

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 151 444

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

				Int. Cl. ³
11)	151 444	(44)	21.10.81	3(51) C 07 C 69/743
21)	AP C 07 C / 218 544	(22)	19.01.79	
31)	870 973 927 198	(32)	20.01.78 24.07.78	(33) US

-
- 71) siehe (73)
72) Engel, John F., US
73) FMC Corporation, Philadelphia, US
74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin,
Wallstraße 23/24
-

[54) Verfahren zur Herstellung von
Perhalogenalkylvinylcyclopropancarbonsäurederivaten

[57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
Perhalogenalkylvinylcyclopropancarbonsäurederivaten der allgemeinen
Formel, in der die Reste R, R⁷, Y und Z die im Erfindungsanspruch
angegebene Bedeutung haben. Diese Verbindungen sind insektizide
Wirkstoffe. - Formel -

10

15

20 Titel der Erfindung:

" Verfahren zur Herstellung von Perhalogenalkylvinylcyclo-
propan-carbonsäurederivaten "

25 Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Anwendung der vorliegenden Erfindung erfolgt auf dem
Gebiet der Insektizide.

30 Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

An Pyrethrinen, die natürlich vorkommen und in Form von Ex-
trakten aus Chrysanthemen bekannt sind, besteht seit langem
Interesse für die Verwendung als Insektizide. Seit der Auf-
klärung der Strukturen dieser Verbindungen wurde versucht,
verwandte Verbindungen zu synthetisieren, um bei diesen Ver-

bindungen eine erhöhte insektizide Wirksamkeit und eine verbesserte Beständigkeit gegen Luft und Licht zu erreichen. Bemerkenswert ist hierbei das Auffinden gewisser hochwirksamer Verbindungen durch Elliott. Es handelt sich hierbei z.B. um. Dihalogenvinylcyclopropan-carbonsäureester, wie Permethrin, das den 3-(β,β -Dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure-3-phenoxybenzylester darstellt. Diese Verbindungsklasse (vgl. US-PS 4 024 163) weist im Vergleich zu bisher zur Verfügung stehenden Cyclopropan-carbonsäureestern, wie Chrysanthemamaten (Verbindungen der nachfolgend angegebenen Formel I, in der Y und Z jeweils eine Methylgruppe bedeuten) eine deutlich verbesserte Lichtbeständigkeit auf.

Die bekannten Cyclopropan-carbonsäureester, beispielsweise die in der vorgenannten US-PS beschriebenen Verbindungen, weisen eine hohe Wirksamkeit gegenüber Insekten der Ordnung Lepidoptera auf. Jedoch sind viele Verbindungen hinsichtlich ihrer Wirksamkeit gegenüber Insekten der Ordnung Homoptera, wie Blattläusen, unbefriedigend.

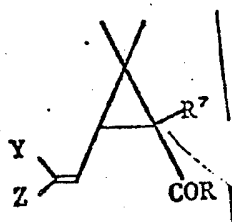
Ziel der Erfindung:

Ziel der Erfindung ist es, neue Insektizide bereitzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

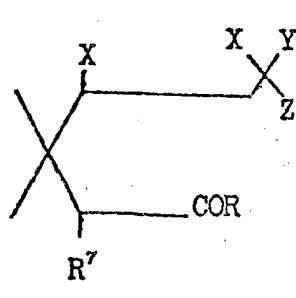
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, solche neue Insektizide bereitzustellen, die eine hohe insektizide Wirksamkeit, insbesondere eine verbesserte Wirksamkeit gegenüber Insekten der Ordnung Homoptera, wie Blattläusen, sowie eine verbesserte Lichtbeständigkeit aufweisen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Perhalogenalkylvinylcyclopropan-carbonsäurederivaten der allgemeinen Formel I



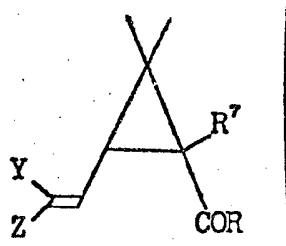
(I)

in der einer der Reste Y und Z einen Perhalogenalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet und der andere der beiden Reste ein Wasserstoff- oder Halogenatom, einen Niederalkylrest, eine Phenylgruppe, Phenylthiogruppe oder Benzylgruppe darstellt, oder Y und Z zusammen einen Perhalogenacyclopentylidenrest bedeuten, R ein Halogenatom, eine Hydroxylgruppe, einen Niederalkoxyrest oder den Rest -OR¹ bedeutet, wobei R¹ einen Alkoholrest darstellt, der durch Kombination mit Chrysanthemumsäure oder 3-(2,2-Dihalogenvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarbonsäure einen insektiziden Ester bildet, sowie R⁷ ein Wasserstoffatom, einen Niederalkylcarbonyl- oder Niederalkoxycarbonylrest oder eine Cyangruppe bedeutet, mit der Maßgabe, daß R⁷ ein Wasserstoffatom darstellt, wenn R den Rest -OR¹ bedeutet, gekennzeichnet dadurch, daß man einen Alkancarbonsäureester der allgemeinen Formel II



(II)

in der X ein Chlor- oder Bromatom, R einen Niederalkoxyrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und R⁷ ein Wasserstoffatom, einen Niederalkylcarbonyl- oder Niederalkoxycarbonylrest oder eine Cyangruppe darstellen, sowie Y und Z die vorstehende Bedeutung haben, dehydrohalogeniert und die erhaltene Verbindung der allgemeinen Formel V

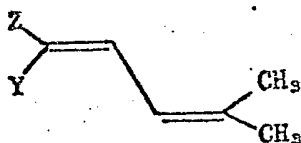


(V)

in der Y, Z, R und R⁷ die vorstehende Bedeutung haben, in eine Verbindung der allgemeinen Formel I überführt.

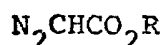
- 10 Die Erfindung betrifft ferner das vorgenannte Verfahren mit der Besonderheit, daß die im Erfindungsanspruch, Punkt 2 bis 8, genannten Merkmale berücksichtigt werden.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Dien der allgemeinen Formel VI



(VI)

in der Y und Z die vorstehende Bedeutung haben, mit einem Diazoessigsäureester der allgemeinen Formel VII



(VII)

- 25 umgesetzt, in der R einen Niederalkylrest oder den vorgenannten Rest R¹ bedeutet.

Die Erfindung betrifft auch Verfahren zur Herstellung von Zwischenprodukten der allgemeinen Formeln II, IV, V und VI zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel I, wie im Erfindungsanspruch, Punkt 10 bis 23, angegeben ist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Ausdruck "Niederalkylrest" einen Alkylrest mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4, Kohlenstoffatomen. Der Ausdruck "Halogen" bedeutet ein Chlor-, Brom- oder Fluoratom. Bei einem Perhalogenalkylrest können die Halogenatome gleich oder verschieden sein und bedeuten jeweils ein Fluor- oder Chloratom, wobei Fluor bevorzugt ist. Die vorstehenden Definitionen gelten, soweit nichts anderes angegeben ist.

Die Reste Y und Z weisen jeweils vorzugsweise 1 oder 2 Kohlenstoffatome auf. Als Perhalogencyclopentylidenrest bedeuten Y und Z vorzugsweise eine Perfluorocyclopentylidengruppe.

Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel I sind Trihalogenpropenylester, insbesondere Trifluorpropenylester, bevorzugt, wobei einer der Reste Y und Z einen Trihalogenmethylrest, insbesondere eine Trifluormethylgruppe, bedeutet, und der andere Rest ein Halogenatom darstellt.

Der Rest $-OR^1$ umfaßt sehr verschiedene Alkoholreste, die mit 3-(2,2-Dimethylvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarbonsäure (Chrysanthemumsäure) oder einer Dihalogenvinylcyclopropancarbonsäure gemäß US-PS 4 024 163, wie Permethrin, insektizide Ester bilden. R^1 ist somit ein Rest, der bei der Kombination mit einer geeigneten bekannten pyrethroiden Säure einen insektiziden Ester bildet. Spezielle Beispiele für R^1 sind im Erfindungsanspruch, Punkt 2, angegeben.

Von diesen Alkoholresten sind jene, in denen R^1 eine 3-Phenoxybenzyl-, α -Cyan-3-phenoxybenzyl-, 3-Phenylbenzyl- oder 5-Benzyl-3-furylmethylgruppe bedeutet, entweder leicht zugänglich oder leicht und kostengünstig aus leicht erhältlichen Ausgangsverbindungen synthetisierbar. Dabei zeigen Verbindungen der allgemeinen Formel I, die einerseits diese Alkoholreste und andererseits eine Säurekomponente enthalten, in der einer der Reste Y und Z einen Trihalogenmethylrest, vorzugsweise eine Trifluormethylgruppe, bedeutet, und der andere Rest ein Halogenatom darstellt, eine besonders hohe Wirksamkeit gegenüber Insekten im allgemeinen und eine sehr gute Wirksamkeit gegenüber Blattläusen im besonderen, sowie (ausgenommen den 5-Benzyl-3-furylmethylrest als Alkoholrest) eine ungewöhnliche Lichtbeständigkeit auf. Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen und bestimmte erfindungsgemäß hergestellte Zwischenprodukte hierfür existieren in Form von geometrischen cis- und trans-Isomeren. Die Carboxylgruppe und die substituierte Vinylgruppe in der 1- bzw. 3-Stellung des Cyclopropanrings stehen zueinander entweder in der cis- oder trans-Stellung. Bei der Herstellung derartiger Verbindungen wird im allgemeinen ein Gemisch aus diesen Isomeren erhalten, das als cis, trans-Verbindung bezeichnet wird, in der das cis,trans-Verhältnis sehr verschieden sein kann. Für den Fall der vorliegenden Erfindung werden die Bezeichnungen "cis" und "trans" gemäß den Angaben in Pestic Sci., Bd. 5 (1974), S. 791 bis 799, gebraucht. Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen können auch als E- oder Z-Isomere oder als Gemisch aus diesen Isomeren, das als E,Z-Verbindung bezeichnet wird, vorliegen. Diese Isomerie hängt von der räumlichen Anordnung der Substituenten am α -Kohlenstoffatom der Vinylgruppe und der Substituenten am β -Kohlenstoffatom der Vinylgruppe ab.

Auf dem Gebiet der Cyclopropan-carbonsäureester ist es bekannt, daß bezüglich der insektiziden Wirksamkeit deutliche Unterschiede zwischen den cis- und trans-Isomeren bestehen. Im allgemeinen ist eines dieser beiden Isomeren wirksamer als

das andere und auch wirksamer als das Gemisch aus beiden Isomeren. Bei den erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen ist das cis-Isomere im allgemeinen stärker wirksam. Ähnliche Unterschiede hinsichtlich der Aktivität können auch bei den E- und Z-Isomeren auftreten.

Soweit nichts anderes angegeben ist, umfaßt die Erfindung alle Verfahren zur Herstellung solcher Verbindungen, in denen die Carboxylgruppe und die substituierte Vinylgruppe in der 1- bzw. 3-Stellung des Cyclopropanrings in der cis- oder trans-Stellung vorliegen oder ein Gemisch aus der cis- und der trans-Verbindung gegeben ist. Entsprechendes gilt auch für die E- und Z- Isomere. Auch die Enantiomeren dieser Isomeren werden von der Erfindung umfaßt.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können aus neuen Alkancarbonsäuren der allgemeinen Formel II hergestellt werden. In der allgemeinen Formel II bedeutet R als Niederalkoxyrest vorzugsweise eine Methoxy- oder Äthoxygruppe; R⁷ ist vorzugsweise ein Wasserstoffatom.

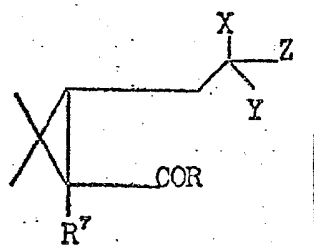
In nachfolgendem Beispiel 1 ist eine Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung des bevorzugten Zwischenprodukts der allgemeinen Formel II beschrieben, wobei ein 3,3-Dimethyl-4-pentencarbonsäureniederalkylester mit einer Verbindung der allgemeinen Formel III



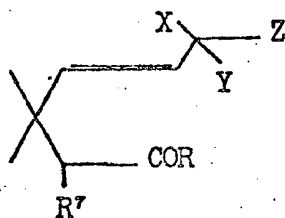
in der X ein Chlor- oder Bromatom darstellt, sowie Y und Z die vorstehende Bedeutung haben, umgesetzt wird.

Der Alkancarbonsäureester der allgemeinen Formel II wird, z.B. durch Dehydrohalogenieren, in ein entsprechendes Perhalogenvinylcyclopropancarbonyl- oder Perhalogenvinylcyclopropancarbonsäurederivat der allgemeinen Formel V überführt, in dem R ein Halogenatom, eine Hydroxylgruppe oder einen Niederalkoxyrest und R⁷ ein Wasserstoffatom, eine Cyangruppe, einen Niederalkylcarbonyl- oder

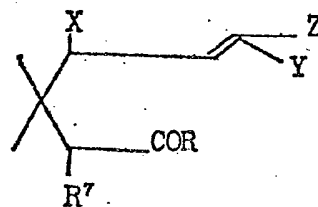
Niederalkoxycarbonylrest darstellen, sowie Y und Z die vorstehende Bedeutung haben. Diese Umsetzung kann stufenweise über die Zwischenprodukte der allgemeinen Formeln IV, VIII und IX



(IV)



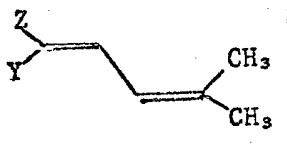
(VIII)



(IX)

erfolgen. Die Reaktion kann in einer Stufe durch Abspalten von zwei Halogenatomen oder schrittweise durchgeführt werden. Diese Zwischenprodukte oder deren Gemische können gegebenenfalls isoliert werden. Die Verbindung der allgemeinen Formel V wird dann in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Abspalten des Restes R^7 (falls er kein Wasserstoffatom bedeutet) und Umestern mit einem Alkohol der Formel HOR^1 , in die entsprechende Verbindung der allgemeinen Formel I überführt. Es sind auch andere Verfahren zur Umwandlung des Restes R in den Rest $-OR^1$ bekannt.

Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen können auch durch Umsetzen eines neuen Diens der allgemeinen Formel VI



(VI)

in der Y und Z die vorstehende Bedeutung haben, mit einem Diazoessigsäureester der allgemeinen Formel VII



in der R einen Niederalkylrest oder einen Rest R^1 bedeutet, hergestellt werden. Im nachfolgenden Beispiel 10 ist dieses Verfahren erläutert.

Zur Anwendung der erfindungsgemäß hergestellten insektiziden Verbindungen wird jeweils an den Ort, wo Insekten bekämpft werden sollen, eine wirksame Menge der entsprechenden Verbindung gebracht. Beispielsweise werden die Insekten selbst oder die Blätter oder Samen der zu behandelnden Pflanzen mit den Verbindungen behandelt. Diese sind wertvoll zur Bekämpfung von Insekten im Haushalt, bei Tieren und Nutzpflanzen und können in der bei ihrer Herstellung anfallenden Form oder in Form eines formulierten Produkts appliziert werden.

Typische Formulierungen sind insektizide Mittel, welche den Wirkstoff in Kombination mit einem Trägerstoff oder Extender, vorzugsweise zusammen mit einem oberflächenaktiven Mittel, sowie gegebenenfalls mit anderen Wirkstoffen enthalten.

Geeignete Formulierungen sind beispielsweise Granulate, Pulver oder Flüssigkeiten. Die Wahl hängt von der Art der Schädlinge und den Umgebungsbedingungen an dem zu behandelnden Ort ab. Die erfindungsgemäß hergestellten Insektizide können beispielsweise als Granulate mit verschiedenen Korngrößen, Stäube, benetzbare Pulver, emulgierbare Konzentrate, Lösungen, Dispersionen und Mittel mit verzögerter Wirkstoffabgabe formuliert werden. Dabei kann die Konzentration des Wirkstoffs in Abhängigkeit vom speziellen Mittel, den Zusatzstoffen, Trägern, anderen Wirkstoffen und der gewünschten Anwendungsmethode sehr verschieden sein. Der Wirkstoff kann beispielsweise eine Konzentration von etwa 0,1 bis etwa 99,5 Gewichtsprozent des insektiziden Mittels betragen. Der Trägerstoff kann in einer Menge von etwa 99,5 bis etwa 0,5 Gewichtsprozent vorliegen. Gegebenenfalls eingesetzte verträgliche oberflächenaktive Mittel können in verschiedenen Konzentrationen, beispielsweise in einer Menge von 1 bis 30 Gewichtsprozent, des insektiziden Mittels, zugegeben werden.

Die insektiziden Mittel können als solche oder mit einem Verdünnungsmittel oder geeigneten Träger in verdünnter Form verwendet werden, um die Verteilung des Wirkstoffs zu er-

leichtern. Die Konzentration des Wirkstoffs im Fall der Verdünnung kann im Bereich von etwa 0,01 bis etwa 10 Gewichtsprozent liegen. Beim Versprühen, Stäuben und Einstellen einer kontrollierten oder langsamen Wirkstoffabgabe können in üblicher Weise Verschiedene Varianten angewandt werden, wobei bekannte Mittel durch erfindungsgemäß hergestellte Wirkstoffe ersetzt oder mit diesen kombiniert werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen können zusammen mit anderen verträglichen Wirkstoffen, wie mit Nematiziden, Insektiziden, Akariziden, Fungiziden, Pflanzenregulatoren, Herbiziden und Düngemitteln, formuliert und angewandt werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten insektiziden Wirkstoffe werden in Abhängigkeit von der Art der Verbindungen, der Formulierung, der Art der Anwendung, der Art der zu behandelnden Pflanzen und der Pflanzdichte in Mengen von etwa 0,005 bis 3 kg/ha, vorzugsweise 0,01 bis etwa 1 kg/ha, eingesetzt.

Die erfindungsgemäß hergestellten insektiziden Verbindungen weisen eine hohe insektizide Wirksamkeit, eine verbesserte insektizide Wirksamkeit gegen Insekten der Ordnung Homoptera, wie Blattläusen, sowie eine verbesserte Lichtbeständigkeit auf.

Ausführungsbeispiele:

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Herstellung der insektiziden Verbindungen und der zu ihrer Herstellung eingesetzten neuen Zwischenprodukte. Die Temperaturen sind in °C, der Druck in Torr angegeben. Der verminderte Druck zum Konzentrieren von Flüssigkeiten wird durch eine Wasserstrahlpumpe erzeugt, soweit nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1 erläutert die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel II.

Beispiel 1

3,3-Dimethyl-4,6,6-trichlor-7,7,7-trifluorheptencarbonsäure- äthylester

Eine Lösung von 44,6 g (0,267 Mol) 3,3-Dimethyl-4-pentencarbonsäureäthylester, 100 g (0,533 Mol) 1,1,1-Trichlortrifluoräthan, 0,27 g (0,0027 Mol) Kupfer(I)-chlorid und 8,2 g (0,134 Mol) Äthanolamin in 270 ml tert.-Butanol wird unter einer Stickstoffatmosphäre unter Rühren 16 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das erhaltene Gemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 3 Portionen von je 100 ml Diäthyläther extrahiert. Ein in den Extrakten gebildeter Niederschlag wird durch Vakuumfiltration abgetrennt. Der Filterkuchen wird mit 2 Portionen von je 25 ml Diäthyläther gewaschen. Die Diäthylätherextrakte werden mit den Waschlösungen vereinigt. Das dabei erhaltene Gemisch wird unter vermindertem Druck bis zu einem öligen Rückstand eingedampft. Restliche flüchtige Verbindungen werden aus dem Rückstand unter einem weiter reduzierten Druck unter Verwendung einer Vakuumpumpe abgetrennt. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck destilliert. Ausbeute 78,3 g der Titelverbindung vom Kp. 85 bis 87°C/0,12 bis 0,15 Torr. Das NMR-Spektrum stimmt mit der angenommenen Struktur überein.

Weitere Zwischenprodukte der allgemeinen Formel II, die entsprechend der vorstehenden Methode hergestellt werden, sind in der Tabelle I zusammengefaßt.

Die Beispiele 2 und 3 erläutern die Herstellung der Niederalkylester der allgemeinen Formel V. Beispiel 2 ist ein Zweistufenverfahren, das über das Zwischenprodukt der allgemeinen Formel IV führt. Beispiel 3 ist ein Einstufenverfahren.

B e i s p i e l 2

cis,trans-3-(2-Chlor-3,3,3-trifluorpropenyl)-2,2-dimethyl-
cyclopropancarbonsäuremethylester

A) Herstellung von cis,trans-3-(2,2-Dichlor-3,3,3-trifluorpropyl),2,2-dimethylcyclopropancarbonsäuremethylester als Zwischenprodukt

Eine Lösung aus 37,0 g (0,112 Mol) 3,3-Dimethyl-4,6,6-trichlor-7,7,7-trifluorheptancarbonsäuremethylester, 50 ml tert.-Butanol, 50 ml Dimethylformamid und 50 ml Hexan wird unter einer Argonatmosphäre unter Rühren auf -5°C abgekühlt. Zu der gerührten Lösung wird tropfenweise eine Lösung von 16,4 g (0,14 Mol) Kalium-tert.-butoxid in 200 ml tert.-Butanol mit einer solchen Zugabegeschwindigkeit gegeben, daß das Reaktionsgemisch eine Temperatur von -3 bis -5°C aufrecht erhält. Nach Beendigung der Zugabe wird das Reaktionsgemisch 4 Stunden bei -3 bis -5°C gerührt und dann in eine Lösung von 8,0 g Ammoniumchlorid in 250 ml Wasser gegeben. Das Gemisch wird mit 2 Portionen von je 200 ml Diäthyläther extrahiert. Die vereinigten Diäthylätherextrakte werden mit 2 Portionen von je 200 ml Wasser gewaschen. Die Diäthylätherschichten werden mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck zu einem öligen Rückstand eingedampft. Das Öl wird unter vermindertem Druck destilliert. Ausbeute 19,8 g der Titelverbindung vom Kp. 55 bis $57^{\circ}\text{C}/0,09$ Torr. Das IR- und NMR-Spektrum stimmen mit der angenommenen Struktur überein.

Elementaranalyse für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{F}_3\text{O}_2$:	C	H
ber.:	40,98	4,47
gef.:	41,50	4,41

B) cis,trans-3-(2-Chlor-3,3,3-trifluorpropenyl)-2,2-dimethyl-
cyclopropancarbonsäuremethylester

Eine gerührte Lösung von 30,6 g (0,0105 Mol) der gemäß A) erhaltenen Verbindung und 17,6 g (0,116 Mol) 1,5-Diazabicyclo-

[5.4.0]undec-5-en in 100 ml Dimethylformamid wird 4 Stunden auf 100°C erhitzt. Dann wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und in eine Lösung von 37,2 ml konzentrierter Salzsäure in 300 ml Wasser gegossen. Das Gemisch wird mit 3 Portionen von je 200 ml Diäthyläther extrahiert. Die vereinigten Diäthylätherextrakte werden mit einer wäßrigen gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen. Die Diäthylätherschicht wird über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck zu einem öligen Rückstand eingedampft. Das Öl wird in Hexan gelöst, mit Aktivkohle behandelt und filtriert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck zu einem öligen Rückstand eingedampft. Das Öl wird unter vermindertem Druck destilliert, wobei in drei Fraktionen 10,0 g der Titelverbindung vom Kp. 40 bis 60°C/0,05 Torr erhalten werden. Das IR- und das NMR-Spektrum stimmen mit der angenommenen Struktur überein. Das NMR-Spektrum zeigt, daß ein cis-trans-Gemisch von 88 : 12 vorliegt.

Elementaranalyse für $C_{10}H_{12}ClF_3O_2$:	C	H
ber.:	46,80	4,71
gef.:	46,91	4,79

B e i s p i e l 3

cis,trans-3-(2-Chlor-3,3,3-trifluorpropenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäureäthylester

Eine gerührte Lösung von 78,3 g (0,228 Mol) 3,3-Dimethyl-4,6,6-trichlor-7,7,7-trifluorheptan-carbonsäureäthylester in 200 ml destilliertem Äthanol wird tropfenweise bei Umgebungstemperatur mit 500 ml einer äthanolischen Lösung von Natriumäthoxid, hergestellt aus 11,5 g (0,50 Mol) metallischem Natrium), versetzt. Nach Beendigung der Zugabe wird das Reaktionsgemisch 1 Stunde bei Umgebungstemperatur gerührt und dann 18 Stunden stehengelassen. Das trübe Reaktionsgemisch wird filtriert, und das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand wird in 200 ml Wasser aufgeschlämmt, und das Gemisch wird mit 3 Portionen von je 50 ml Diäthyläther extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über

Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Die Filtrate werden unter vermindertem Druck eingedampft, wobei ein öliger Rückstand hinterbleibt. Ausbeute 58,5 g der Titelverbindung. Das NMR- und das IR-Spektrum stimmen mit der angenommenen Struktur überein und zeigen, daß das Reaktionsprodukt ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen des cis- und trans-Isomeren darstellt.

Weitere Zwischenprodukte der allgemeinen Formel IV, die gemäß Beispiel 2A hergestellt werden, sind in der Tabelle II angegeben.

Weitere Niederalkylester der allgemeinen Formel V, die gemäß Beispiel 2 oder 3 hergestellt werden, sind als Verbindungen 3.1 bis 3.8 in der Tabelle III angegeben. Die Verbindungen 3.1 bis 3.7 werden gemäß Beispiel 2, die Verbindung 3.8 wird gemäß Beispiel 3 hergestellt.

B e i s p i e l 4

trans- und cis,trans-3-(2-Chlor-3,3,3-trifluorpropenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure

Eine Lösung von 16,2 g (0,06 Mol) cis,trans-3-(2-Chlor-3,3,3-trifluorpropenyl)-2,2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäureäthylester in 94 ml (0,078 Mol) einer Standardlösung, enthaltend 3,34 g Natriumhydroxid, 94 ml Äthanol und 6 ml Wasser, wird unter Rühren 18 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird unter vermindertem Druck konzentriert, mit 25 ml Wasser versetzt und dann unter Verwendung von 6 n Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 eingestellt. Das angesäuerte Gemisch wird mit 2 Portionen von je 50 ml Diäthyläther extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand wird mit 50 ml Hexan erhitzt. Das heiße Hexan wird von einem teerartigen Rückstand abdekantiert und abgekühlt. Es bildet sich ein Niederschlag, der abfiltriert und dann getrocknet wird. Man erhält 3,3 g eines

Feststoffs vom F. 97 bis 103°C. Durch Konzentrieren der Mutterlauge wird eine zweite Fraktion des Feststoffs in einer Menge von 0,8 g vom F. 96 bis 103°C erhalten. Das NMR-Spektrum der beiden Fraktionen zeigt, daß es sich um trans-3-(2-Chlor-3,3,3-trifluorpropenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure handelt. Die Mutterlauge wird eingedampft. Der Rückstand wird in 50 ml Hexan aufgenommen, und die Lösung wird 18 Stunden in einem Kühlschrank gekühlt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet. Man erhält 4,3 g eines Feststoffs vom F. 64 bis 74°C. Ein NMR-Spektrum zeigt, daß es sich um ein Gemisch (50 : 50) des cis- und trans-Isomeren der 3-(2-Chlor-3,3,3-trifluorpropenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure handelt.

Weitere freie Säuren der allgemeinen Formel V, die gemäß Beispiel 4 hergestellt werden, sind als Verbindungen 4.1 bis 4.7 in der Tabelle III angegeben.

B e i s p i e l 5

trans-3-(2-Chlor-3,3,3-trifluorpropenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonylchlorid

Eine Lösung von 4,1 g (0,0173 Mol) trans-3-(2-Chlor-3,3,3-trifluorpropenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure in 40 ml Toluol wird bei Umgebungstemperatur mit 1,7 g (0,022 Mol) Pyridin, dann mit 2,6 g (0,022 Mol) Thionylchlorid in 25 ml Toluol versetzt. Nach Beendigung der Zugabe wird das Reaktionsgemisch 17 Stunden bei Umgebungstemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Diatomeenerde filtriert, und das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingedampft. Man erhält 3,8 g der Titelverbindung. Das IR-Spektrum stimmt mit der angenommenen Struktur überein.

Weitere Säurechloride der allgemeinen Formel V, die gemäß Beispiel 5 hergestellt werden, sind als Verbindungen 5.1 bis 5.8 in der Tabelle III angegeben.

Die Beispiele 6 bis 10 erläutern die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R den Rest $-OR^1$ bedeutet.

Beispiel 6

trans-3-(2-Chlor-3,3,3-trifluorpropenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarbonsäure-3-phenoxybenzylester

Eine Lösung von 1,8 g (0,007 Mol) der Titelverbindung von Beispiel 5 in 10 ml Methylenchlorid wird bei Umgebungstemperatur mit einer Lösung von 1,6 g (0,008 Mol) 3-Phenoxybenzylalkohol und 0,73 g (0,009 Mol) Pyridin in 5 ml Methylenchlorid unter Rühren versetzt. Nach Beendigung der Zugabe wird das Reaktionsgemisch 3 Stunden bei Umgebungstemperatur gerührt und dann in 50 ml Wasser gegossen. Die organische Schicht wird abgetrennt, und die wäßrige Schicht wird dreimal mit je 50 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Die Filtrate werden unter vermindertem Druck zu einem öligen Rückstand eingedampft. Flüchtige Komponenten werden aus dem Öl bei $125^{\circ}C/0,05$ Torr unter Verwendung einer Kugelrohr-Destillationsvorrichtung abgetrennt. Die Gaschromatographie ergibt, daß der Rückstand zu 99 % aus der Titelverbindung besteht. Die Ausbeute beträgt 2,0 g. Das NMR- und IR-Spektrum stimmen mit der angenommenen Struktur überein.

Elementaranalyse für $C_{22}H_{20}ClF_3O_3$:	C	H
ber.:	62,05	4,73
gef.:	62,29	4,80

Beispiel 7

trans-3-(2-Chlor-3,3,3-trifluorpropenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarbonsäure- α -cyan-3-phenoxybenzylester

Die Titelverbindung wird gemäß Beispiel 6 hergestellt, wobei 1,8 g (0,007 Mol) des gemäß Beispiel 5 hergestellten Säurechlorids, 1,7 g (0,008 Mol) α -Cyan-3-phenoxybenzylalkohol und 0,73 g (0,009 Mol) Pyridin in 15 ml Methylenchlorid

eingesetzt werden. Der Reaktionsrückstand besteht gemäß einer gaschromatographischen Analyse zu 98,9 % aus der Titelverbindung. Die Ausbeute beträgt 2,4 g. Das NMR- und das IR-Spektrum stimmen mit der angenommenen Struktur überein.

Elementaranalyse für $C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$:	C	H
ber.:	61,27	4,25
gef.:	61,57	4,38

Beispiel 8

cis,trans-3-(2-Chlor-3,3,3-trifluorpropenyl)-2,2-dimethyl-cyclopropan-carbonsäure-3-phenoxybenzylester

Die Titelverbindung wird gemäß Beispiel 6 hergestellt, wobei 1,8 g (0,006 Mol) von gemäß Beispiel 5 hergestelltem cis,trans-3-(2-Chlor-3,3,3-trifluorpropenyl)-2,2-dimethyl-cyclopropan-carbonylchlorid, 1,4 g (0,007 Mol) 3-Phenoxybenzylalkohol und 0,66 g (0,008 Mol) Pyridin in 15 ml Methylenchlorid eingesetzt werden. Durch Gaschromatographie wird festgestellt, daß der Reaktionsrückstand zu 99 % aus der Titelverbindung besteht. Die Ausbeute beträgt 1,0 g. Das NMR- und IR-Spektrum stimmen mit der angenommenen Struktur überein.

Elementaranalyse für $C_{22}H_{20}ClF_3O_3$:	C	H
ber.:	62,01	4,49
gef.:	62,11	4,58

Beispiel 9

cis,trans-3-(2-Chlor-3,3,3-trifluorpropenyl)-2,2-dimethyl-cyclopropan-carbonsäure- α -cyan-3-phenoxybenzylester

Die Titelverbindung wird gemäß Beispiel 6 hergestellt, wobei 1,8 g (0,006 Mol) des auch in Beispiel 5 eingesetzten Säurechlorids, 1,6 g (0,007 Mol) α -Cyan-3-phenoxybenzylalkohol und 0,66 g (0,008 Mol) Pyridin in 15 ml Methylenchlorid eingesetzt werden. Durch Gaschromatographie zeigt sich, daß der Reaktionsrückstand zu 99 % aus der Titelverbindung besteht. Die Ausbeute beträgt 0,9 g. Das NMR- und das IR-Spektrum stimmen mit der angenommenen Struktur überein.

Elementaranalyse für $C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$:	C	H
ber.:	61,46	4,26
gef.:	61,47	4,48

Das nachfolgende Beispiel 10 erläutert die Umsetzung eines Diens der allgemeinen Formel VI mit einem Diazoessigsäure-ester der allgemeinen Formel VII.

Beispiel 10

cis,trans-3-(2-Trifluormethyl-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarbonsäure-3-phenoxybenzylester

A) (3-Methyl-2-butenyl)-triphenylphosphoniumchlorid

Eine gerührte Lösung von 52,3 g (0,5 Mol) 3-Methyl-2-butenylchlorid und 144,1 g (0,55 Mol) Triphenylphosphin in 400 ml Toluol wird 18 Stunden auf 100°C erhitzt. Der gebildete weiße Niederschlag wird abfiltriert. Ausbeute 147,6 g der Titelverbindung.

B) 2-Methyl-5-trifluormethyl-2,4-hexadien

Eine gerührte Lösung von 144,3 g (0,39 Mol) der gemäß A) erhaltenen Verbindung in 300 ml Methylenchlorid wird unter Stickstoff auf 0°C abgekühlt. Die kalte Lösung wird mit einer Lösung von 84,2 g (0,39 Mol) Natriummethoxid (25 % in Methanol) tropfenweise mit einer solchen Zugabegeschwindigkeit versetzt, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches unter 4°C bleibt. Nach Beendigung der Zugabe, die 40 Minuten dauert, wird tropfenweise eine Lösung von 50,4 g (0,45 Mol) 1,1,1-Trifluoraceton in 5 ml Methylenchlorid mit einer solchen Zugabegeschwindigkeit zugesetzt, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches unter 6°C bleibt. Nach Beendigung der Zugabe, die 40 Minuten dauert, läßt man das Reaktionsgemisch sich auf Umgebungstemperatur erwärmen, und rührt es dann 18 Stunden. Das Gemisch wird dann zweimal mit je 150 ml Wasser gewaschen und anschließend mit Magnesiumsulfat getrock-

net. Das Gemisch wird filtriert, wonach das Filtrat eingeeengt wird. Der Rückstand wird mit Pentan versetzt, um Triphenylphosphinoxid auszufällen. Das Gemisch wird filtriert, und das Filtrat wird eingeeengt. Der Rückstand wird mit Diglykoldimethyläther versetzt, wonach eine weitere Menge Triphenylphosphinoxid abfiltriert wird. Das Filtrat wird unter Verwendung einer Drehbandkolonne destilliert, wobei in 16 Fraktionen 14,2 g (98 %) der Titelverbindung vom Kp. 122 bis 124°C erhalten werden. DAS NMR-Spektrum stimmt mit der angenommenen Struktur überein.

C) cis,trans-3-(2-Trifluormethyl-1-propenyl)-2,2,-dimethylcyclopropan-carbonsäureäthylester

Eine gerührte Lösung von 11,9 g (0,073 Mol) der gemäß B) erhaltenen Verbindung und 80 ml Rhodiumdiacetat (hergestellt gemäß JCS A 3322 (1970)), wird unter Stickstoff mit Hilfe einer Injektionsspritze mit 8,3 g (0,073 Mol) Diazoessigsäureäthylester versetzt. Die vollständige Zugabe erfordert 16,5 Stunden, da eine kräftige Stickstoffentwicklung eintritt. Nach Beendigung der Zugabe wird das Reaktionsgemisch 30,5 Stunden gerührt. Eine gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches zeigt, daß es 44 % des als Ausgangsverbindung eingesetzten Hexadiens enthält. Eine weitere Menge von 6,5 g Diazoessigsäureäthylester wird während eines Zeitraums von 18 Stunden tropfenweise zugegeben. Nach 60 Stunden zeigt die gaschromatographische Analyse, daß das Reaktionsgemisch 20 % des ursprünglichen Hexadiens enthält. Das Reaktionsgemisch wird unter einem Druck von 5 bis 12 Torr destilliert. Man erhält 10,2 g eines Rohprodukts vom Kp. 80 bis 85°C/5 Torr. Dieses Rohprodukt wird auf eine mit 300 g Kieselgel beschickte Säule gegeben. Das Eluieren erfolgt zuerst mit reinem Hexan, dann mit Hexan, das 3 % Äthylacetat enthält. Die Chromatographie wird in 20 Fraktionen von je 75 oder 150 ml durchgeführt. Die entsprechenden Fraktionen werden gaschromatographisch und NMR-spektroskopisch analysiert.

Die NMR-Analyse zeigt, daß die Fraktion 9 aus dem reinen cis- und EZ-Isomeren, die Fraktionen 10 bis 12 aus dem reinen cis,trans-Isomeren besteht. Die Fraktionen 9 bis 12 werden vereinigt. Man erhält 4,3 g der Titelverbindung.

D) cis,trans-3-(2-Trifluormethyl-1-propenyl)-2,2-dimethyl-cyclopropancarbonsäure-3-phenoxybenzylester

Ein gerührtes Gemisch aus 4,2 g (0,017 Mol) der gemäß C) erhaltenen Verbindung, 5,0 g (0,025 Mol) 3-Phenoxybenzylalkohol und 3 Tropfen Titanisopropylat in 6 ml Nonan wird unter Stickstoff 67 Stunden auf 140°C erhitzt, wobei ein Reaktionsgefäß verwendet wird, das mit einem Kurzweg-Destillationskopf zum Abtrennen von als Nebenprodukt sich bildendem Äthanol verwendet wird. Durch Gaschromatographie wird festgestellt, daß die Reaktion nahezu vollständig ist. Das Reaktionsgemisch wird auf eine mit 300 ml Kieselgel in Hexan beschickte Säule gegeben. Das Eluieren erfolgt mit 1 Liter 3 % Äthylacetat enthaltendem Hexan und nachfolgend mit 5 % Äthylacetat enthaltendem Hexan. Die Fraktionen 1 bis 4 haben jeweils ein Volumen von 500 ml. Die Größe der Fraktionen wird bei den Fraktionen 5 bis 9 auf 250 ml beschränkt. Die Fraktionen 4 und 5 werden vereinigt und unter Verwendung einer Kugelrohr-Destillationsvorrichtung destilliert, wobei zunächst bei 95°C/0,05 Torr gearbeitet wird, um niedrigsiedende Verunreinigungen abzutrennen. Nachfolgend wird bei 105°C/0,05 Torr destilliert. Man erhält 5,6 g der Titelverbindung. Das IR- und das NMR-Spektrum stimmen mit der angenommenen Struktur überein.

Elementaranalyse für $C_{23}H_{23}F_3O_3$:	C	H
ber.:	68,31	5,73
gef.:	68,21	5,85.

Die erfindungsgemäß hergestellten insektiziden Verbindungen sind in der nachfolgenden Tabelle IV angegeben.

Nachfolgend ist die insektizide Anfangswirksamkeit der erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen erläutert.

B e i s p i e l 11

Anfangswirksamkeit bei Kontakt:

Die Testverbindung wird in einer kleinen Menge Aceton gelöst. Die Acetonlösung wird in Wasser dispergiert, das einen Tropfen Isooctylphenylpolyäthoxyäthanol enthält, wobei eine Lösung erhalten wird, die 1250 ppm oder 512 ppm, bezogen auf das Gewicht, an Wirkstoff enthält. Gleiche Teile dieser Lösung werden mit einer entsprechenden Menge Wasser verdünnt, um Lösungen mit verschiedenen Wirkstoffkonzentrationen zu erhalten.

Es werden folgende Testorganismen und Testbedingungen angewandt:

Die Wirksamkeit gegen mexikanische Bohnenkäfer (*Epilachna varivestis* [Muls.]) und den Heerwurm (*Spodoptera eridania* [Cram.]) wird bestimmt, indem die Blätter von Fleckenbohnenpflanzen in die Testlösung eingetaucht oder mit der Testlösung besprüht, sowie nach dem Trocknen der Blätter mit den entsprechenden unentwickelten Insekten belegt werden. Die Wirksamkeit gegen die Erbsenblattlaus (*Acyrtosiphon pisum* [Harris]) wird auf breiten Bohnenpflanzen bestimmt, deren Blätter getaucht oder besprüht werden, bevor sie mit erwachsenen Läusen belegt werden. Die Wirksamkeit gegen Spinnmilben (*Tetranychus urticae* [Koch]) wird an Fleckenbohnenpflanzen bestimmt, deren Blätter in die Testlösung getaucht oder damit besprüht werden, nachdem sie mit erwachsenen Milben besetzt worden sind. Die Wirksamkeit gegen Wolfsmilchkäfer (*Oncopeltus fasciatus* [Dallas]) und gegen Pflaumenstecher (*Conotrachelus nenuphar* [Herbst]) wird durch Sprühen

der Testlösung in Glasschalen oder Töpfe, welche die erwachsenen Insekten enthalten, bestimmt. Die Untersuchungen werden bei einer Temperatur von $26,7^{\circ}\text{C}$ und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % während einer Zeit von mindestens 48 Stunden durchgeführt. Am Ende dieser Zeit werden die toten und die lebenden Insekten gezählt und der Prozentsatz an getöteten Insekten berechnet. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in der Tabelle V zusammengefaßt. In dieser Tabelle sind auch Daten für 156, 39 und 10 ppm des handelsüblichen Insektizids Permethrin (+ -cis,trans-3-(2,2-Dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-1-carbonsäure-3-phenoxybenzylester) angegeben. Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen zeigen eine hervorragende Anfangswirksamkeit im Vergleich zur Vergleichsverbindung.

B e i s p i e l 12

Die erfindungsgemäß hergestellten insektiziden Verbindungen werden hinsichtlich ihrer insektiziden Wirksamkeit dadurch geprüft, daß sie gegenüber den Insekten in entsprechenden Mengen einer Wirkstofflösung appliziert werden, die 5 mg/Liter des Wirkstoffs in Aceton enthält. Die Versuche werden 24 Stunden nach der Anwendung der Wirkstofflösung beurteilt, und der Prozentsatz an getöteten Insekten wird bestimmt. Zum Vergleich wird das handelsübliche Insektizid Permethrin eingesetzt. Die relative Wirksamkeit, bezogen auf den Wert 1,0 für Permethrin, wird dadurch festgestellt, daß man den Prozentsatz an durch die Testverbindung getöteten Insekten mit dem Prozentsatz der durch die Vergleichsverbindung getöteten Insekten vergleicht. Als Insekten werden Heerwürmer (*Spodoptera eridania* [Cram.]), Kohlräupen (*Trichoplusia ni* [Hubner]), Zuckerrübeneule (*Spodoptera exigua* [Hubner]), Baumwollkapselwurm (*Heliothis zea* [Boddie]), mexikanische Bohnenkäfer (*Epilachna varivestis* Muls.) und Wolfsmilchkäfer (*Oncopeltus fasciatus* [Dallas]), eingesetzt.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle VI zusammengefaßt. Daraus ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäß hergestellten insektiziden Verbindungen im allgemeinen eine sehr hohe Toxizität gegenüber den untersuchten Organismen aufweisen. Insbesondere ^{sind} Verbindungen, welche als Reste Y und Z die bevorzugten Gruppen sowie die bevorzugten Alkoholreste enthalten, im Vergleich zu Permethrin überraschend wirksam. Diese Verbindungen sind im Vergleich zu Permethrin zumindest gleichwertig, in den meisten Fällen besser.

Die unerwartete Wirksamkeit der erfindungsgemäß hergestellten Insektizide gegenüber Blattläusen wird durch das folgende Beispiel erläutert.

B e i s p i e l 13

Die tatsächliche Wirksamkeit bestimmter erfindungsgemäß hergestellter Verbindungen gegen Blattläuse wird mit für diese Verbindungen vorausgesagten Werten verglichen. Die vorausgesagten Werte werden gemäß nachfolgender Formel im Bezug auf Permethrin bestimmt:

$$\frac{\text{Wirksamkeit gegen Schmetterlinge}}{\text{Permethrin}} = \frac{\text{Wirksamkeit gegen Blattläuse}}{\text{Permethrin}}$$

$$\frac{\text{Wirksamkeit gegen Schmetterlinge}}{\text{Testverbindung}} = \frac{\text{vorausgesagte Wirksamkeit gegen Blattläuse}}{\text{Testverbindung}}$$

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Anwendung dieser Formel auf zwei bekannte Verbindungen A und B, um den Bereich der erwarteten Wirksamkeit gegenüber Blattläusen vorherzusagen; dabei liegt die tatsächlich beobachtete Wirksamkeit für diese beiden Verbindungen innerhalb des vorausgesagten Bereichs oder sehr nahe daran. Die Verbindung A ist cis-3-(2,2-Dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-1-carbonsäure-3-phenoxybenzylester (etwa 95 % cis-Isomer), die Verbindung B ist

3-(2,2-Dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-1-carbonsäure- α -cyan-3-phenoxybenzylester (etwa 40 % cis-Isomer). Die vorstehend angegebene Formel wird auch auf bestimmte erfindungsgemäß hergestellte Verbindungen angewandt.

Es wird gefunden, daß die tatsächlichen LC_{90} -Werte für die meisten der untersuchten Verbindungen um ein mehrfaches unter den vorhergesagten Werten liegen. Beispielsweise ergibt sich aus der Formel ein vorhergesagter LC_{90} -Wert gegen Blattläuse im Bereich von 27 bis 32 ppm für die Verbindung 6.1. Der tatsächlich beobachtete Wert beträgt 3 ppm. Das heißt, daß diese Verbindung etwa die 10-fache Wirksamkeit dessen aufweist, was ein Fachmann erwartet hätte. In entsprechender Weise ist die Verbindung 6.2 um das 10- bis 20-fache wirksamer, die Verbindung 6.3 um das etwa 2 bis 3-fache wirksamer und die Verbindung 6.8 um das 45- bis 65-fache wirksamer, als jeweils vorhergesagt. Einige andere Verbindungen, wie die Verbindungen 6.21 und 6.22 sind tatsächlich nicht wirksamer als die Vorhersage erwarten läßt, jedoch zeigen sie eine wesentliche Verbesserung der Wirksamkeit gegen Blattläuse im Vergleich zu Permethrin.

Vorhergesagte und tatsächliche Wirksamkeit
gegen Blattläuse

Verbindung *	LD ₅₀ -Werte (ng/Insekt)			LC ₉₀ -Werte (ppm) gegen Blattläuse	
	1	2	3	vorhergesag- ter Bereich	tatsächli- cher Bereich
	SAW	CL	BAW		
Permethrin	20	100	650	-	64
A	9	120	350	30-77	80
B	22	110	300	30-70	50
6.1	9	50	275	27-32	3
6.2	25	200	600	59-128	6
6.3	38	150	1100	96-122	40
6.8	10	50	230	23-32	>0,5
6.9	14	53	260	26-45	1
6.10	19	70	380	38-61	40
6.15	12	33	-	21-38	5
6.17	11	83	232	24-53	12
6.21	1,6	8,5	27	3-5	6
6.22	3	12	82	8-10	32

* Struktur vgl. Tabelle IV

1. *Spodoptera eridania* [Cram.]
2. *Trichoplusia ni* [Hubner]
3. *Spodoptera exigua* [Hubner]

Das nachfolgende Beispiel erläutert die unerwartete Stabilität bestimmter erfindungsgemäß hergestellter Verbindungen gegenüber Zersetzung unter Einwirkung von Licht und Luft.

B e i s p i e l. 14

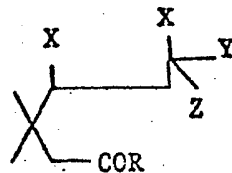
Ein emulgierbares Konzentrat des cis,trans-3-(2-Chlor-3,3,3-trifluorpropenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure- α -cyan-3-phenoxybenzylesters (Verbindung 6.9) wird mit Toluol zu einer Lösung verdünnt, die 220 mg des Wirkstoffs/Liter enthält. Gleiche Mengen von je 100 μ l werden jeweils in Petrischalen (5,0 cm Durchmesser) gegeben. Man läßt das Lösungs-

mittel verdampfen, wobei ein Rückstand von $1,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ hinterbleibt. Drei der Schalen werden bei Dunkelheit gelagert, während drei einer Sonnenlampe (275 Watt, Abstand etwa 26 cm) ausgesetzt werden. Nach 24 Stunden werden die in den sechs Schalen vorliegenden Rückstände durch Flüssigchromatographie auf restlichen Wirkstoff untersucht. Die Ergebnisse für die vorgenannte Verbindung, sowie für die Verbindungen 6.1 und 6.16 (aus Tabelle IV) sind nachfolgend zusammengefaßt. Gleichzeitig sind die mit Permethrin und zwei weiteren Verbindungen (beschrieben in US-PS 4 024 163) angegeben. Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen weisen etwa die doppelte Beständigkeit im Vergleich zu den bekannten Verbindungen auf.

<u>Verbindung</u>	<u>Dunkelheit</u>	Prozent Wirkstoff nach 24 Stunden
		<u>275 Watt-Sonnenlampe</u>
6.9	100	48,7; 43,5 ^a
6.1	100	41,1; 39,2 ^a
6.16	100	41,6
Permethrin	100	19,1
NRDC 148 ^b	100	21,2; 24,0 ^a
NRDC 160 ^c	100	20,2

- a. Ergebnisse aus 2 Versuchsreihen, jede Versuchsreihe dreifach
- b. cis-Isomer des Permethrins
- c. cis-Isomer der dem Permethrin entsprechenden α -Cyanverbindung.

Tabelle I

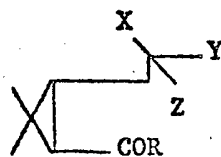


Verbin- dung	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>R</u>
1.1 ^a	Br	CF ₃	Br	OCH ₃
1.2 ^a	Cl	CF ₃	F	OCH ₃
1.3 ^a	Cl	CF ₃	H	OCH ₃
1.4 ^a	Cl	CF ₂ Cl	Cl	OCH ₃
1.5 ^a	Cl	CF ₂ Cl	F	OCH ₃
1.6 ^a	Cl	CFC1 ₂	F	OCH ₃
1.7 ^a	Cl	CF ₂ CF ₂ Cl	Cl	OCH ₃
1.8 ^b	Cl	C ₂ F ₅	Cl	OCH ₃

a : Siedepunkte (°C/Torr): 1.1: 63/0,08; 1.2: 71/0,09;
1.3: 112-115°/7; 1.4: 95-106/0,1-0,125; 1.5: 58-60/
0,005; 1.6: 103/0,2-0,3; 1.7: 98-102/0,05.

b : Struktur durch NMR-Spektrum bestätigt

Tabelle II

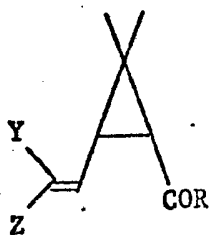


Verbin- dung	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>R</u>
2.1 ^a	Br	CF ₃	Br	OCH ₃
2.2	Cl	CF ₃	F	OCH ₃
2.3 ^b	Cl	CF ₃	H	OCH ₃
2.4	Cl	CF ₂ Cl	Cl	OCH ₃
2.5 ^a	Cl	CF ₂ Cl	F	OCH ₃
2.6	Cl	CFC1 ₂	F	OCH ₃
2.7 ^b	Cl	CF ₂ CF ₂ Cl	Cl	OCH ₃

a: Siedepunkte (°C/Torr): 2.1: 100 - 113/0,09-0,1;
2.5: 45-47/0,02

b: Struktur durch NMR-Spektrum bestätigt.

Tabelle III



	<u>Verbin-</u> <u>dung</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>R</u>	<u>Isomer</u>
10	3.1 ^b	CF ₃	Br	OCH ₃	c/t
	3.2 ^b	CF ₃	F	OCH ₃	c/t
	3.3	CF ₃	H	OCH ₃	c/t
	3.4 ^b	CF ₂ Cl	Cl	OCH ₃	c/t
15	3.5 ^b	CF ₂ Cl	F	OCH ₃	c/t
	3.6 ^b	CFC1 ₂	F	OCH ₃	c/t
	3.7 ^b	CF ₂ CF ₂ Cl	Cl	OCH ₃	c/t
	3.8 ^b	C ₂ F ₅	Cl	OCH ₃	c/t
	4.1 ^c	CF ₃	Br	OH	c/t
20	4.2 ^d	CF ₃	F	OH	c/t
	4.3 ^a	CF ₃	H	OH	c/t
	4.4 ^a	CF ₂ Cl	Cl	OH	c/t
	4.5 ^c	CF ₂ Cl	F	OH	c
	4.6 ^c	CF ₂ CF ₂ Cl	Cl	OH	c/t
25	4.7	C ₂ F ₅	Cl	OH	c/t
	5.1 ^e	CF ₃	Br	Cl	c/t
	5.2 ^e	CF ₃	F	Cl	c/t
	5.3 ^f	CF ₃	H	Cl	c/t
	5.4 ^e	CF ₂ Cl	Cl	Cl	c/t
30	5.5 ^{d,e}	CF ₂ Cl	F	Cl	c
	5.6 ^{d,e}	CF ₂ CF ₂ Cl	Cl	Cl	c/t, <u>Z</u>
	5.7 ^b	C ₂ F ₅	Cl	Cl	c/t, <u>Z</u>
	5.8 ^{d,e}	CF ₃	Cl	Cl	c/t, <u>E, Z</u>

- 1 a: NMR-Spektrum stimmt mit angenommener Struktur überein
b: Siedepunkte ($^{\circ}\text{C}/\text{Torr}$): 3.1: 44-47/0,07-0,08;
3.2: 71/29; 3.4: 84-88/1,25-1,4; 3.5: 90-92/11;
3.6: 60-71/0,08; 3.7: 59-65/0,07; 3.9: 98-110/7;
5 5.7: 42-51/0,1;
c: Schmelzpunkte ($^{\circ}\text{C}$): 4.1: 110-116; 4.5: 80-87;
4.6: 67-69
d: Struktur durch IR-Spektrum bestätigt
e: flüssig, nicht isoliert
10 f: halbfest, nicht isoliert

15

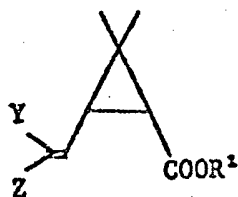
20

25

30

35

Tabelle IV



<u>Verbin-</u> <u>dung</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>R¹</u>	<u>Isomer</u>
6.1	CF ₃	Cl		c
6.2	CF ₃	Cl	"	c/t
6.3	CF ₃	Cl	"	t
6.4	CF ₃	Br	"	c
6.5	CF ₃	Br	"	c/t
6.6	CF ₃	Br	"	t
6.7	CF ₃	F	"	c
6.8	CF ₃	Cl		c
6.9	CF ₃	Cl	"	c/t
6.10	CF ₃	Cl	"	t
6.11	CF ₃	Br	"	c/t
6.12	CF ₃	Br	"	t
6.13	CF ₃	F	"	c*
6.14	CF ₃	F	"	c*
6.15	CF ₃	F	"	t
6.16	CF ₃	Cl		c
6.17	CF ₃	Br	"	c
6.18	CF ₃	Br	"	t
6.19	CF ₃	F	"	c
6.20	CF ₃	F	"	t
6.21	CF ₃	Cl		c
6.22	CF ₃	Cl	"	c/t

Tabelle IV - Fortsetzung

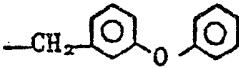
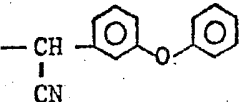
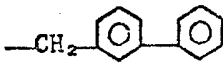
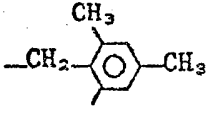
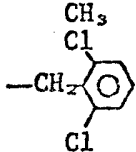
<u>Verbin-</u> <u>dung^a</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>R¹</u>	<u>Isomer</u>
6.23	CF ₂ Cl	Cl		c
6.24	CF ₂ Cl	F	"	c
6.25	CFCl ₂	F	"	c
6.26	C ₂ F ₅	Cl	"	c
6.27	CF ₂ CF ₂ Cl	Cl	"	c/t
6.28	CF ₃	H	"	c
6.29	CF ₃	Ø	"	c
6.30	CF ₃	CH ₃	"	c/t
6.31	CF ₃	CF ₃	"	c/t
6.32	CF ₂ Cl	Cl		c
6.33	CF ₂ Cl	F	"	c
6.34	C ₂ F ₅	Cl	"	c
6.35	CF ₂ CF ₂ Cl	Cl	"	c/t
6.36	CF ₃	H	"	c
6.37	CF ₃	H	"	t
6.38 ^b	CF ₂ Cl	Cl		c
6.39 ^b	CF ₂ Cl	F	"	c
6.40	C ₂ F ₅	Cl	"	c
6.41 ^d	CF ₂ Cl ₂ Cl	Cl	"	c
6.42	CF ₃	H	"	c
6.43	CF ₃	Cl		c/t
6.44	CF ₃	Cl		t

Tabelle IV - Fortsetzung

<u>Verbin-</u> <u>dung</u> ^a	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>R</u> ¹	<u>Isomer</u>
6.45	CF ₃	Cl		c/t
6.46	CF ₃	Cl		c/t
6.47	CF ₃	Cl		c/t
6.48	CF ₃	Cl		c/t
6.49	CF ₃	Cl		c/t
6.50	CF ₃	Cl		c/t
6.51	CF ₃	Cl		c/t
6.52	CF ₃	Cl		c/t
6.53	CF ₃	Cl		c/t
6.54	CF ₃	Cl		c
6.55	CF ₃	Cl		c

Tabelle IV - Fortsetzung

Verbin- dung ^a	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>R</u> ¹	<u>Isomer</u>
6.56	CF ₃	Cl		c
6.57	CF ₃	Cl		c
6.58	CF ₃	Cl		c
6.59	CF ₃	Cl		c

* Getrennte Diastereoisomere

a: Struktur durch NMR-Spektrum und Elementaranalyse
bestätigt

b: Kp. 100 - 102°C/0,005 Torr

c: Kp. 110°C/0,9 Torr

d: nur NMR-Spektrum

Tabelle V

218 544

Anfangswirksamkeit

1

5	Verbin- dung ^a	Konzentration ^b	Prozent getöteter Insekten					
			MWB ¹	MBB ²	SAW ³	PA ⁴	SM ⁵	PC ⁶
10	6.1	39	6	100	100	70	87	100
	6.2	39	30	100	100	100	6	100
	6.3	39 (10) ^c	5	(100) ^c	(100) ^c	100	7	90
	6.4	64	-	100	100	100	36	-
	6.5	78	40	100	100	100	54	-
	6.6	64	-	100	100	100	0	-
	6.7	20	40	100	100	100	85	50
	6.8	39	90	100	100	100	41	15
15	6.9	39	90	100	100	100	15	45
	6.10	39 (2,5)	75	(100)	(100)	(92)	36	100
	6.11	78	100	100	100	100	17	-
	6.12	64	-	100	100	100	53	-
	6.14	78	50	100	100	100	92	1
	6.16	20 (39)	10	100	100	100	(50)	10
20	6.17	64	-	100	100	100	0	-
	6.18	64 (512)	-	95	100	71	(0)	-
	6.19	78 (5)	41	(100)	(100)	100	100	55
	6.21	64	-	100	100	100	0	-
	6.22	64	-	100	100	100	0	-
	6.23	78	45	100	100	100	100	5
25	6.24	20	70	100	100	100	29	10
	6.26	20	100	100	82	100	100	20
	6.27	78 (312)	10	100	10	100	29	(40)
	6.28	78	25	100	100	100	96,5	5
	6.29	64	-	100	5	0	0	-
	6.30	64	-	100	100	100	48	-
30	6.31	64 (512)	-	100	65	100	(0)	-
	6.32	78 (20)	10	100	100	0(55)	0	0
	6.33	78	100	100	100	100	42	10
	6.35	78 (312)	30	100	100	100	18	(25)

Tabelle V - Fortsetzung

1

		Prozent getöteter Insekten					
Verbin- dung ^a	Konzen- tration ^b	MWB ¹	MBB ²	SAW ³	PA ⁴	SM ⁵	PC ⁶
5	6.39	78	95	100	100	94	25
	6.40	78	25	100	100	80	0
	6.41	78 (312)	10	100	100	90	58 (0)
	6.42	78	55	100	100	90	92 0
10	6.43	20 (312)	5	100	100	92 (31)	-
	6.44	20 (312)	10	95	100	100	19 -
	6.45	78	22	100	100	100	- 15
	6.46	78	10	100	100	100	- 15
	6.47	78	5	100	100	100	- 5
15	6.48	39	0	100	28	90	0 0
	6.49	39	10	100	0	0	0 0
	6.50	64	-	65	100	65	0 -
	6.51	64	-	45	0	0	0 -
	6.52	64	-	45	20	0	0 -
20	6.53	64	-	100	30	0	0 -
	6.55	512	-	100	100	43	0 -
	6.56	512	-	85	100	100	0 -
	6.57	512	-	100	100	100	0 -
	6.58	64	-	100	100	50	65 -
25	6.59	64	-	80	0	20	0 -
	Permethrin	156	71	-	-	94	36 100
		39	30	100	100	93	- 33
		10	10	75	100	54	- 15
	Kontrolle	-	0	0	5	10	0 0

30

a: Struktur vgl. Tabelle IV

b: in ppm

c: Werte in Klammern erhalten bei in Klammern angegebener Konzentration

d: Unbehandelte Probe

1. Oncopeltus faciatus [Dallas]

2. Epilachna varivestis Muls.

3. Spodoptera eridania [Cram.]

4. Acyrtosiphon pisum [Harris]

5. Tetranychus urticae [Koch]

6. Conatrachelus nenuphar [Herbst]

Tabelle VI

1	Verbin- dung*	Relative Wirksamkeit gegen					
		SAW ¹	CL ²	BAW ³	CEW ⁴	MBB ⁵	MWB ⁶
5	6.1	2,3-2,6	1,0-2,7	1,9-2,8	1,5-1,8	7,1	2,4
	6.2	0,9-1,0	0,5-0,9	1,0	1,2	-	-
	6.3	0,5-0,7	0,7-1,1	0,6	0,9	-	-
	6.4	2,5	3,4	1,3	-	5,1	4,5
	6.5	1,8	1,1	1,5	1,0	-	-
10	6.6	0,1	0,5	0,6	-	0,4	1,5
	6.7	2,4	1,8	1,3	-	-	-
	6.8	2,1-2,3	2,1-3,0	2,5	1,8	-	-
	6.9	1,4-1,9	2,4-3,6	2,1	-	6,0	5,6
	6.10	1,0-1,7	1,8-2,0	1,7	2,0	-	-
15	6.11	1,3	1,7	1,8	1,1	-	-
	6.12	0,01	-	-	-	1,88	1,6
	6.13	0,6	3,1	-	-	-	-
	6.14	0,3	0,1	-	-	-	-
	6.15	1,7	3,0	-	-	-	-
20	6.16	1,0	0,8	1,6	0,7	0,7	3,6
	6.17	1,8	1,7	2,8	-	1,6	6,6
	6.18	0,1	0,06	-	-	-	-
	6.19	0,9	0,5	-	-	-	-
	6.20	0,08	<0,001	-	-	-	-
25	6.21	12,2	11,8	24,1	-	7,9	67,6
	6.22	6,4	8,2	7,9	-	3,8	55,7
	6.23	0,6	0,8	-	-	-	-
	6.24	1,1	0,4	-	-	-	-
	6.25	0,1	0,1	-	-	-	-
30	6.26	0,02	0,1	0,2	0,1	-	-
	6.27	0,01	0,6	-	-	-	-
	6.28	0,5	0,3	-	-	-	-
	6.29	<0,001	<0,001	-	-	0,1	<0,001
	6.30	0,9	1,0	-	-	-	-
35	6.31	0,06	<0,001	-	-	-	-
	6.32	0,04	<0,001	-	-	-	-

Tabelle IV - Fortsetzung

1

Verbin- dung *	Relative Wirksamkeit gegen					
	SAW ¹	CL ²	BAW ³	CEW ⁴	MBB ⁵	MWB ⁶
5						
6.33	0,4	0,3	-	-	-	-
6.34	0,08	0,2	-	-	-	-
6.35	0,04	0,05	-	-	-	-
6.36	0,3	0,2	-	-	-	-
10 6.37	0,8	0,5	-	-	-	-
6.38	1,3-1,6	0,9	-	-	-	-
6.39	0,4	0,1	-	-	-	-
6.40	0,03	<0,001	-	-	-	-
6.41	0,01	<0,001	-	-	-	-
15 6.42	0,1	<0,001	-	-	-	-
6.43	0,08	0,09	-	-	-	-
6.44	0,2	0,05	-	-	-	-
6.45	0,2	0,6	-	-	-	-
6.46	0,05	0,3	-	-	-	-
20 6.47	0,06	0,05	-	-	-	-
6.48	<0,001	<0,001	-	-	-	-
6.49	<0,001	<0,001	-	-	-	-
6.50	0,06	-	-	-	0,06	0,6
6.51	0,05	-	-	-	0,01	0,4
25 6.52	0,01	-	-	-	1,0	0,07
6.53	0,04	-	-	-	0,5	<0,001
6.54	0,05	0,06	-	-	-	-
6.55	0,03	0,04	-	-	-	-
6.57	0,01	-	-	-	-	-
30 6.58	0,4	0,2	-	-	-	-
6.59	0,2	0,2	-	-	-	-

1. Spodoptera eridania [Cram.]

2. Trichoplusia ni [Hubner]

3. Spodoptera exigua [Hubner]

35 4. Heliothis zea [Boddie]

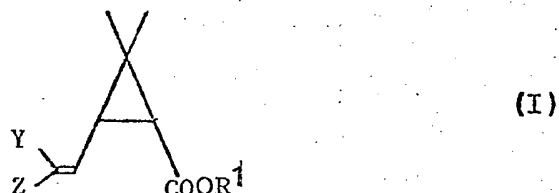
5. Epilachna varivestis Muls.

6. Oncopeltus fasciatus [Dallas]

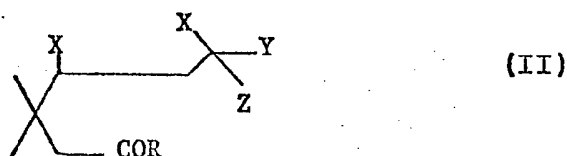
* Struktur vgl. Tabelle IV

Erfindungsanspruch

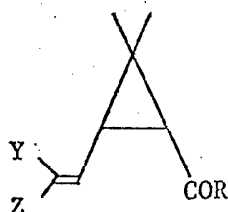
1. Verfahren zur Herstellung von Perhalogenalkylvinylcyclopropancarbonsäurederivaten der allgemeinen Formel I



in der einer der Reste Y und Z einen Perhalogenalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet und der andere Rest ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Phenylthio- oder Benzylgruppe oder einen Niederalkylrest darstellt oder Y und Z zusammen einen Perhalogencyclopentylidenrest bedeuten, und der Rest R¹ einen Alkoholrest bedeutet, der bei Kombination mit Chrysanthemumsäure oder einer 3-(2,2-Dihalogenvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarbonsäure einen insektiziden Ester bildet, R¹ jedoch keine Phenoxybenzylgruppe, α-Äthynylphenoxygruppe oder α-Cyano-phenoxygruppe bedeutet, gekennzeichnet dadurch, daß man einen Alkancarbonsäureester der allgemeinen Formel II



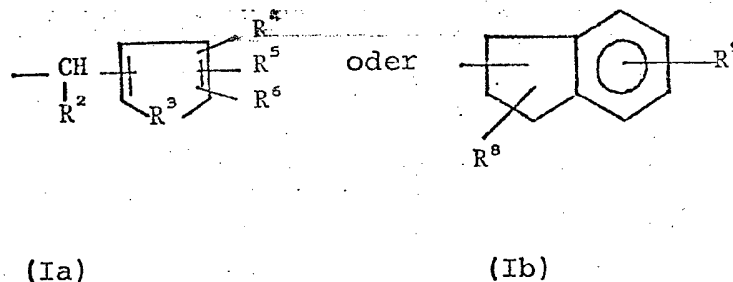
in der X ein Chlor- oder Bromatom, R einen Niederalkoxyrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Y und Z die vorstehende Bedeutung haben, dehydrohalogeniert und das erhaltene Perhalogenalkylvinylcyclopropancarbonsäurederivat der allgemeinen Formel V



(V)

in der Y, Z und R die vorstehende Bedeutung haben, in die entsprechende Verbindung der allgemeinen Formel I überführt.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man solche Verbindungen einsetzt, daß in den erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Formel I R^1 eine Allethronyl- oder Tetrahydrophthalimidomethylgruppe oder einen Rest der allgemeinen Formel Ia oder Ib

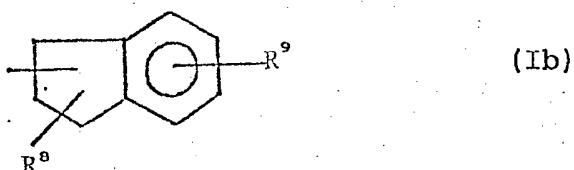


darstellt, worin R^2 ein Wasserstoffatom, eine Äthinyl- oder Cyangruppe oder einen Niederalkyl- oder Trihalogenmethylrest, R^3 ein zweiwertiges Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine Vinylengruppe, R^4 , R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Phenyl-, Phenoxy-, Benzyl- oder Phenylthiogruppe oder einen Niederalkyl- oder Niederalkenylrest bedeuten oder zwei der Reste R^4 , R^5 und R^6 zusammen eine zweiwertige Methylendioxygruppe darstellen, die an zwei benachbarte Ringkohlenstoffatome eines Phenylrings gebunden sind, mit der Maßgabe,

- 1 daß dann, wenn R^4 , R^5 oder R^6 eine Phenylgruppe ent-
hält, diese Phenylgruppe mit 1 bis 3 Substituenten sub-
stituiert sein kann, wobei als Substituenten Halogen-
atome und Niederalkylreste in Frage kommen, R^8 ein Was-
5 serstoffatom, eine Phenyl- oder Benzylgruppe oder einen
Niederalkyl-, Niederalkoxy-, Niederalkenyl- oder Nieder-
alkenyloxyrest sowie R^9 ein Wasserstoff- oder Halogen-
atom, eine Phenyl-, Phenoxy-, Benzoyl-, Nitro- oder
Cyangruppe oder einen Niederalkyl-, Niederalkoxy-,
10 Niederalkenyl-, Niederalkenyloxy-, Niederalkylthio-,
Niederalkylsulfinyl- oder Niederalkylsulfonylrest dar-
stellen.
3. Verfahren nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß man
15 solche Verbindungen einsetzt, daß in den erhaltenen Ver-
bindungen der allgemeinen Formel I R^1 einen Rest der
allgemeinen Formel Ia bedeutet, in der R^3 ein zweiwertiges
Sauerstoffatom darstellt.
- 20 4. Verfahren nach Punkt 2 oder 3, gekennzeichnet dadurch,
daß man solche Verbindungen einsetzt, daß in den Ver-
bindungen der allgemeinen Formel I der Rest R^1 die
Benzyl-3-furylmethylgruppe darstellt.
- 25 5. Verfahren nach Punkt 2 oder 3, gekennzeichnet dadurch,
daß man solche Verbindungen einsetzt, daß in den Verbin-
dungen der allgemeinen Formel I R^1 einen Rest der allge-
meinen Formel Ia bedeutet, wobei R^2 ein Wasserstoffatom,
 R^3 eine Vinylengruppe, eine gegebenenfalls mit 1 bis 3
30 Substituenten aus der Gruppe der Halogenatome und Nieder-
alkylreste substituierte Phenylgruppe und R^5 und R^6
jeweils einen anderen Rest als eine gegebenenfalls
substituierte Phenylgruppe bedeuten.
- 35 6. Verfahren nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß man
solche Verbindungen einsetzt, daß in den Verbindungen
der allgemeinen Formel I der Rest R^1 eine gegebenen-
falls substituierte 3-Phenylbenzylgruppe bedeutet.

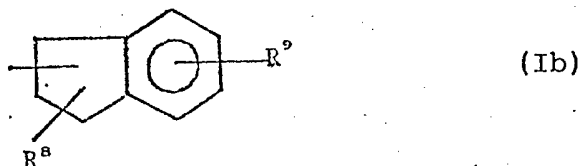
7. Verfahren nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß man solche Verbindungen einsetzt, daß in den Verbindungen der allgemeinen Formel I R^1 einen Rest der allgemeinen Formel Ia darstellt, in der R^3 ein zweiwertiges Schwefelatom bedeutet.

8. Verfahren nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß man solche Verbindungen einsetzt, daß in den Verbindungen der allgemeinen Formel I der Rest R^1 einen Rest der allgemeinen Formel Ib



darstellt, worin R^8 ein Wasserstoffatom, eine Phenyl- oder Benzylgruppe oder einen Niederalkyl-, Niederalkoxy-, Niederalkenyl- oder Niederalkenyloxyrest sowie R^9 ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Phenyl-, Phenoxy-, Benzoyl-, Nitro- oder Cyangruppe oder einen Niederalkyl-, Niederalkoxy-, Niederalkenyl-, Niederalkenyloxy-, Niederalkylthio-, Niederalkylsulfinyl- oder Niederalkylsulfonylrest darstellen.

9. Verfahren nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß man solche Verbindungen einsetzt, daß in den Verbindungen der allgemeinen Formel I der Rest R^1 die Gruppe der allgemeinen Formel Ib



darstellt, worin R^8 ein Wasserstoffatom bedeutet und R^9 eine Phenyl- oder Nitrogruppe darstellt.

- 1 10. Verfahren nach jedem der Punkte 1 bis 9, gekennzeichnet
dadurch, daß man solche Verbindungen einsetzt, daß in
den Verbindungen der allgemeinen Formel I einer der
5 Reste Y und Z eine Trihalogenmethylgruppe und der
andere dieser Reste ein Wasserstoff- oder Halogenatom,
eine Phenylgruppe oder einen Niederalkylrest bedeutet.
- 10 11. Verfahren nach jedem der Punkte 1 bis 10, gekennzeichnet
dadurch, daß man solche Verbindungen einsetzt, daß
in den Verbindungen der allgemeinen Formel I einer der
Reste Y und Z eine Trifluormethylgruppe und der andere
dieser Reste ein Halogenatom bedeutet.
- 15 12. Verfahren nach jedem der Punkte 1 bis 11, gekennzeichnet
dadurch, daß man solche Verbindungen einsetzt, daß in
den Verbindungen der allgemeinen Formel I die Vinyl-
und die Carboxylgruppe in den Stellungen 1 und 3 des
Cyclopropanrings zueinander in der cis- oder trans-
20 Stellung stehen oder eine cis,trans-Konfiguration
vorliegt.

25

30

35