalogenid und

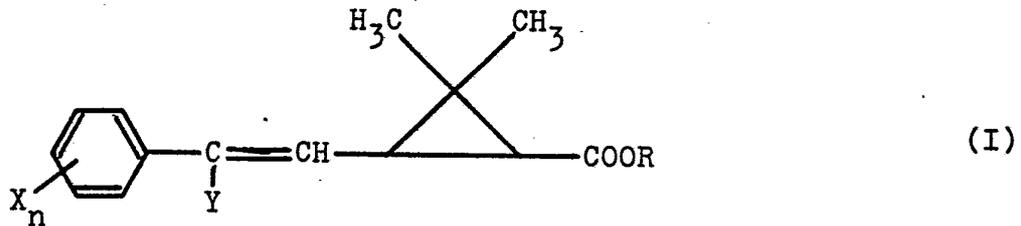
4) Veresterung des Säurehalogenids mit einem Alkohol der Formel R-OH.

In den Formeln haben R, X, Y und n die im Patentanspruch 1 angegebenen Bedeutungen und R' die im Patentanspruch 9 angegebene Bedeutung.

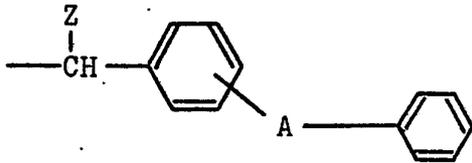
PATENTANSPRÜCHE

1. Insektizides Mittel, das eine aktive Komponente im Gemisch mit einem landwirtschaftlich unbedenklichen

Streckmittel enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die aktive Komponente ein 3-Styryl-2,2-dimethylcyclopropan-1-carbonsäureester der Formel:



ist, worin X Halogen, Cyano, Nitro, Aryl, Heteroaryl, Aralkyl, Aryloxy, Arylthio, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy, C₁₋₄-Alkylthio, C₁₋₂-Halogenalkyl, eine Dialkylaminogruppe mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen in jedem der Alkylsubstituenten oder Methylendioxy bedeutet, Y Wasserstoff, Halogen, Cyano, Carbomethoxy, Carbäthoxy, C₁₋₄-Alkyl oder C₁₋₂-Halogenalkyl darstellt, n den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat und R (a) eine Gruppe der Formel:



in der Z Wasserstoff oder eine Methyl-, Cyano-, Äthynyl- oder Phenylgruppe bedeutet und A ein Sauerstoffatom oder eine Methylengruppe darstellt, wobei A Methylene bedeutet, wenn Y Wasserstoff darstellt und (i) X Halogen oder Methyl ist oder (ii) n für 0 steht,

- (b) eine 5-Benzyl-3-furylmethylgruppe,
- (c) eine Maleinimidomethyl-, Phthalimidomethyl- oder Tetrahydrophthalimidomethylgruppe,
- (d) eine 3,4-Methylendioxybenzyl-, 2-Chlor-4,5-methylendioxybenzyl- oder 2,4-Dimethylbenzylgruppe oder
- (e) eine Allethrolonylgruppe bedeutet.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R eine 3-Phenoxybenzyl-, α -Cyano-3-phenoxybenzyl- oder 5-Benzyl-3-furylmethylgruppe darstellt.

3. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X Chlor, Cyano, Methyl, Methoxy oder Methylendioxy bedeutet, Y Wasserstoff, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Carbomethoxy oder Carbäthoxy darstellt, R 3-Phenoxybenzyl, α -Cyano-3-phenoxybenzyl oder 5-Benzyl-3-furylmethyl bedeutet und n den Wert 0, 1 oder 2 hat.

4. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die aktive Komponente 3-(β -Chlor- β -phenylvinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-3-phenoxybenzylester ist.

15

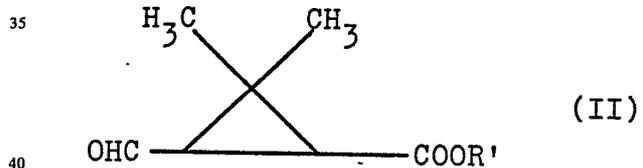
5. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die aktive Komponente 3-(β -Chlor- β -phenylvinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-5-benzyl-3-furylmethylester ist.

6. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die aktive Komponente 3-(β -Chlor- β -phenylvinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure- α -cyano-3-phenoxybenzylester ist.

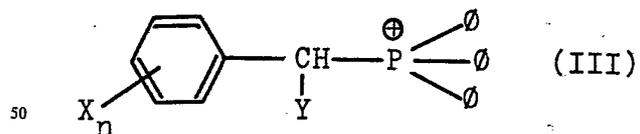
7. Verfahren zum Bekämpfen von Insekten, dadurch gekennzeichnet, dass man auf den Ort, wo man die Bekämpfung vorzunehmen wünscht, eine insektizid wirksame Menge der Verbindung der Formel I aufbringt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel I, wie sie in einem der Ansprüche 2 bis 6 definiert ist, verwendet.

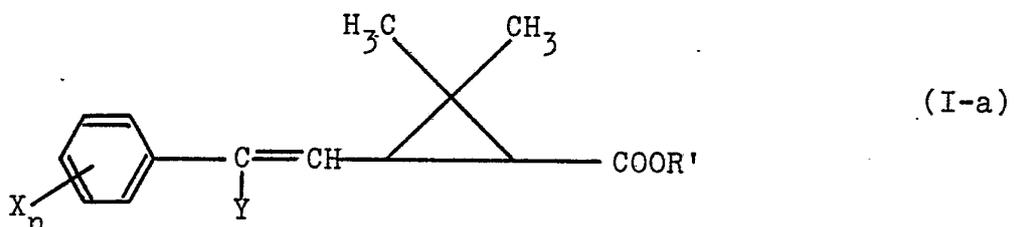
9. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel:



worin R' C₁₋₄-Alkyl darstellt, mit einem Phosphoniumsalz der Formel:



worin X, Y und n die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer starken Base in einem praktisch wasserfreien inerten Lösungsmittel und unter einer Schutzgasatmosphäre zu einem Ester der Formel:



umsetzt, diesen Ester verseift und nach Überführung in ein Säurehalogenid mit einem Alkohol der Formel R-OH verestert.

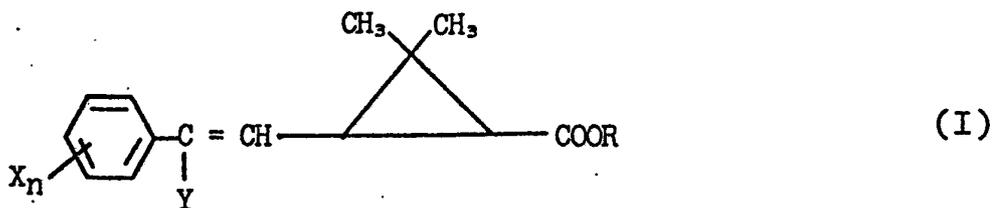
Pyrethrumextrakte werden seit langem als Insektizide verwendet, da sie gegenüber Warmblütern harmlos sind. In neuerer Zeit wurden synthetische Pyrethroide entwickelt mit dem Ziel, Verbindungen mit verbesserter Stabilität gegenüber Luft und Licht zu schaffen. Elliott und seinen Mitarbeitern gelang in dieser Hinsicht ein Durchbruch in der Ent-

wicklung hochaktiver Verbindungen, die eine erhebliche Beständigkeit gegen futteroxidativen Abbau zeigen, beispielsweise den 3-(β,β -Dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-3-phenoxybenzylester; vgl. Nature, Bd. 246 (1973), S. 169, und BE-PS 800 006 und 818 811.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue 3-Styryl-2,2-dimethylcyclopropan-1-carbonsäureester zur Verfügung zu stellen, die sich durch eine hohe Stabilität gegenüber der Einwirkung von Luft und Licht sowie hohe insektizide Wirkung auszeichnen. Diese Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

Die Erfindung betrifft somit den in den Ansprüchen gekennzeichneten Gegenstand.

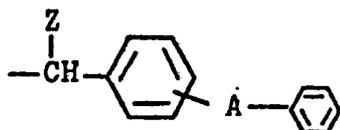
Die neuen 3-Styryl-2,2-dimethylcyclopropan-1-carbonsäureester haben die allgemeine Formel:



in der X ein Halogenatom, beispielsweise ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom, eine Cyano- oder Nitrogruppe, einen Arylrest, wie eine Phenylgruppe, einen Heteroarylrest, wie eine Thienyl-, Furyl- oder Pyridylgruppe, einen Alkylrest, wie eine Benzylgruppe, einen C_{1-4} -Alkyl-, C_{1-2} -Halogenalkyl-, C_{1-4} -Alkoxy- oder C_{1-4} -Alkylthio-, eine Aryloxy-, Arylthio-, Di-(C_{1-2} -alkyl)-amino- oder Methylendioxygruppe, Y ein Wasserstoff- oder Halogenatom, beispielsweise ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom, einen C_{1-4} -Alkyl- oder C_{1-2} -Halogenalkylrest, eine Cyano-, Carbomethoxy- oder Carboäthoxygruppe darstellt, n den Wert 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 0, 1 oder 2, hat und R die weiter unten angegebene Bedeutung hat. Unter die allgemeine Formel I fallen Ester der 2,2-Dimethyl-3-(β -phenylvinyl)-cyclopropan-carbonsäure, 2,2-Dimethyl-3-[β -(substituiert-phenyl)-vinyl]-cyclopropan-carbonsäure, 2,2-Dimethyl-3-(β -phenyl- β -substituiert-vinyl)-cyclopropan-carbonsäure und 2,2-Dimethyl-3-[β -(substituiert-phenyl)- β -(substituiert)-vinyl]-cyclopropan-carbonsäure.

Von den insektizid wirksamen Cyclopropan-carbonsäureestern sind die verschiedensten Alkoholreste R bekannt, die auch für die Verbindungen brauchbar sind. In Formel I bedeutet R

(a) eine Gruppe der Formel:



in der Z ein Wasserstoffatom, eine Methyl-, Cyano-, Äthynyl- oder Phenylgruppe und A ein Sauerstoffatom oder eine Methylengruppe darstellt, wobei A Methylen bedeutet, wenn Y Wasserstoff darstellt und (i) X Halogen oder Methyl ist oder (ii) n für 0 steht,

(b) eine 5-Benzyl-3-furylmethylgruppe,

(c) eine Maleinimidomethyl-, Phthalimidomethyl- oder Tetrahydrophthalimidomethylgruppe,

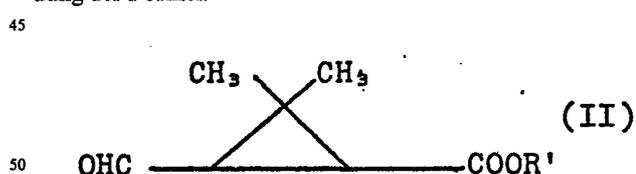
(d) eine 3,4-Methylenedioxybenzyl-, 2-Chlor-4,5-methylenedioxybenzyl- oder 2,4-Dimethylbenzylgruppe oder (e) eine Allethrolonylgruppe.

Der Disclaimer im Absatz (a) dient dazu, die in der CH-PS Nr. 602 005 beanspruchten Verbindungen auszuschließen.

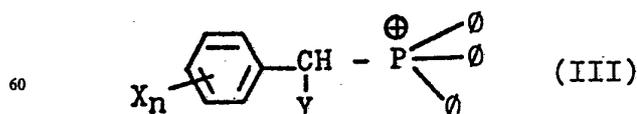
Vorzugsweise ist der Rest R in den Verbindungen der Formel I eine 3-Phenoxybenzyl-, α -Cyano-3-phenoxybenzyl- oder 5-Benzyl-3-furylmethylgruppe.

Spezielle Beispiele für Halogenalkylreste sind die Trichlormethyl- und Trifluormethylgruppe.

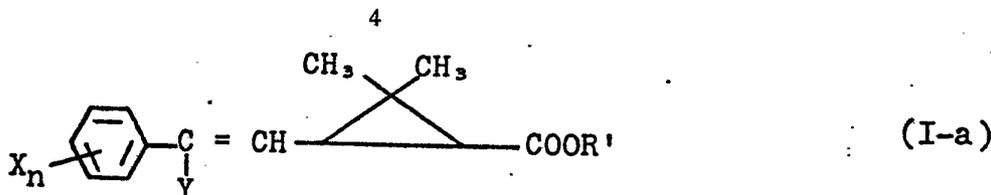
Das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel:



in der R' einen C_{1-4} -Alkylrest darstellt, mit einem Phosphoniumsalz der Partialformel:

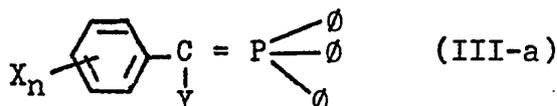


in der X, Y und n die vorstehende Bedeutung haben, in Gegenwart einer starken Base und in einem praktisch wasserfreien inerten Lösungsmittel sowie unter einer Inertgasatmosphäre zu einem Ester der Formel:



umsetzt, diesen Ester verseift und nach Überführung in ein Säurehalogenid mit einem Alkohol der Formel R-OH, in der R die vorstehende Bedeutung hat, verestert.

Das Phosphoniumsalz wird in Gegenwart der starken Base in das entsprechende Phosphoran der allgemeinen Formel III-a



überführt, das mit dem Cyclopropancarboxaldehyd der allgemeinen Formel II reagiert.

Als starke Basen kommen im erfindungsgemässen Verfahren Alkylolithium-Verbindungen, wie n-Butyllithium, oder Alkalimetallhydride, -amide oder -alkoholate in Frage.

Als inertes Lösungsmittel können im erfindungsgemässen Verfahren die üblichen Lösungsmittel verwendet werden, die in Wittig-Reaktionen benutzt werden, wie Benzol, Tetrahydrofuran, Dimethoxyäthan und Dimethylformamid. Die Umsetzung wird zweckmässig während 1 bis 24 Stunden bei 0 bis 35 °C durchgeführt.

Die Hydrolyse des erhaltenen Esters der allgemeinen Formel I-a kann mit einer Base erfolgen. Zur erneuten Veresterung der Säure wird diese beispielsweise mit Thionylchlorid in einem inerten wasserfreien Lösungsmittel unter einem Schutzgas und in Gegenwart einer Base, wie Pyridin, bei Raumtemperatur in das Säurechlorid überführt und anschliessend unter Zusatz des Alkohols der allgemeinen Formel R-OH verestert.

Bestimmte Zwischenprodukte der allgemeinen Formel I-a, in der Y eine Cyanogruppe oder ein Halogenatom darstellt, können auch folgendermassen hergestellt werden: Die Verbindungen der allgemeinen Formel I-a, in der Y eine Cyanogruppe darstellt, können durch basen-katalysierte Kondensation eines entsprechend substituierten Benzylcyanids mit einem Cyclopropancarboxaldehyd der allgemeinen Formel II hergestellt werden. Die Verbindungen der allgemeinen Formel I-a, in der Y ein Halogenatom darstellt, können durch Umsetzung eines Benzylphosphonsäuredialkylesters, der am Benzolring entsprechend substituiert ist, mit einer starken Base, wie n-Butyllithium, bei tiefen Temperaturen, beispielsweise bei -78 °C, hergestellt werden. Sodann wird zunächst Tetrahalogenkohlenstoff und hierauf ein Cyclopropancarboxaldehyd der allgemeinen Formel II zugegeben.

Beispiel 1

Herstellung von 2,2-Dimethyl-3-(β-phenylvinyl)-cyclopropancarbonsäure-3-phenoxybenzylester

A. Herstellung von 2,2-Dimethyl-3-(β-phenylvinyl)-cyclopropancarbonsäureäthylester

Eine Suspension von 41,81 g Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid in 200 ml wasserfreiem Benzol wird unter Stickstoff als Schutzgas und unter Ausschluss von Feuchtigkeit mit 43 ml einer etwa 2,5 molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan versetzt. Die n-Butyllithiumlösung wird in kleinen

Anteilen zugegeben, und die Reaktionstemperatur wird durch zeitweiliges äusseres Kühlen mit Eiswasser auf etwa 25 °C eingestellt. Nach beendeter Zugabe der n-Butyllithiumlösung wird das Gemisch 2³/₄ Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Sodann wird das Reaktionsgemisch in 10 bis 20 ml Anteilen unter Rühren in eine wasserfreie eiskalte Lösung von 16,7 g 3-Formyl-2,2-dimethylcyclopropan-1-carbonsäureäthylester (Äthylcarboxaldehyd) in 50 ml Benzol eingetragen. Während der Zugabe wird das Gemisch mit Eiswasser gekühlt. Danach wird das Gemisch innerhalb 30 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt und 1 weitere Stunde gerührt. Sodann wird das Reaktionsgemisch filtriert. Das Filtrat wird nacheinander zweimal mit 200 ml Wasser und zweimal mit 100 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und sodann über Magnesiumsulfat getrocknet. Hierauf wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand unter vermindertem Druck getrocknet. Es werden 27,71 g eines amorphen weissen Feststoffs erhalten. Der Feststoff wird mit 150 ml wasserfreiem Hexan digeriert, filtriert und eingedampft. Es werden 20,59 g einer viskosen Flüssigkeit erhalten. Aufgrund des NMR-Spektrums und des IR-Absorptionsspektrums besteht das Gemisch aus den geometrischen Isomeren der Titelverbindung.

B. Herstellung von 2,2-Dimethyl-3-(β-phenylvinyl)-cyclopropancarbonsäure

Ein Gemisch von 30,68 g 2,2-Dimethyl-3-(β-phenylvinyl)-cyclopropancarbonsäureäthylester, 5 g Natriumhydroxid, 29 ml Äthanol und 300 ml Wasser wird 35 Stunden auf 50 °C erhitzt. Nach 12stündigem Stehen bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand wird mit 450 ml wasserfreiem Benzol verdünnt und sodann unter vermindertem Druck zur Trockne eingedampft. Der erhaltene Rückstand wird mit einem Gemisch von 400 ml Wasser und 100 ml gesättigter Kochsalzlösung durchgeschüttelt. Sodann wird das Gemisch mit Chloroform extrahiert. Die wässrige Phase wird mit 320 ml 3prozentiger Salzsäure auf einen pH-Wert von 3 eingestellt und einmal mit 500 ml Diäthyläther sowie zweimal mit jeweils 1200 ml Diäthyläther extrahiert. Die Ätherextrakte werden vereinigt und viermal mit jeweils 300 ml Wasser gewaschen. Sodann wird der Ätherextrakt über wasserfreiem Magnesiumchlorid getrocknet, filtriert und das Filtrat eingedampft. Es werden 22,34 g der Titelverbindung erhalten. Das NMR-Spektrum und das IR-Absorptionsspektrum bestätigt das Vorliegen eines Isomerenngemisches.

C. Herstellung von 2,2-Dimethyl-3-(β-phenylvinyl)-cyclopropancarbonsäure-3-phenoxybenzylester

Ein Gemisch von 6,10 g 2,2-Dimethyl-3-(β-phenylvinyl)-cyclopropancarbonsäure in 50 ml wasserfreiem Benzol wird unter Stickstoff als Schutzgas und bei 25 °C unter Rühren mit 1,2 ml Pyridin (4,0% Überschuss) sowie anschliessend mit 1,1 ml Thionylchlorid (7,0% Überschuss) versetzt. Infolge der exothermen Reaktion steigt die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 35 bis 40 °C an. Aus dem Reaktionsgemisch kristallisiert Pyridinhydrochlorid aus. Das Gemisch wird weitere 7 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Suspension von 2,2-Dimethyl-3-(β-phenylvinyl)-cyclopropancarbonsäurechlorid und Pyridinhydrochlorid

wird mit 1,7 ml Pyridin und 100 ml wasserfreiem Benzol verdünnt und sodann unter Rühren mit einer Lösung von 3,07 g (7,0% Überschuss) 3-Phenoxybenzylalkohol in 50 ml wasserfreiem Benzol versetzt. Das Gemisch wird etwa 13¹/₂ Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Aufgrund der dünn-schichtchromatographischen Analyse ist die Reaktion vollständig abgelaufen. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wird mit Hexan verdünnt und nochmals filtriert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingedampft. Es hinterbleibt ein hellgelbes Öl, das sodann im Hochvakuum weiter konzentriert wird. Das Öl wird in 30 ml Diäthyläther aufgenommen und zweimal mit jeweils 700 ml Wasser gewaschen. Hierauf wird die Ätherlösung mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft. Es hinterbleiben 5,66 g eines Öls, das an einer mit 51 g Kieselgel gefüllten Säule chromatographiert und mit Pentan und einem Gemisch von Pentan und Diäthyläther eluiert wird. Das Eluat wird eingedampft. Es werden 4,1 g (72% d. Th.) der Titelverbindung erhalten. Das NMR-Spektrum und das IR-Absorptionsspektrum bestätigen die Struktur.

C₂₇H₂₆O₃;

ber.: C 81,38 H 6,58

gef.: C 81,30 H 6,59

D. Trennung der Isomeren

Eine Probe des 2,2-Dimethyl-3-(β-phenylvinyl)-cyclopropan-carbonsäure-3-phenoxybenzylesters wird mittels einer Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie-Einheit in drei Isomeren getrennt. Die Trennung wird mit 50 Teilen Hexan und 1 Teil Äthylacetat als Laufmittel an einer Kieselgel-Säule durchgeführt. Es werden 60 Fraktionen von jeweils 25 ml erhalten. Die Fraktionen 24 bis 27 werden vereinigt und unter vermindertem Druck eingedampft. Es werden 0,40 g 2,2-Dimethyl-cis-3-(β-(Z)-phenylvinyl)-cyclopropan-carbonsäure-3-phenoxybenzylester erhalten. In gleicher Weise werden die Fraktionen 30 bis 37 vereinigt und aufgearbeitet. Es werden 0,94 g 2,2-Dimethyl-trans-3-(β-(E)-phenylvinyl)-cyclopropan-carbonsäure-3-phenoxybenzylester erhalten. Die Fraktionen 28 und 29 werden vereinigt und auf die vorstehend beschriebene Weise aufgearbeitet. Es werden 0,25 g 2,2-Dimethyl-trans-3-(β-(Z)-phenylvinyl)-cyclopropan-carbonsäure-3-phenoxybenzylester erhalten. Die NMR-Spektren und IR-Absorptionsspektren bestätigen die angegebene Struktur der Isomeren.

Die Strukturzuordnung der Isomeren beruht auf den nachstehend angegebenen Werten der NMR-Spektren. d bedeutet Dublett, dd bedeutet Dublett von Dubletts, und m bedeutet Multiplett. Als interner Standard wird Tetramethylsilan verwendet. Die Werte sind in ppm für deuterierte Chloroformlösungen angegeben. H₁ und H₃ beziehen sich auf die 1- und 3-Kohlenstoffatome des Cyclopropanrings und H_α und H_β auf die Vinylgruppe in α- und β-Stellung zum Cyclopropanring.

	trans (E)	cis (Z)	trans (Z)
H ₁	d, 1,73	m 1,70–2,32	d, 1,60
H ₃	dd, 2,21		dd, 2,43
H _α	dd, 5,90	dd, 5,96	dd, 5,40
H _β	d, 6,50	d, 6,58	d, 6,57
J _{H_α-H_β}	16 Hz	11 Hz	11 Hz

Nach den vorstehend beschriebenen Verfahren können weitere Ester der 2,2-Dimethyl-3-(β-phenylvinyl)-cyclopropan-carbonsäure hergestellt werden, wie der α-Cyano-3-phenoxybenzyl- und 5-Benzyl-3-furylmethylester.

Beispiel 2

Herstellung von 3-[β-(4-Chlorphenyl)-vinyl]-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-α-cyano-3-phenoxybenzylester

- 5 A. Herstellung von 3-[β-(4-Chlorphenyl)-vinyl]-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäureäthylester
Eine Suspension von 84,54 g 4-Chlorbenzyltriphenylphosphoniumchlorid in 200 ml wasserfreiem Benzol wird innerhalb 20 Minuten unter Rühren und unter Stickstoff als Schutzgas mit 81 ml einer etwa 2,5 molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan versetzt. Die n-Butyllithiumlösung wird in kleinen Anteilen zugegeben, und die Reaktions-temperatur wird durch zeitweiliges Kühlen mit Eiswasser auf etwa 25 °C eingestellt. Nach beendeter Zugabe der n-Butyllithiumlösung wird das Gemisch 2³/₄ Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Sodann wird das Gemisch in 10 bis 20 ml Anteilen unter Rühren in eine wasserfreie eiskalte Lösung von 32,20 g 3-Formyl-2,2-dimethylcyclopropan-1-carbonsäureäthylester in 50 ml Benzol eingetragen. Während der Zugabe wird das Reaktionsgemisch in einem Eiswasserbad gekühlt. Danach wird das Reaktionsgemisch innerhalb 30 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde gerührt. Hierauf wird das Reaktionsgemisch filtriert. Das Filtrat wird zweimal mit jeweils 200 ml Wasser und zweimal mit jeweils 100 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck getrocknet. Es wird ein amorpher weißer Feststoff erhalten, der mit 150 ml wasserfreiem Hexan digeriert und sodann filtriert wird. Das Filtrat wird eingedampft. Es werden 44,88 g einer viskosen Flüssigkeit erhalten. Das NMR-Spektrum und das IR-Absorptionsspektrum bestätigen das Vorliegen eines Gemisches der geometrischen Isomeren der Titelverbindung.

- 35 B. Herstellung von 3-[β-(4-Chlorphenyl)-vinyl]-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure
Ein Gemisch von 37,90 g 3-[β-(4-Chlorphenyl)-vinyl]-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäureäthylester, 6,56 g Natriumhydroxid, 371 ml Äthanol und 21,5 ml Wasser wird 60 Stunden auf 55 °C erwärmt. Danach wird das Reaktionsgemisch 12 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen und sodann unter vermindertem Druck eingedampft. Das Konzentrat wird in 450 ml wasserfreiem Benzol aufgenommen und erneut unter vermindertem Druck zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit einem Gemisch von 400 ml Wasser und 100 ml gesättigter Kochsalzlösung durchgeschüttelt und sodann mit Chloroform extrahiert. Die wässrige Phase wird mit 320 ml 3prozentiger Salzsäure auf einen pH-Wert von 3 eingestellt und mit 500 ml Diäthyläther sowie zweimal mit jeweils 1200 ml Diäthyläther extrahiert. Die Ätherextrakte werden vereinigt und viermal mit jeweils 300 ml Wasser gewaschen und sodann über wasserfreiem Magnesiumchlorid getrocknet. Danach wird die Ätherlösung filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingedampft. Es hinterbleiben 33,06 g der Titelverbindung als Öl. Das NMR-Spektrum und das IR-Absorptionsspektrum bestätigen das Vorliegen eines Isomerengemisches.

- 60 C. Herstellung von trans-3-[β-(E)-(4-Chlorphenyl)-vinyl]-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure
Ein Gemisch von 33,06 g der auf die vorstehend beschriebene Weise hergestellten geometrischen Isomeren wird 15 Minuten bei Raumtemperatur in 200 ml Pentan gerührt und danach filtriert. Der Filtrerrückstand wird getrocknet. Es werden 5,75 g Kristalle vom F. 106 °C erhalten. Das NMR-Spektrum bestätigt die Struktur der Titelverbindung. Eine weitere Menge von 2,79 g dieses Isomers wird durch Eindampfen des Filtrats auf etwa die Hälfte und Abkühlen des

konzentrierten Filtrats auf 0 °C erhalten. Das Filtrat, das die anderen isomeren Cyclopropan-carbonsäuren enthält, wird aufbewahrt. Das NMR-Spektrum bestätigt die angenommene Struktur.

D. Herstellung von trans-3-[β-(E)-(4-Chlorphenyl)-vinyl]-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-α-cyano-3-phenoxybenzylester

8,34 g trans-3-[β-(E)-(4-Chlorphenyl)-vinyl]-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure werden zusammen mit 5 ml Thionylchlorid in 35 ml Benzol 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Danach wird nicht umgesetztes Thionylchlorid und das Benzol abdestilliert. Der Rückstand wird mit Benzol auf 100 ml aufgefüllt. 24 ml dieser Lösung, die 2,14 g trans-3-[β-(E)-(4-Chlorphenyl)-vinyl]-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäurechlorid enthält, werden mit einem Gemisch von 1,79 g α-Cyano-3-phenoxybenzylalkohol und 1,59 ml Pyridin in 10 ml Benzol bei 0 °C versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und sodann vom auskristallisierten Pyridinhydrochlorid abfiltriert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingedampft. Es hinterbleiben 3,50 g eines Öls, das an 17,5 g Kieselgel chromatographisch gereinigt und mit einem Gemisch von Diäthyläther und Pentan eluiert wird. Das Eluat wird eingedampft. Es werden 2,60 g (71,0% d. Th.) der Titelverbindung erhalten.

$C_{28}H_{24}ClNO_3$;

ber.: C 73,43 H 5,28 N 3,06
gef.: C 73,18 H 5,32 N 2,98

E. Herstellung von cis, trans-3-[β-(E,Z)-(4-Chlorphenyl)-vinyl]-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-α-cyano-3-phenoxybenzylester

Es wird das in Beispiel 2 (C) erhaltene, an trans-(E)-Isomer verarmte Gemisch der isomeren Cyclopropan-carbonsäuren eingesetzt. 5,60 g cis-trans-3-[β-(E,Z)-(4-Chlorphenyl)-vinyl]-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure werden gemäss Beispiel 2 (D) mit 2,73 g Thionylchlorid, 5,18 g α-Cyano-3-phenoxybenzylalkohol und 3,5 ml Pyridin in Benzol verestert. Das Rohprodukt wird an 54,5 g Kieselgel chromatographiert und mit einem Gemisch von 20% Methylenchlorid und 80% Pentan eluiert. Das Eluat wird eingedampft. Es werden 6,95 g (72% d. Th.) der Titelverbindung erhalten.

$C_{28}H_{24}ClNO_3$;

ber.: C 73,43 H 5,28 N 3,06
gef.: C 73,20 H 5,32 N 3,01.

Beispiel 3

Herstellung von 3-(β-Chlor-β-phenylvinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-3-phenoxybenzylester

A. Herstellung von 3-(β-Chlor-β-phenylvinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäureäthylester

Eine Lösung von 28,35 g Benzylphosphonsäureäthylester in Tetrahydrofuran wird bei -78 °C mit einem Äquivalent n-Butyllithium in Hexan versetzt. Nach 40minütigem Rühren bei -70 °C werden 124 ml Tetrachlorkohlenstoff zugegeben, und das Gemisch wird bei -70 °C weitere 40 Minuten gerührt. Sodann wird das Gemisch mit 23,6 g 3-Formyl-2,2-dimethylcyclopropan-1-carbonsäureäthylester versetzt. Das Gemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und sodann mit 27 ml Wasser versetzt. Hierauf wird das Gemisch mit Diäthyläther extrahiert. Der Ätherextrakt wird eingedampft, der Rückstand mit 200 ml Pentan bei -50 °C digeriert und das Pentan dekantiert. Der Rückstand wird nochmals bei -30 °C mit 200 ml Pentan digeriert und das Pentan dekantiert. Die Dekantate werden vereinigt und einge-

dampft. Es hinterbleibt ein Öl, das mit einer Lösung von 19 g Natriumbisulfit in 50 ml Wasser behandelt wird. Das Gemisch wird sodann mit 50 ml Diäthyläther extrahiert. Der Ätherextrakt wird mit 50 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Es werden 19,71 g eines Öls erhalten, das an 98,5 g Kieselgel chromatographiert und mit einem Gemisch von Hexan und Diäthyläther (95:5) eluiert wird. Das Eluat wird unter vermindertem Druck eingedampft. Es werden 14,4 g der Titelverbindung als Gemisch der cis-, trans-, (E)- und (Z)-Isomeren erhalten. Das NMR-Spektrum und das IR-Absorptionsspektrum bestätigen die angenommene Struktur.

15 B. Herstellung von 3-(β-Chlor-β-phenylvinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure

Ein Gemisch von 16,91 g 3-(β-Chlor-β-phenylvinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäureäthylester, 2,57 g Natriumhydroxid, 4,6 ml Wasser und 72 ml Äthanol wird 17 Stunden auf 55 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch fast zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit gesättigter Kochsalzlösung versetzt und das Gemisch mit Chloroform ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird mit 3prozentiger Salzsäure angesäuert und mit Diäthyläther extrahiert. Der Ätherextrakt wird eingedampft. Es werden 14,57 g der Titelverbindung erhalten. Das NMR-Spektrum und das IR-Absorptionsspektrum bestätigen die angenommene Struktur.

30 C. Herstellung von 3-(β-Chlor-β-phenylvinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäurechlorid

14,57 g 3-(β-Chlor-β-phenylvinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure werden durch zweimaliges azeotropes Abdestillieren des Wassers mit Benzol getrocknet. Sodann wird die Carbonsäure in 52 ml Benzol aufgenommen und mit 9 ml Thionylchlorid versetzt. Das Gemisch wird 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Überschüssiges Thionylchlorid wird abdestilliert, der Rückstand mit Benzol versetzt und nochmals eingedampft, um restliches Thionylchlorid abzutrennen. Sodann wird das Carbonsäurechlorid mit Benzol auf 100 ml aufgefüllt.

D. Herstellung von 3-(β-Chlor-β-phenylvinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-3-phenoxybenzylester

33,3 ml der in Beispiel 3 (C) erhaltenen Lösung des Carbonsäurechlorids in Benzol werden bei 0 °C unter Rühren in eine Lösung von 4,0 g 3-Phenoxybenzylalkohol und 4 ml Pyridin in 26 ml Benzol eingetragen. Das Gemisch wird 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Filtrat unter vermindertem Druck eingedampft. Es werden 8,6 g eines Öls erhalten, das an 42,5 g Kieselgel chromatographiert und mit 860 ml eines Gemisches von Methylenchlorid und Pentan (2:8) eluiert wird. Das Eluat wird eingedampft. Es werden 6,41 g (77% d. Th.) der Titelverbindung erhalten.

$C_{27}H_{25}ClO_3$;

ber.: C 74,90 H 5,82
gef.: C 74,81 H 5,83.

Beispiel 4

Herstellung von 3-(β-Chlor-β-phenylvinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-5-benzyl-3-furylmethylester

Gemäss Beispiel 3 (D) werden 33,3 ml der in Beispiel 3 (C) erhaltenen Lösung des Carbonsäurechlorids in Benzol mit 3,75 g 5-Benzyl-3-furylmethylalkohol und 4 ml Pyridin

in 26 ml Benzol umgesetzt. Nach dem Aufarbeiten werden 6,14 g (46% d. Th.) der Titelverbindung erhalten.

$C_{26}H_{25}ClO_3$;

ber.: C 74,19 H 5,99

gef.: C 74,10 H 6,03.

Beispiel 5

Herstellung von 3-(β -Chlor- β -phenylvinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure- α -cyano-3-phenoxybenzylester

Die Verbindung wird gemäss Beispiel 3 (D) durch Umsetzen von 33,3 ml der in Beispiel 3 (C) erhaltenen Lösung des Carbonsäurechlorids in Benzol mit 4,50 g α -Cyano-3-phenoxybenzylalkohol und 4 ml Pyridin in 26 ml Benzol hergestellt. Nach dem Aufarbeiten werden 7,12 g (81% d. Th.) der Titelverbindung erhalten.

$C_{28}H_{24}ClNO_3$;

ber.: C 73,43 H 5,28 N 3,06

gef.: C 73,60 H 5,31 N 3,08.

Beispiel 6

Pestizide Wirkung gegenüber Insekten und Milben.

Initialkontaktaktivität: 0,25 g der zu untersuchenden Verbindung werden in 20 ml Aceton gelöst. Diese Lösung wird in 180 ml Wasser dispergiert, das einen Tropfen Iso-octylphenylpolyäthoxyäthanol enthält. Anteile dieser Lösung, die 1250 TpM Wirkstoff enthalten, werden mit der entsprechenden Menge Wasser zu Lösungen verdünnt, die 312 bzw. 156 TpM Wirkstoff enthalten. Für die Versuche werden der mexikanische Bohnenkäfer (*Epilachna varivestis* Muls.) sowie der südliche Armeewurm (*Spodoptera eridania* [Cram.]) verwendet. Es werden die Blätter von Pinto-Bohnenpflanzen in die Testlösung getaucht. Sodann werden die Blätter mit den entsprechenden Insekten im anfänglichen Entwicklungsstadium infiziert, nachdem die Blätter getrocknet sind. Die Wirkung gegenüber Erbsen-Blattläusen (*Acyrtosiphon pisum* [Harris]) wird an breiten Bohnenpflanzen untersucht, deren Blätter vor der Infektion mit ausgewachsenen Spinnmilben in die Testlösung eingetaucht werden. Die Aktivität gegenüber *Tetranychus urticae* Koch wird an Pinto-Bohnenpflanzen bestimmt, deren Blätter nach dem Infizieren mit erwachsenen Milben in die Testlösung eingetaucht wurden. Die Aktivität gegenüber *Oncopeltus fasciatus* [Callas], *Anthonomus grandis* Boheman und *Conotrochelus menuphar* [Herbst] wird dadurch bestimmt, dass die Testlösungen in Glasschalen oder Becher gesprüht werden, die die erwachsenen Insekten beherbergen. Die Aktivität gegenüber *Tribolium confusum* [duVal] und *Sitophilus granarius* (Linnaeus) wird dadurch bestimmt, dass man die Insekten in Glasschalen gibt, die vorher mit der Testlösung

besprüht und danach getrocknet wurden. Sämtliche Versuche wurden in einem Versuchsraum durchgeführt, der auf 27 °C und 50% relative Feuchtigkeit eingestellt worden ist. Die Behandlungsdauer beträgt 48 Stunden bzw. für *Tribolium confusum* 96 Stunden. Danach werden die toten und lebenden Insekten oder Milben gezählt und die Mortalität berechnet. Die Ergebnisse sind nachstehend in Tabelle I zusammengefasst.

Residualkontaktaktivität: Die Residualkontaktaktivität der Verbindungen wird an den gleichen Insekten nach den vorstehend beschriebenen Methoden bestimmt. In jedem Fall wird jedoch die behandelte Oberfläche getrocknet und normalem Licht und der Luft 7 Tage vor dem Aufbringen der Milben oder Insekten ausgesetzt. Die Ergebnisse dieser 15 Versuche sind in Tabelle II zusammengefasst.

Beispiel 7

Insektizide Wirkung gegenüber Stubenfliegen und Kakerlaken

Bei diesem Versuch werden die Verbindungen auf ihre insektizide Wirkung gegenüber drei oder vier Tage alten weiblichen Stubenfliegen und männlichen Kakerlaken untersucht. Eine Anzahl der Insekten wird mit Kohlendioxid anästhetisiert und etwa 2 Stunden in einen Behälter eingebracht. Während dieser Zeit erholen sich die Insekten. Der Behälter mit den Insekten ist mit einem Stempel ausgerüstet, der die Insekten gegen ein Nylonnetz am einen Ende des Behälters drückt. Für den Pegel I-Test wird 1 Mikroliter einer Acetonlösung, die 5 Mikrogramm der zu untersuchenden Verbindung enthält, für den Pegel II-Test 1 Mikroliter einer Acetonlösung, die 1 Mikrogramm der zu untersuchenden Verbindung enthält, lokal auf jedes Insekt aufgebracht. Der Stempel wird sodann entnommen, so dass sich die Insekten im Behälter frei bewegen können. Die knockdown-Zahl wird 10 Minuten nach Behandlung der Stubenfliegen und 30 Minuten nach Behandlung der Kakerlaken bestimmt. Nach 18 bis 24 Stunden wird die Mortalität berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengefasst.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I werden in Form von insektiziden Mitteln eingesetzt. Zu diesem Zweck können sie mit üblichen Zusatzstoffen und Streckmitteln, Hilfsstoffen und Trägerstoffen konfektioniert werden. Beispielsweise können die Verbindungen der allgemeinen Formel I zu Spritzmitteln, Stäubemitteln oder Granulaten, 45 benetzbare Pulver, emulgierbare Konzentrate oder Lösungen verarbeitet werden.

Die Stäubemittel enthalten den Wirkstoff zusammen mit feinteiligen Feststoffen, wie Talkum, Attapulgit, Kieselgur, Pyrophyllit, Kreide, Diatomeenerde, Calciumphosphat, Calcium- oder Magnesiumcarbonat, Schwefel, Mehl oder an-

Tabelle I

Testverbindung	Abtötung bei 1250 TpM							
	Ev	Se	Ap	Tu	Of	Cm	Tc	Sg
Verbindung von Beispiel 1								
Isomerengemisch, hergestellt gemäss								
Beispiel 1 (C)	100	100	100	70	100	nb	nb	89
Trans (E)	100	100	60	2,5	100	30	0	35
Trans (Z)	71	100	95	16	100	0	0	15
Cis (Z)	100	100	100	0,3	100	81	0	65
Verbindung von Beispiel 2 (D)								
Trans (E)	ND	100	100	100	100	nb	nb	nb
Verbindung von Beispiel 3	100	100	100	97	100	nb	nb	nb
Verbindung von Beispiel 4	100	100	100	44	100	nb	nb	nb
Verbindung von Beispiel 5	100	100	56	100	100	nb	nb	nb

Tabelle II

Testverbindung	Abtötung bei 1250 T _p M									
	Ev	Se	Ap	Tu	Of	Cm	Tc	Sg	Ag	
Verbindung von Beispiel 1										
Isomerengemisch, hergestellt										
gemäss Beispiel 1 (C)	93	100	100	0	15	nb	nb	12	nb	
Trans (E)	20	15	0	0	10	0	30	0	nb	
Trans (Z)	50	0	30	0	0	5	10	5	nb	
Cis (Z)	100	100	80	0	50	0	13	53	nb	
Verbindung von Beispiel 3	100	100	100	0	10	nb	nb	nb	20	
Verbindung von Beispiel 4	100	25	17	0	5	nb	nb	nb	15	
Verbindung von Beispiel 5	100	100	100	0	80	nb	nb	nb	30	

nb: nicht bestimmt
 Ev: *Epilachna varivestis*
 Se: *Spodoptera eridania*
 Tu: *Tetranychus urticae*
 Ap: *Acyrtosiphon pisum*
 Of: *Oncopeltus fasciatus*
 Cm: *Conotrochelus menuphar*
 Tc: *Tribolium confusum*
 Sg: *Sitophilus granarius*
 Ag: *Anthonomus grandis*

Tabelle III

Testverbindung		Pegel I		Pegel II	
		Test	%	Test	%
		Knockdown	Mortalität	Knockdown	Mortalität
von Beispiel 2 (D)	Sf	0	95	0	0
[Trans (E)]	Ka	0	60	0	0
von Beispiel 2 (E)	Sf	45	100	10	90
(Isomerengemisch)	Ka	0	100	0	100

Sf: Stubenfliegen
 Ka: Kakerlaken

deren organischen oder anorganischen Feststoffen, die als Dispergiermittel und Träger für den Wirkstoff wirken. Diese feinteiligen Feststoffe haben eine durchschnittliche Korngrösse von höchstens 50 µ. Ein typisches Stäubemittel enthält 10,0 Teile 3-β-(4-Chlorphenyl)-vinyl]-2,2-dimethylcyclopropancarbonsäure-α-cyano-3-phenoxybenzylester, 30,0 Teile Bentonit und 60,0 Teile Talkum.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können auch zu flüssigen Konzentraten in Form von Lösungen oder Emulsionen in geeigneten Flüssigkeiten sowie zu festen Konzentraten im Gemisch mit Talkum, Ton oder anderen festen Trägern verarbeitet werden. Diese Konzentrate enthalten etwa 5 bis 50% des Wirkstoffs sowie 95 bis 50% an inerten Stoffen, einschliesslich Dispergiermittel, Emulgiermittel und Netzmittel. Vor der Anwendung werden die Konzentrate mit Wasser oder anderen Flüssigkeiten zur Herstellung von Spritzmitteln oder mit weiteren Feststoffen zur Herstellung von Stäubemitteln verdünnt. Typische Träger für feste Konzentrate, die auch als benetzbare Pulver bezeichnet werden, sind Fullererde, Kaolin, Kieselsäure und andere stark absorbierende, leicht benetzbare anorganische Verdünnungsmittel. Ein festes Konzentrat enthält beispielsweise jeweils 1,5 Teile Natriumligninsulfonat und Natriumlaurylsulfat als Netzmittel, 25,0 Teile 3-(β-Chlor-β-phenylvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarbonsäure-α-cyano-3-phenoxybenzylester sowie 72,0 Teile Bentonit.

Flüssige Konzentrate umfassen die emulgierten Konzentrate, d. h. homogene, flüssige oder pastenförmige Massen, die sich in Wasser oder anderen Dispergiermitteln leicht dispergieren lassen, und die lediglich aus dem Wirkstoff und einem flüssigen oder festen Emulgiermittel bestehen, oder die einen flüssigen Träger wie Xylol, hochsiedende aromatische Fraktionen, Isophoron und andere schwerflüchtige organi-

sche Lösungsmittel enthalten. Zur Anwendung werden diese Konzentrate in Wasser oder anderen flüssigen Trägern dispergiert und verspritzt.

Typische Netzmittel, Dispergiermittel oder Emulgiermittel in pestiziden Mitteln sind beispielsweise Alkyl- und Alkylarylsulfonate und -sulfate und ihre Natriumsalze, Alkylamidsulfonate, einschliesslich Fettsäuremethyltauride, Alkylarylpolyätheralkohole, sulfatierte höhere Alkohole, Polyvinylalkohole. Polyäthylenoxide, sulfonierte pflanzliche und tierische Öle, sulfoniertes Erdöl, Fettsäureester mehrwertiger Alkohole und deren Äthylenoxid-Addukte, sowie die Addukte von Äthylenoxid an langkettige Mercaptane. Das Netzmittel wird im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 15 Gewichtsprozent des pestiziden Mittels verwendet, doch kann es in einer Menge bis zu 30% vorliegen.

Andere pestizide Mittel sind einfache Lösungen des Wirkstoffs in einem Lösungsmittel, in welchem der Wirkstoff bei der gewünschten Konzentration vollständig löslich ist, wie Aceton oder andere organische Lösungsmittel.

Die Konzentration des Wirkstoffs im Anwendungspräparat liegt im allgemeinen im Bereich von etwa 2 bis etwa 0,001%. Das Mittel kann jedoch bis zu 99,5% aus dem Wirkstoff und 0 bis 99,5% eines Streckmittels sowie bis zu 30% eines Netzmittels enthalten. Die Summe dieser Bestandteile soll nicht 100% übersteigen. Vor der Verdünnung können die Präparate ähnliche Mengen enthalten.

Die pestiziden Mittel können zusammen mit anderen Wirkstoffen, einschliesslich Insektiziden, Nematoziden, Akariziden, Fungiziden, Pflanzenwuchsreglern und Düngemitteln verarbeitet werden. Zur Anwendung in der Landwirtschaft kann der Wirkstoff in einer Menge von 75 bis 400 g/ha, vorzugsweise 150 bis 300 g/ha eingesetzt werden.