



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

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

643 232

⑯1 Gesuchsnummer: 9458/79

⑯3 Inhaber:  
Shell Internationale Research Maatschappij B.V.,  
Den Haag (NL)

⑯2 Anmeldungsdatum: 22.10.1979

⑯2 Erfinder:  
Steven Alan Roman, Oakdale/CA (US)

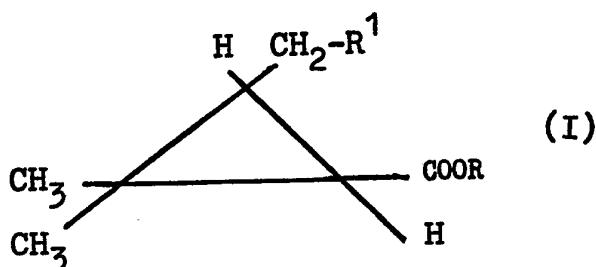
⑯4 Patent erteilt: 30.05.1984

⑯4 Vertreter:  
Kirker & Cie SA, Genève

⑯5 Patentschrift  
veröffentlicht: 30.05.1984

⑯4 Cyclopropancarbonsäureesterderivate.

⑯7 Die Erfindung betrifft Cyclopropanederivate der allgemeinen Formel

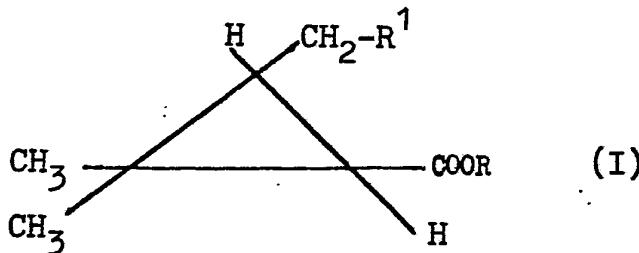


oder mehrere Halogenatome substituiert ist, eine Alkinyl-oxygruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Aryloxygruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine Aralkoxygruppe mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet und R eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder eine Phenoxybenzyl- oder  $\alpha$ -Cyanophenoxybenzylgruppe bedeutet. Diese Verbindungen besitzen pesticide Wirksamkeit.

in der R<sup>1</sup> eine Acetyl- oder Acetoxygruppe, eine Alkoxygruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls durch ein oder mehrere Halogenatome substituiert ist, eine Cycloalkylalkoxygruppe mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Ring und insgesamt 4 bis 9 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls im Ring durch ein oder mehrere Halogenatome substituiert ist, eine Cycloalkoxygruppe mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, eine Alkenyloxygruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls durch ein

## PATENTANSPRÜCHE

1. Cyclopropanlderivate der allgemeinen Formel



in der R<sup>1</sup> eine Acetyl- oder Acetoxygruppe, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls durch ein oder mehrere Halogenatome substituiert ist, eine Cycloalkylalkoxygruppe mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Ring und insgesamt 4 bis 9 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls im Ring durch ein oder mehrere Halogenatome substituiert ist, eine Cycloalkoxygruppe mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, eine Alkenyloxygruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls durch ein oder mehrere Halogenatome substituiert ist, eine Alkinyloxygruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Aryloxygruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, z. B. eine Phenoxygruppe, eine Aralkoxygruppe mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen, z. B. eine Benzylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder eine Phenoxybenzyl- oder  $\alpha$ -Cyanophenoxybenzylgruppe bedeutet.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>1</sup> eine Acetyl- oder Acetoxygruppe, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Benzyloxygruppe ist und R eine Phenoxybenzyl- oder  $\alpha$ -Cyanophenoxybenzylgruppe ist.

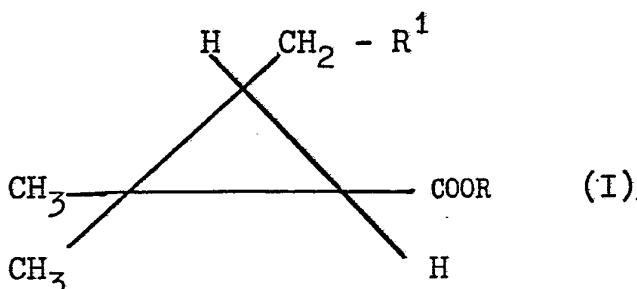
3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>1</sup> eine Acetyl- oder Acetoxygruppe, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine Benzyloxygruppe bedeutet und R eine 3-Phenoxybenzyl- oder  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzylgruppe bedeutet.

4. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie in (1R, cis)-Form vorliegt.

5. Mittel zur Bekämpfung von Schädlingen, umfassend eine pesticidwirksame Menge einer Verbindung nach Ansprüchen 1, 2, 3 oder 4 und mindestens ein für landwirtschaftliche Zwecke geeignetes oberflächenaktives Mittel oder einen Träger dafür.

6. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, dass man auf die Schädlinge oder ihre Nistplätze eine pesticidwirksame Menge einer Verbindung nach Ansprüchen 1, 2, 3 oder 4 aufträgt.

Die Erfindung betrifft Cyclopropanverbindungen der allgemeinen Formel



2

in der R<sup>1</sup> eine Acetyl- oder Acetoxygruppe, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Halogenatome substituiert ist; eine Cycloalkylalkoxygruppe mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Ring und insgesamt 4 bis 9 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls im Ring durch ein oder mehrere Halogenatome substituiert ist, z. B. eine Cyclopropylmethoxygruppe, eine Cycloalkoxygruppe mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, z. B. eine Cyclopropyloxygruppe, eine Alkenyloxygruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, z. B. eine Vinyloxygruppe, die gegebenenfalls durch ein oder mehrere Halogenatome substituiert ist; eine Alkinyloxygruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, z. B. eine Propinyloxygruppe; eine Aryloxygruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, z. B. eine Phenoxygruppe, eine

Aralkoxygruppe mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen, z. B. eine Benzyloxygruppe, bedeutet und R eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, z. B. eine tert. Butylgruppe, oder eine Phenoxybenzyl- oder  $\alpha$ -Cyanophenoxybenzylgruppe ist. Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen

Formel I sind geeignet zur Bekämpfung von Schädlingen.

Eine bevorzugte Untergruppe von erfindungsgemäßen Verbindungen sind diejenigen, bei denen R<sup>1</sup> eine Acetyl- oder Acetoxygruppe, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylalkoxygruppe mit 3 bis 6

Kohlenstoffatomen im Ring und 4 bis 8 Kohlenstoffatomen insgesamt, eine Cycloalkoxygruppe mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Alkenyloxy oder Alkinyloxygruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Aryloxygruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine Aralkoxygruppe mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen und R eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine Phenoxybenzyl oder  $\alpha$ -Cyanophenoxybenzylgruppe ist.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel I, bei denen R<sup>1</sup> eine Acetyl- oder Acetoxygruppe, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Benzyloxygruppe und R eine Phenoxybenzyl- oder  $\alpha$ -Cyanophenoxybenzylgruppe ist.

Die Cyclopropanverbindungen weisen Stereoisomerie auf, da sie zwei Asymmetrie-Zentren im Cyclopropanring besitzen, und können folglich in optisch aktiven Formen hergestellt werden, die anschliessend vermischt werden können, sowie als racemische Gemische, die anschliessend in optisch aktive Formen aufgetrennt werden können. Aufgrund ihrer üblicherweise höheren Wirksamkeit bei der Bekämpfung von Schädlingen sind die (1R, cis)-Ester bevorzugt, obwohl die (1R, trans)-Ester ebenfalls aktiv sind. Bei den Estern der  $\alpha$ -substituierten Alkohole besteht eine weitere optische Isomeriemöglichkeit, d. h. sie können in R oder S stereoisomerer Form vorliegen.

Die bevorzugten Verbindungen mit pesticider Wirksamkeit sind diejenigen der Formel I, in der R<sup>1</sup> eine Acetyl- oder Acetoxygruppe oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine Benzyloxygruppe und R eine 3-Phenoxybenzyl oder  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzylgruppe bedeutet.

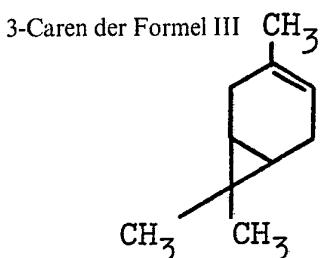
Besonders bevorzugt sind diese Verbindungen in (1R, cis)-Form. Beispiele für derartige besonders bevorzugte Verbindungen sind

- a)  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R, cis)-2,2-dimethyl-3-(äthoxymethyl)-cyclopropancarboxylat;
- b)  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R, cis)-2,2-dimethyl-3-(methoxymethyl)-cyclopropancarboxylat;
- c) 3-Phenoxybenzyl-(1R, cis)-2,2-dimethyl-3-(äthoxymethyl)-cyclopropancarboxylat;
- d)  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R, cis)-2,2-dimethyl-3-(propoxymethyl)-cyclopropancarboxylat und
- e)  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R, cis)-2,2-dimethyl-3-(benzyloxymethyl)-cyclopropancarboxylat.

Die erfundungsgemässen pesticiden Ester liegen vorzugsweise in (1R, cis)-Form vor, da sie die höchste pesticide Wirksamkeit besitzen.

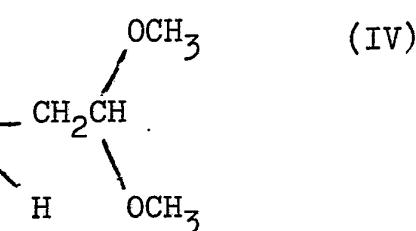
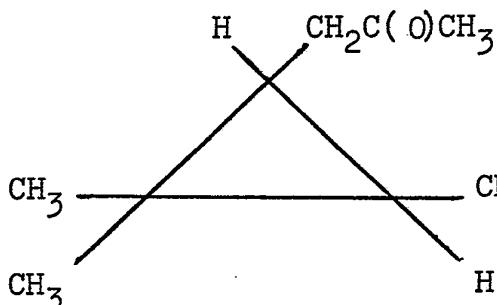
Alle erfundungsgemäßen Verbindungen können abgeleitet werden von 3-Caren, das in der Natur als (+)-3-Caren vorkommt und diese Form führt zu erfundungsgemäßen Verbindungen, in der (1R, cis)-Form. Folglich betrifft die Erfindung vorzugsweise (1R, cis)-Verbindungen, die abgeleitet sind von (+)-3-Caren.

Die erfundungsgemässen Verbindungen der allgemeinen Formel I können auf folgende Weise hergestellt werden.



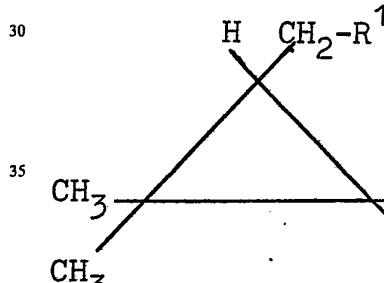
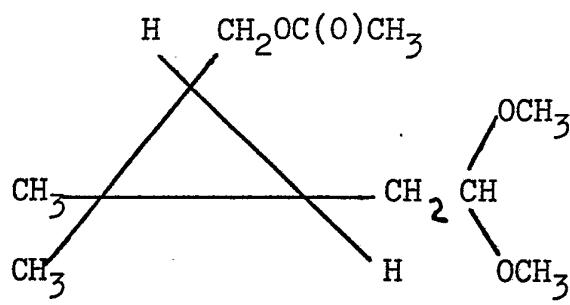
(III)

10 kann ozonisiert und mit Dimethylsulfid in Methanol behandelt werden, unter Bildung von 1-(2,2-Dimethoxyäthyl)-2,2-dimethyl-3-(2-oxopropyl)-cyclopropan, einem neuen Zwischenprodukt der Formel IV

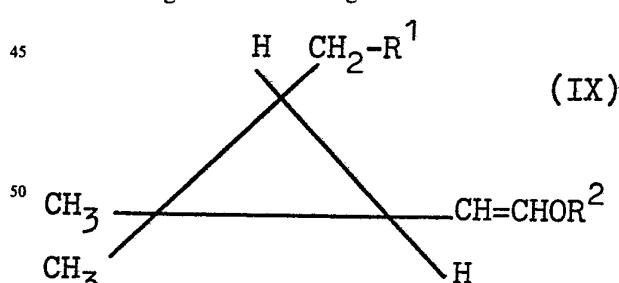
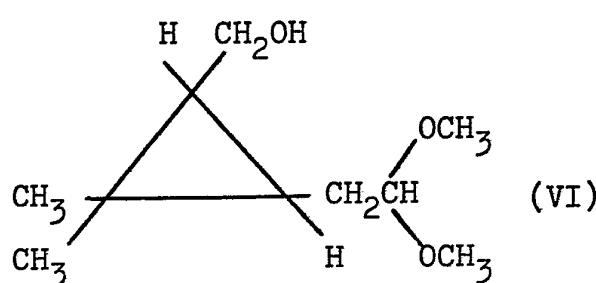


das oxidiert werden kann zu (2-(2,2-Dimethoxyäthyl)-3,3-dimethylcyclopropyl)-methylacetat der Formel V.

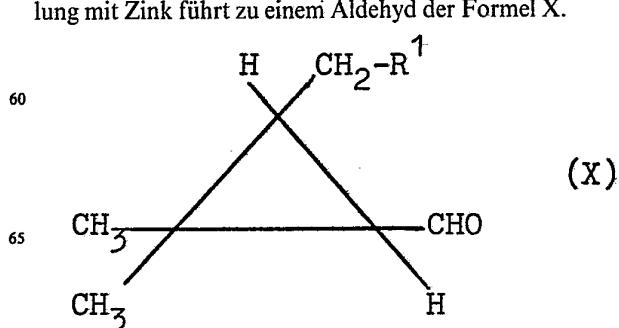
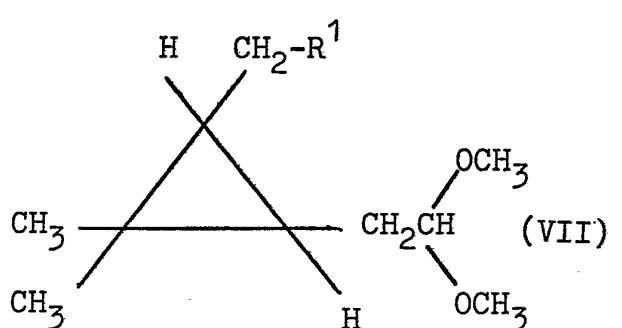
in der R<sup>1</sup> die oben angegebene Bedeutung hat mit Ausnahme von Acetyl und Acetoxy. Hydrolyse der Verbindung VII führt zu einem Aldehydderivat der Formel VIII



Die Hydrolyse dieses Acetatderivats ergibt (2,2-Dimethyl-3-(2,2-dimethoxyäthyl)-cyclopropyl)-methanol der Formel VI.



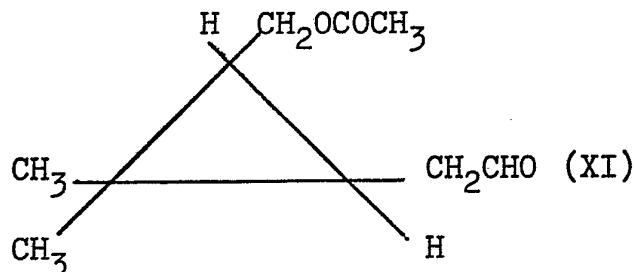
Die Verbindung VI kann umgewandelt werden zu einer Verbindung der Formel VII



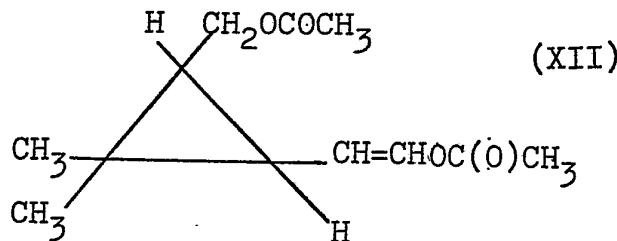
Bei Oxidation der Verbindung der Formel X erhält man die entsprechende Carbonsäure, die geeignet ist zur Herstellung von Ester-Schädlingsbekämpfungsmitteln nach der Erfindung, z.B. solchen, bei denen R eine 3-Phenoxybenzyl- oder  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzylgruppe bedeutet. Bei dem oben angegebenen Verfahren stellen die Verbindungen IV, VII, VIII, IX und X neue Substanzen dar.

Die erfundungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I, bei denen in R<sup>1</sup> eine Acetoxygruppe ist, können nach dem folgenden Verfahrensschema hergestellt werden.

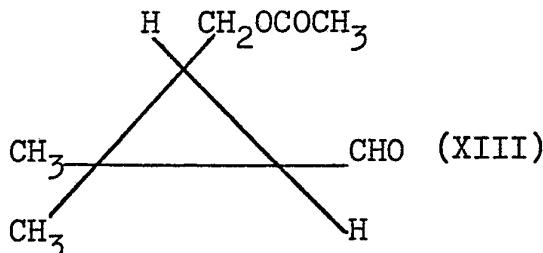
Die Verbindung V kann in Gegenwart einer Säure hydrolysiert werden zu (2-2-Dimethyl-3-(2-oxoäthyl)-cyclopropyl)-methylacetat der Formel XI.



Die Behandlung der Verbindung XI mit einem Säureanhydrid, z.B. Essigsäureanhydrid, in Gegenwart einer Base ergibt 2-(3-Acetoxyethyl-2,2-dimethylcyclopropyl)-vinylacetat der Formel XII.



Bei der Ozonolyse des oben angegebenen Vinylacetats und Behandlung mit Zink erhält man 3-Acetoxyethyl-2,2-dimethylcyclopropancarbaldehyd der Formel XIII.



Die Oxidation dieser Verbindung ergibt 3-Acetoxyethyl-2,2-dimethyl-cyclopropancarbonsäure, die geeignet ist zur Herstellung von Ester-Schädlingsbekämpfungsmitteln nach der Erfindung, bei denen R<sup>1</sup> eine Acetoxygruppe und R ein 3-Phenoxybenzyl oder  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzylgruppe ist. Bei diesem Verfahrensschema sind die Verbindungen IX, XII und XIII neu.

Die Ozonolysereaktionen werden durchgeführt mit einem gasförmigen Gemisch, enthaltend Ozon und Sauerstoff oder Ozon und Luft. Das Gemisch aus Ozon und Sauerstoff wird günstigerweise mit einem inerten Gas wie Stickstoff oder Argon verdünnt. Die Ozonolyse wird bei einer Temperatur von ungefähr  $-80^{\circ}\text{C}$  bis  $+20^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise von ungefähr  $-20^{\circ}\text{C}$  bis  $+20^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Es ist in einigen Fällen günstig, ein Lösungsmittel anzuwenden. Geeignete Lösungsmittel sind unter anderem aromatische Kohlen-

wasserstoffe wie Benzol und Toluol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylendichlorid, Chloroform und ähnliche; niedere aliphatische Carbonsäuren und deren Ester wie Eisessig, Äthylacetat und ähnliche; aliphatische Kohlenwasserstoffe wie n-Hexan und ähnliche und niedere Alkohole wie Methanol.

Die Oxidation der Verbindungen der Formeln IV, X und XIII kann durchgeführt werden unter Verwendung von Reagenzien, die einen Aldehyd in eine Ester- oder eine Säuregruppe umwandeln. Z.B. wird die Verbindung IV mit Wasserstoffperoxid oder einer Persäure wie m-Chlorbenzoësäure, Perbenzoësäure oder Perphthalsäure in einem geeigneten Lösungsmittel, wie chloriertem Kohlenwasserstoff, z.B. Chloroform oder Dichloräthylen, oder einem Äther, z.B. Diäthyläther, oxidiert und die Verbindungen der Formeln X und XII werden oxidiert mit Hilfe von Kaliumpermanganat, Chromsäure oder Kaliumdichromat. Derartige Oxidationen werden günstigerweise in flüssiger Phase in Bewegung, z.B. durch Rühren eines Gemisches der Reaktionspartner, vorzugsweise in einem Lösungsmittel, wie einem Aceton-Wasser-Gemisch durchgeführt. Die Reaktion wird bei einer Temperatur von ungefähr  $0^{\circ}\text{C}$  bis ungefähr  $60^{\circ}\text{C}$  bei Normaldruck durchgeführt. Vorzugsweise beträgt die Temperatur ungefähr  $10^{\circ}\text{C}$  bis ungefähr  $40^{\circ}\text{C}$ .

Das Acetatderivat der Formel V kann in das Cyclopropylmethanolderivat der Formel VI umgewandelt werden durch Hydrolyse, vorzugsweise unter alkalischen Bedingungen, z.B. unter Verwendung eines Alkali- oder Erdalkalihydroxids oder -carbonats, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat oder ähnlichem in einem wässrig alkoholischen Medium wie wässrigem Methanol oder Äthanol.

Die Hydroxygruppe der Verbindung VI kann in eine Äthergruppe umgewandelt werden durch Behandlung mit einem, gegebenenfalls substituierten, Kohlenwasserstoffhalogenid, bei dem das Halogen Chlor, Brom oder Jod ist. Eine derartige Behandlung wird günstigerweise in Gegenwart eines Alkalihydrids, wie Natriumhydrid oder Kaliumhydrid, vorzugsweise in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels wie Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder in Gegenwart einer Kohlenwasserstoff-Lithiumverbindung wie einer Alkyl-, Aryl- oder Aralkyl-Lithiumverbindung, z.B. von n-Butyllithium, vorzugsweise in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels wie Tetrahydrofuran durchgeführt.

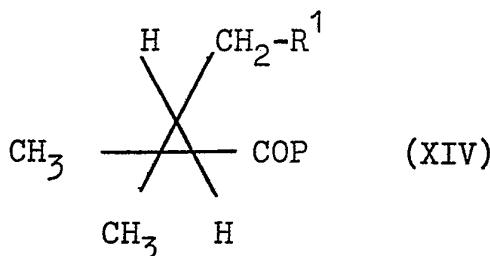
Die Acetale V und VII können in die Aldehyde der Formel XI bzw. VIII umgewandelt werden durch Behandlung mit einer saueren Substanz in wässrigem Medium. Bevorzugt sauerere Substanzen sind Essigsäure oder Salzsäure in Form einer wässrigen Lösung.

Die Verbindungen der Formel XI und VIII werden in die Esterderivate der Formeln XII bzw. IX umgewandelt durch Behandlung mit dem entsprechenden Carbonsäureanhydrid, z.B. Essigsäureanhydrid, in Gegenwart einer basischen Substanz. Geeignete basische Substanzen sind unter anderem tert.-Amine und Alkaliacetate. Bevorzugte Amine sind Pyridin und besonders Triäthylamin.

Die Acetatderivate der Formeln XII und IX können in die Aldehyde der Formeln XIII bzw. X umgewandelt werden durch Ozonolyse, wie oben angegeben, und durch Behandlung mit Zink in Gegenwart von Essigsäure oder mit einer basischen Substanz, vorzugsweise von Triäthylamin, günstigerweise in einem inerten Lösungsmittel wie Methylenchlorid.

Die Alkohole, von denen die pesticid wirksamen Ester erhalten werden, sind bekannt und z.B. in der US-PS 3 922 269 oder der BE-PS 839 360 angegeben. Die Schädlingsbekämpfungs-Ester nach der Erfindung können hergestellt werden durch Veresterung, umfassend die Umsetzung

eines Alkohols oder eines Derivats davon der Formel RQ, wobei R eine 3-Phenoxybenzyl- oder  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzylgruppe ist, und einer Cyclopropancarbonsäure oder einem Derivat davon der Formel



in der Q und COP funktionelle Gruppen oder Atome bedeuten, die unter Bildung einer Esterbindung reagieren und R<sup>1</sup> eine Acetyl- oder Acetoxy- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine Benzyloxygruppe bedeutet.

In der Praxis ist es im allgemeinen günstig, entweder die Säure oder das Säurehalogenid mit dem Alkohol (COP = COOH oder CO-Halogen und Q = OH) zu behandeln oder eine Halogenverbindung (Q = Halogen) mit einem Salz der Carbonsäure (COP = COO-M), wobei M z. B. ein Silber- oder Ammoniumkation bedeutet, zu behandeln.

Es kann günstig sein, den als Zwischenprodukt auftretenden Alkylester als tert.-Butylester (R = tert.-Butyl) herzustellen, der selektiv unter saueren Bedingungen, wie oben erwähnt, umgesetzt werden kann, unter Bildung der freien Säure, die verestert werden kann, z. B. nach Umwandlung in das Säurehalogenid zu einem pesticid wirksamen Ester.

Wie oben gesagt, sind die Ester, bei denen R<sup>1</sup> eine Acetyl- oder Acetoxygruppe oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine Benzyloxygruppe bedeutet, wirksame Schädlingsbekämpfungsmittel, die imstande sind, Schädlinge wie Stubenfliegen zu bekämpfen (knockdown) oder Milben abzustossen und/oder Insekten oder Milben zu töten. Die spezielle Art der Schädlingsbekämpfungsaktivität (hohe Knockdown-, Repelling-(Abstoss-) oder Tötungswirkung) kann variiert werden durch entsprechende Auswahl des jeweiligen erfundungsgemäßen Cyclopropancarboxylat-esters und hängt somit ab von der speziellen Kombination der Säure- und Alkoholgruppen. Im allgemeinen ist die Art der Schädlingsbekämpfung bei den erfundungsgemäßen Estern, bei denen in R<sup>1</sup> eine Acetylgruppe ist, mehr eine Knockdown- oder Milbenabstossung als dass sie zur Tötung der Schädlinge führt. Bei den Estern, bei denen in R<sup>1</sup> eine Alkoxy- oder Benzyloxygruppe ist, tritt eine hohe Knockdown-Aktivität auf und häufig eine Milbenabstossung, sowie insektizide und acarizide Wirksamkeit.

Die Erfindung bezieht sich auch auf Schädlingsbekämpfungsmittel, umfassend ein für landwirtschaftliche Zwecke geeignetes Adjuvants – d.h. mindestens einen Träger oder ein oberflächenaktives Mittel – und als Wirkstoff eine pesticid wirksame Menge eines zur Schädlingsbekämpfung geeigneten erfundungsgemäßen Esters. Die Erfindung bezieht sich auch auf die Bekämpfung von Insekten, Acariden oder anderen Arthropoden-Schädlingen an einer Stelle, wobei man auf die Schädlinge oder ihre Nistplätze eine pesticid wirksame Menge mindestens eines erfundungsgemäßen Esters aufbringt.

Bezüglich des Spektrums der pesticiden Wirksamkeit ist festzustellen, dass die erfundungsgemäßen Verbindungen selektive oder nichtselektive Wirksamkeit als Insektizide oder Acarizide gegen eine oder mehrere Arten der Gattung Coleoptera, Lepidoptera (besonders Larven), Diptera, Orthoptera, Hemiptera, Homoptera und Acarina besitzen, je nach der speziellen Kombination von Säure und Alkoholgruppen.

Die erfundungsgemäßen Mittel sind auch geeignet zur Bekämpfung einer oder mehrerer krankheitsübertragender Insekten wie Moskitos, Fliegen, Schaben, Getreideinsekten wie Reiskäfer (*Sitophilus oryzae*) und Milben sowie in der Landwirtschaft schädlichen Insekten wie Zikaden, grüner Reiszikade (*Nephrotettix bipunctatus cincticeps Uhler*), Kohlenschabe (*Plutella maculipennis Curtis*), kleinem Kohlweissling (*Pieris rapae Linne*), Reissstengelbohrer (*Chilo suppressalis Walker*), Kornkäfer-Larve (*Heliothis zea Boddie*), Läusen, Schalenwicklern (*Tortrixes*), Blattbohrern (*Leafminers*) und ähnlichen.

Die erfundungsgemäss pesticid wirksamen Ester werden angewandt auf Ernten, in der Landwirtschaft, in dem Gartenbau, in der Forstwirtschaft, in Gewächshäusern und auf Verpackungsmaterialien für Nahrungsmittel.

Der Ausdruck «Träger», wie er hier verwendet wird, bedeutet eine Substanz, die anorganisch oder organisch und synthetisch oder natürlich sein kann, mit der der Wirkstoff vermischt oder zubereitet wird, um sein Aufbringen auf die Pflanzen, den Samen, Boden und andere zu behandelnde Gegenstände oder seine Lagerung, den Transport oder die Handhabung zu erleichtern. Der Träger kann ein Feststoff oder eine Flüssigkeit sein.

Geeignete feste Träger können natürliche oder synthetische Tone und Silicate, z. B. natürliche Silicate wie Diatomeenerde, Magnesiumsilikate, z. B. Talke; Magnesiumaluminumsilikate, z. B. Attapulgite und Vermiculite; Aluminiumsilicate, z. B. Kaolinite, Montmorillonite und Glimmer; Calciumcarbonat, Calciumsulfat, synthetische hydratisierte Siliciumoxide und synthetische Calcium- oder Aluminiumsilikate; Elemente, wie z. B. Kohlenstoff und Schwefel; natürliche und synthetische Harze, wie z. B. Coumaronharz, Polyvinylchlorid und Styrolpolymere und -copolymer; feste Polychlorphenole; Bitumina, Wachse wie Bienenwachs, Paraffinwachs und chlorierte Mineralwachse; abbaubare organische Feststoffe, wie gemahlene Maiskleie und Walnusschalen und feste Düngermittel, wie z. B. Superphosphate, sein.

Geeignete flüssige Träger umfassen Lösungsmittel für die erfundungsgemäßen Verbindungen und Lösungsmittel, in denen der Wirkstoff unlöslich oder nur leicht löslich ist.

Beispiele für solche Lösungsmittel und flüssigen Träger sind allgemein Wasser, Alkohole, z. B. Isopropylalkohol, Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon und Cyclohexanon Äther, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol und Xylol, Erdölfractionen wie Kerosin, leichte Mineralöle, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Perchloryäthylen, Trichloräthan einschließlich der verflüssigter, normalerweise gasförmiger Verbindungen. Gemische von verschiedenen Flüssigkeiten sind ebenfalls häufig geeignet.

Wenn ein oberflächenaktives Mittel angewandt wird, kann es ein Emulgier-, Dispergier- oder Netzmittel sein. Es kann nichtionisch, ionisch oder ein Gemisch aus beiden sein. Oberflächenaktive Mittel, die üblicherweise zur Herstellung von Pesticiden angewandt werden, können auch hier angewandt werden. Beispiele für derartige oberflächenaktive Mittel sind die Natrium- oder Calciumsalze von Polyacrylsäuren und Ligninsulfonsäuren; die Kondensationsprodukte aus Fettsäuren oder aliphatischen Aminen oder Amiden mit mindestens 12 Kohlenstoffatomen im Molekül mit Äthylenoxid und/oder Propylenoxid; Fettsäureester von Glycerin, Sorbit, Saccharose oder Pentaerythrit; Fettsäuresalze mit niedrigem Molekulargewicht, Mono-, Di- und Trialkylamine; Kondensate dieser Substanzen mit Äthylenoxid und/oder Propylenoxid; Kondensationsprodukte aus Fettalkoholen oder Alkylphenolen, z. B. p-Octylphenol oder p-Octyl resol mit Äthylenoxid und/oder Propylenoxid, Sulfate oder Sulfo-

nate dieser Kondensationsprodukte; Alkali- oder Erdalkalischalte, vorzugsweise Natriumsalze von sulfonierte Rizinusöl und Natriumalkylarylsulfonate wie Natriumdodecylbenzolsulfonat und Polymere aus Äthylenoxid und Copolymeren aus Äthylenoxid und Propylenoxid.

Die erfundungsgemäßen Mittel können zubereitet werden als benetzbare Pulver, Stäubemittel, Granulate, Lösungen, emulgierbare Konzentrate, Emulsionen, Suspensionskonzentrate und Aerosole. Verkapselte Zubereitungen und Zubereitungen mit gesteuerter Abgabe des Wirkstoffes kommen ebenfalls in Frage, ebenso wie Köder. Benetzbare Pulver sind im allgemeinen so zusammengesetzt, dass sie 25, 50 oder 75 Gew.-% Wirkstoff und üblicherweise neben dem festen Träger 3 bis 10 Gew.-% Stabilisator(en) und/oder andere Zusätze wie Penetrantien oder Klebrigmacher enthalten. Stäubemittel sind im allgemeinen in Form von Staubkonzentraten zubereitet mit einer ähnlichen Zusammensetzung wie die benetzbaren Pulver, aber ohne Dispersionsmittel und werden auf dem Feld bzw. bei der Anwendung mit weiterem festen Träger zu einem Mittel verdünnt, das üblicherweise 0,5 bis 10 Gew.-% Wirkstoff enthält. Granulate können hergestellt werden durch Extrusion von Kunststoffen, Agglomeration oder Imprägnation. Im allgemeinen enthalten Granulate bzw. Körner 0,5 bis 25 Gew.-% Wirkstoffe und 0 bis 10 Gew.-% Zusätze wie Stabilisatoren, Modifikatoren zur langsamen Abgabe des Wirkstoffs und Bindemittel. Emulgierbare Konzentrate enthalten im allgemeinen neben dem Lösungsmittel und, wenn erforderlich, Colösungsmittel 10 bis 50% (Gew./Vol) Wirkstoff, 2 bis 20% (Gew./Vol) Emulgatoren und 0 bis 20% (Gew./Vol) geeignete Zusätze wie Stabilisatoren, Penetrantien oder Korrosionshemmer. Suspensionskonzentrate sind so zusammengesetzt, dass man ein stabiles, nicht absetzendes fliessfähiges Produkt erhält und enthalten üblicherweise 10 bis 75 Gew.-% Wirkstoff, 0 bis 5 Gew.-% Dispersionsmittel, 0,1 bis 10 Gew.-% Suspensionsmittel wie Schutzkolloide und thixotrope Mittel, 0 bis 10 Gew.-% entsprechende Zusätze wie Antischäummittel, Korrosionsinhibitoren, Stabilisatoren, Penetrantien und Klebrigmacher und als Träger Wasser oder eine organische Flüssigkeit, in der der Wirkstoff im wesentlichen unlöslich ist. Bestimmte organische Zusätze oder anorganische Salze können entweder gelöst werden, um zu einer Verhinderung der Sedimentation beizutragen, oder als Frostschutzmittel bei Wasser.

Wässrige Dispersionen und Emulsionen, z. B. Mittel, wie sie erhalten werden durch Verdünnen eines benetzbaren Pulvers oder eines emulgierbaren Konzentrats nach der Erfahrung mit Wasser, liegen ebenfalls im Rahmen der Erfahrung.

Die erfundungsgemäßen Mittel können auch andere Bestandteile, z. B. andere Verbindungen mit pesticiden, herbiciden und fungiciden Eigenschaften enthalten oder Attraktantien wie Pheromone, Nahrungsbestandteile und ähnliches zur Verwendung in Ködern und Zubereitungen für Fallen.

Besonders geeignete Mittel können erhalten werden unter Verwendung eines Gemisches aus zwei oder mehreren erfundungsgemäßen Verbindungen oder unter Verwendung von Synergisten wie sie bekannt sind für die allgemeine Gruppe von «Pyrethroid»-Verbindungen. Besonders  $\alpha$ -[2-(2-Butoxyäthoxy)-äthoxy]-4,5-methylendioxy-2-propyltoluol, auch bekannt als Piperonyl-butoxid, 1,2-Methylendioxy-4-[2-(octylsulfinyl)-propyl]-benzol, 4-(3,4-Methylen-dioxyphenyl)-5-methyl-1,3-dioxan-(Safroxan), N-(2-Äthylhexyl)-bicyclo-[2,2,1]-hept-5-en-2,3-dicarboximid, Octachlordi-propyläther, Isobornylthiocyanacetat und andere Synergisten wie sie für Allethrin und Pyrethrin verwendet werden. Geeignete Mittel können hergestellt werden mit anderen biologisch wirksamen chemischen Substanzen einschliesslich

anderen Cyclopropancarboxylaten, organischen Insektiziden vom Phosphat- und Carbamattyp.

Die erfundungsgemäßen Verbindungen werden in einer ausreichenden Menge aufgebracht, um eine wirksame Dosis auf die zu schützende Stelle aufzubringen. Diese Dosis hängt von vielen Faktoren ab, einschliesslich dem angewandten Träger, der Art und den Bedingungen des Aufbringens, ob das Mittel an der Stelle in Form eines Aerosols oder als Film oder in Form diskreter Teilchen vorliegt, der Dicke des Films oder der Grösse der Teilchen, der speziellen Insekten- oder Acariden-Art, die bekämpft werden soll und ähnliche. Entsprechende Überlegungen und Lösungen für diese Faktoren, um die erforderliche Dosis an Wirkstoff an der Stelle zu erhalten, liegen im Rahmen des allgemeinen fachmännischen Könnens. Im allgemeinen liegt die wirksame Dosis an erfundungsgemäsem Wirkstoff an der zu schützenden Stelle – d. h. die aufgebrachte Dosis – in der Grössenordnung von 0,01 bis 0,5%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels. Obwohl unter bestimmten Umständen die wirksame Konzentration so niedrig wie 0,001% oder so hoch wie 2% liegen kann.

Die Erfahrung wird durch die folgenden Beispiele erläutert, wobei die Beispiele 26 bis 31 die Herstellung typischer erfundungsgemäßer Verbindungen und die Beispiele 1 bis 25 die Herstellung von Zwischenprodukten beschreiben. Die Identität der Produkte sowie der Zwischenprodukte wurde bestätigt durch Elementaranalyse, Infrarot und kernmagnetische Resonanz-Spektren (NMR-Spektren), soweit erforderlich.

**Beispiel 1**  
 $(1R, \text{cis})\text{-}1\text{-(2,2-Dimethoxyäthyl)\text{-}2,2-dimethyl-3-(2-oxopropyl)cyclopropan}$   
 Durch 81,6 g (+)-3-Caren in 140 ml Methanol wurde bei -70 °C mit einer Geschwindigkeit von 3 l/min ungefähr 6 h Ozon geleitet, bis das Auftreten einer blauen Farbe einen Überschuss an Ozon in dem Reaktionsgemisch anzeigen. Das Reaktionsgemisch wurde zur Entfernung von überschüssigem Ozon mit Luft gespült und 60 ml Methylsulfid zugegeben. Das entstehende Gemisch wurde gerührt und langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Zu diesem Zeitpunkt fiel der Test mit Jod-Stärke-Papier negativ aus. Das Methanol wurde abdestilliert und das Produkt mit 11 Äther verdünnt, 3mal mit 300 ml Wasser gewaschen und anschliessend mit 300 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung. Die entstehende Ätherphase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft. Man erhielt 12,5 des Produktes als Öl, Kp 98 bis 100 °C bei 1 mm.

**Beispiel 2**  
 $(1R, \text{cis})\text{-}3\text{-(Äthoxymethyl)\text{-}2,2-dimethyl-1-(2,2-dimethoxyäthyl)cyclopropan}$   
 Zu einem Gemisch von Natriumhydrid aus 5,8 g einer 50%igen Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl mit Pentan gewaschen, und 200 ml trockenem Dismethylformamid wurden bei Raumtemperatur 22,6 g [(1R, cis)-2,2-Dimethyl-3-(2,2-dimethoxyäthyl)-cyclopropyl]-methanol zugeropft. Es trat eine leichte Gasentwicklung ein. Anschliessend wurden 37,4 g Äthyljodid bei 10 bis 25 °C innerhalb von 0,5 h zugetropft, wobei eine heftige Gasentwicklung beobachtet wurde. Nach ungefähr 18 h langem Rühren bei Raumtemperatur wurden weitere 6 g Natriumhydrid in 100 ml Dimethylformamid zugegeben und das Reaktionsgemisch 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zersetzung von überschüssigem Natriumhydrid mit Äthanol wurde das Gemisch mit Wasser gelöscht. Die wässrige Lösung wurde mit Äther extrahiert und die Ätherphase mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und einge-

dampft. Man erhielt 30 g eines Öls. Dieses Öl wurde destilliert, wobei man 20,3 g des gewünschten Produktes erhielt, Kp. 69 bis 70 °C bei 0,2 mm.

### Beispiele 3 bis 5

Nach ähnlichen Verfahren wie Beispiel 2 wurden die folgenden Cyclopropanlderivate hergestellt: 3-Methoxy-methyl-2,2-dimethyl-1-(2,2-dimethoxyäthyl)-cyclopropan, Kp. 60 °C bei 0,3 mm Hg; 3-Propoxymethyl-(2,2-dimethoxyäthyl)-cyclopropan, Kp. 75 bis 77 °C bei 0,2 mm Hg; und 3-Benzyl-oxymethyl-1-(2,2-dimethoxyäthyl)-cyclopropan, Kp. 125 bis 130 °C bei 0,2 mm Hg.

### Beispiel 6

#### (1R, cis)-2,2-Dimethyl-3-(äthoxymethyl)-cyclopropan-acetaldehyd

Eine Lösung von 30 g des Acetals nach Beispiel 2 in 500 ml eines 2 : 1-Gemisches aus Essigsäure und Wasser wurde ungefähr 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in 1 l Wasser gegossen, das wässrige Gemisch mit Methylenchlorid extrahiert, die Methylenphase mit Wasser und dann mit gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen und schliesslich mit gesättigter Natriumchloridlösung. Die Methylenchloridphase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Man erhielt 28 g eines Öls, das destilliert wurde zu 21,6 g Produkt, Kp. 64 bis 66 °C bei 0,5 mm und  $[\alpha]_D^{25} + 25,6^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ); c = 0,02 g/ml.

### Beispiele 7 bis 9

Nach ähnlichen Verfahren wie Beispiel 6 wurden die folgenden Cyclopropanlderivate hergestellt: 2,2-Dimethyl-3-(methoxymethyl)-cyclopropanacetaldehyd, Kp. 55 bis 57 °C bei 0,3 mm Hg; 2,2-Dimethyl-3-(propoxymethyl)-cyclopropanacetaldehyd, Kp. 75 bis 78 °C bei 1 mm Hg und 2,2-Dimethyl-3-(benzyloxymethyl)-cyclopropanacetaldehyd, Kp. 115 bis 124 °C bei 0,15 bis 0,25 mm Hg.

### Beispiel 10

#### ((1R, cis)-2,2-Dimethyl-3-(äthoxymethyl)-cyclopropyl))-vinyl-acetat

Eine Lösung von 20,5 g des Aldehyds nach Beispiel 6, 60 ml Essigsäureanhydrid und 12,8 g Triäthylamin wurde 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther verdünnt, mit Eiswasser, eiskalter 1n Salzsäure, eiskalter Natriumbicarbonat-Lösung und schliesslich mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die Ätherphase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Man erhielt 52 g eines Öls. Nach Entfernung des Essigsäureanhydrids bei 40 °C und 10 mm Hg wurde das Öl destilliert. Man erhielt 15,2 g Produkt, Kp. 78 bis 80 °C bei 0,3 mm Hg und  $[\alpha]_D^{25} - 36,2^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ); c = 0,02 g/ml.

### Beispiele 11 bis 13

Nach ähnlichen Verfahren wie in Beispiel 10 wurden die folgenden Cyclopropanlderivate hergestellt: 2,2-Di-methyl-3-(methoxymethyl)-cyclopropylvinyl-acetat, Kp. 5 °C bei 0,5 mm Hg; 2,2-Dimethyl-3-(propoxymethyl)-cyclopropyl-vinyl-acetat, Kp. 85 bis 88 °C bei 0,2 mm Hg und 2,2-Dimethyl-3-(benzyloxymethyl)-cyclopropyl-vinyl-acetat, Kp. 121 bis 127 °C bei 0,03 mm Hg.

### Beispiel 14

#### (1R, cis)-2,2-Dimethyl-3-(äthoxymethyl)-cyclopropan-carboxaldehyd

Durch eine Lösung von 14,5 g des Acetats nach Beispiel 10 in 120 ml Methylenchlorid wurde unter Röhren bei -70 °C mit einer Geschwindigkeit von 1 l/min 2 h Ozon geleitet bis das Auftreten einer blauen Färbung das Vorhan-

densein eines Ozonüberschusses anzeigen. Das Reaktionsgemisch wurde mit Luft gespült, um überschüssiges Ozon zu entfernen und das Methylenchlorid unterhalb von 20 °C abgedampft. Das entstehende Produkt wurde mit 200 ml

5 Äther, enthaltend 50 ml Eisessig verdünnt. Die Lösung wurde bei 15 bis 25 °C mit 25 g Zinkstaub behandelt, der in einzelnen Anteilen innerhalb 1 h zugegeben wurde. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei 25 °C gerührt, zur Entfernung von Salzen filtriert und die Feststoffe mit Äther ausgewaschen. Die vereinigten Ätherfiltrate wurden mit Wasser, gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung und schliesslich mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Man erhielt 11 g eines Öls, das destilliert wurde. Dabei erhielt man 8,4 g Produkt, Kp. 63 bis 66 °C bei 1,5 mm Hg und  $[\alpha]_D^{25} - 46,7^\circ$  ( $\text{CCHCl}_3$ ); c = 0,02 g/ml.

### Beispiele 15 bis 17

Nach ähnlichen Verfahren wie in Beispiel 14 wurden die folgenden Cyclopropanverbindungen hergestellt: 2,2-Dimethyl-3-(methoxymethyl)-cyclopropancarboxaldehyd, Kp. 55 bis 85 °C bei 1,5 mm Hg; 2,2-Dimethyl-3-(propoxymethyl)-cyclopropancarboxaldehyd, Kp. 65 bis 67 °C bei 0,5 mm Hg und 2,2-Dimethyl-3-(benzyloxymethyl)-cyclopropancarboxaldehyd, Kp. 120 bis 123 °C bei 0,3 mm Hg.

### Beispiel 18

#### (1R, cis)-2,2-Dimethyl-3-(2,2-äthoxymethyl)-cyclopropancarbonsäure

30 Zu einer Lösung, enthaltend 7,7 g des Aldehyds nach Beispiel 14 in 100 ml Aceton und 20 ml Wasser, wurden unter Röhren in einzelnen Anteilen innerhalb 0,5 h 6 g Kaliumpermanganat zugegeben, wobei die Temperatur bei 5 bis 10 °C gehalten wurde. Das entstehende Reaktionsgemisch konnte sich 4 h unter Röhren auf Zimmertemperatur aufwärmen. Das Gemisch wurde filtriert und das Filtrat mit 10%iger Natriumbisulfit-Lösung entfärbt und nach Filtration durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 4 eingestellt. Die Lösung wurde mit Methylenchlorid extrahiert und der Auszug mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abgedampft, wobei man 6,4 g einer dicken ölichen Flüssigkeit erhielt. Beim Auskristallisieren aus Hexan erhielt man 4,9 g Produkt als farblosen Feststoff, Fp. 40 bis 40,5 °C.

### Beispiele 19 bis 21

Nach Verfahren entsprechend Beispiel 18 wurden die folgenden (1R, cis)-2,2-Dimethyl-3-(hydrocarbyloxymethyl)-cyclopropancarbonsäuren hergestellt: 2,2-Dimethyl-3-(methoxymethyl)-cyclopropancarbonsäure, Fp. 42 bis 43 °C; 50 2,2-Dimethyl-3-(propoxymethyl)-cyclopropancarbonsäure, Kp. 100 °C bei 0,05 mm Hg und 2,2-Dimethyl-3-(benzyloxymethyl)-cyclopropancarbonsäure, Kp. 110 bis 120 °C bei 0,05 mm Hg.

### Beispiel 22

#### ((1R, cis)-(2,2-Dimethyl-3-(2-oxoäthyl)-cyclopropyl))-methylacetat

112 g (1R, cis)-(2-(2,2-Dimethoxyäthyl)-3,3-dimethylcyclopropyl)-methyl-acetat wurden mit 1670 ml einer 2 : 1-Lösung von Essigsäure und Wasser 15 h bei Raumtemperatur behandelt. Das Reaktionsgemisch wurde in 2 l Wasser gegossen und 2 mal mit 1 l Methylenchlorid extrahiert. Die Methylenchloridphase wurde mit 2 l Wasser und dann mit 500 ml gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen. 65 Die entstehende Methylenchloridphase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt 85 g des Produktes als Öl, Kp. 75 bis 77 °C bei 0,4 mm.

Das Ausgangsmaterial dieses Beispiels wurde folgendermassen hergestellt: zu einer Lösung des Produktes nach Beispiel 1 in 1 l Methylenechlorid wurden unter Rühren bei 20 °C 140 g 70%ige m-Chlorbenzoësäure innerhalb von 2 h bei 20 bis 30 °C zugegeben. Das Gemisch wurde weitere 18 h bei Raumtemperatur gerührt, anschliessend überschüssige Peroxysäure mit 10% Natriumsulfit-Lösung zerstört. Die festen Produkte wurden filtriert und mit Methylenchlorid gewaschen. Die Methylenchloridphase wurde 2 mal mit 30 ml gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung und dann mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die Methylenchloridphase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abgedampft. Man erhielt 125 g eines Öls, enthaltend kleine Mengen Feststoff. Dieses Produkt wurde mit Pentan verdünnt und in Eiswasser gekühlt. Der entstehende Feststoff wurde abfiltriert, von der verbleibenden Lösung das Lösungsmittel unter Vakuum abgedampft. Man erhielt 112,3 g Produkt als Öl, Kp. 98 bis 100 °C bei 1 mm.

### Beispiel 23

((1R, cis)-2-(3-Acetoxyethyl)-2,2-dimethylcyclopropyl)-vinyl-acetat

85 g des Produktes nach Beispiel 22 wurden unter Rühren mit 99 g Triäthylamin und 230 ml Essigsäureanhydrid ungefähr 18 h bei Raumtemperatur behandelt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther verdünnt. Die entstehende Lösung wurde mit Eiswasser, dann mit eiskalter Natriumbicarbonat-Lösung und schliesslich mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die Ätherphase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Man erhielt 350 g eines Öls, das zur Entfernung von Essigsäureanhydrid bei 40 °C und 10 mm Hg destilliert wurde. Der entstehende Rückstand wurde destilliert, wobei man 80 g Produkt erhielt; Kp. 93 bis 96 °C bei 0,1 mm Hg.

### Beispiel 24

(1R, cis)-3-(Acetoxyethyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxaldehyd

Durch 25 g des Produktes nach Beispiel 23 in 150 ml Methylenchlorid wurde mit einer Geschwindigkeit von 3 l/min Ozon durchgeleitet, bis das Auftreten einer blauen Farbe einen Ozonüberschuss anzeigen. Die Ozonbehandlung wurde mit einer Geschwindigkeit von 1 l/min weitere 40 min fortgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Luft gespült, um überschüssiges Ozon zu entfernen und unterhalb 25 °C zu einem blassgelben klaren Öl eingedampft. Dieses Öl wurde in 250 ml Essigsäure gelöst und 40 g Zinkstaub in einzelnen Anteilen innerhalb von 2 h bei 10 bis 20 °C zugegeben. Das entstehende Gemisch wurde weitere 2 h gerührt und dann durch Celit filtriert. Das Filtrat wurde mit Wasser und dann mit gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung und schliesslich mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die entstehende Lösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Man erhielt 16,1 g Produkt als farbloses Öl, Kp. 58 bis 60 °C bei 0,1 mm.

### Beispiel 25

(1R, cis)-2,2-Dimethyl-3-(acetoxyethyl)-cyclopropan-carbonsäure

Zu einer Lösung von 21,0 g des Produktes nach Beispiel 24 in 250 ml Aceton und 50 ml Wasser wurden bei 5 °C

14,8 g Kaliumpermanganat innerhalb von 40 min bei 5 bis 10 °C in einzelnen Anteilen zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dann 6 h unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Das Gemisch wurde filtriert und das Filtrat mit 10% Natriumbisulfit-Lösung behandelt, um überschüssiges Permanganat zu zerstören und nach dem Filtrieren zur Entfernung von Aceton eingedampft und auf einen pH-Wert von 4 mit konzentrierter Salzsäure gebracht. Die entstehende Lösung wurde 3 mal mit 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten Methylenchloridauszüge wurden mit Wasser und anschliessend mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Man erhielt 19 g eines dicken Öls, das beim Kühlen über Nacht kristallisiert. Dieses Produkt wurde mit kaltem Pentan verrieben und filtriert. Man erhielt 13,7 g Produkt als Feststoff, Fp. 78 bis 79 °C.

### Beispiel 26

$\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R, cis)-2,2-dimethyl-3-(acetoxyethyl)-cyclopropancarboxylat

Ein Gemisch von 1,1 g Produkt nach Beispiel 25, 0,6 g Triäthylamin, 1,7 g  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzylbromid in 10 ml Äthylacetat wurde 1,5 h unter Rückfluss erhitzt, wobei ein weißer Niederschlag entstand. Das Reaktionsgemisch wurde gekühlt, mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das entstehende Gemisch wurde über Silicagel chromatographiert, unter Verwendung eines 5 : 1-Gemisches aus Pentan und Äther als Eluens. Man erhielt 1,3 g Produkt als viskoses blassgelbes Öl,  $[\alpha]_D^{25} +4,2^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ );  $c=0,024 \text{ g/ml}$ .

### Beispiel 27

$\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R, cis)-2,2-dimethyl-3-(äthoxymethyl)-cyclopropancarboxylat

Ein Gemisch von 1,7 g 2,2-Dimethyl-3-äthoxymethylcyclopropancarbonsäure (Beispiel 18), 2,9 g  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzylbromid und 1 g Triäthylamin in 25 ml Äthylacetat wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt.

Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen, anschliessend mit Äther verdünnt, mit Wasser und anschliessend mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die Ätherphase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Man erhielt 3,6 g eines dicken Öls. Dieses Öl wurde über Silicagel chromatographiert, wobei ein 5 : 1-Gemisch von Pentan und Äther als Eluens verwendet wurde. Man erhielt 2,8 g des gewünschten Produktes als dickes gelbes Öl,  $[\alpha]_D^{25} +23,8^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ );  $c=0,02 \text{ g/ml}$ .

### Beispiele 28 bis 31

Nach ähnlichen Verfahren wie in Beispiel 27 angegeben, wurden die folgenden Cyclopropancarboxylate hergestellt:  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R, cis)-2,2-dimethyl-3-(methoxymethyl)-cyclopropancarboxylat, 3-Phenoxybenzyl-(1R, cis)-2,2-dimethyl-3-(äthoxymethyl)-cyclopropancarboxylat,  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R, cis)-2,2-dimethyl-3-(propoxymethyl)-cyclopropancarboxylat und  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R, cis)-2,2-dimethyl-3-(benzyloxymethyl)-cyclopropancarboxylat.