



Ausschlusspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

213 209

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) C 07 C 121/75

C 07 C 69/743

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 07 C/ 2547 147  
(31) 80-08491;80-20478

(22) 14.04.81  
(32) 16.04.80;24.09.80

(44) 05.09.84  
(33) FR;FR

(71) siehe (73)  
(72) MARTEL, JACQUES; TESSIER, JEAN; TECHÉ, ANDRÉ; FR;  
(73) ROUSSEL UCLAF, ROMAINVILLE, FR

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG NEUER DERIVATE DER ZYKLOPROPANKARBOXYLSÄURE

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer Derivate der Zyklopropankarboxylsäure zur Bekämpfung von Insekten und Milben, beispielsweise in der Landwirtschaft und auf dem Hygiene- und veterinärmedizinischen Sektor. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Verbindungen mit verbesserter insektizider, beispielsweise akarizider, nematozider und pestizider Wirksamkeit bei guter Warmblüterverträglichkeit. Erfindungsgemäß werden Verbindungen der Formel I in all ihren möglichen stereoisomeren Formen sowie von Gemischen dieser Stereoisomere hergestellt, in der A ein Sauerstoffatom, eine Methylengruppe oder eine Carbonylgruppe darstellt und R ein lineares, verzweigtes oder zyklisches, gesättigtes oder ungesättigtes Alkylradikal darstellt, in der die Doppelbindung die Geometrie Z hat. Formel

Berlin, den 30.8.1983

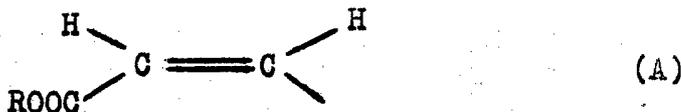
62 758/11

(Ausscheidung aus 58 961/11)

## Verfahren zur Herstellung neuer Derivate der Zyklopropankarboxylsäure

### Anwendungsgebiet der Erfindung

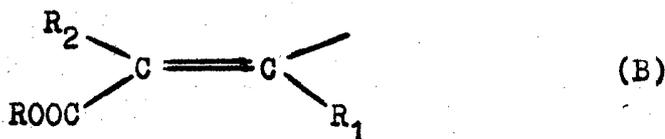
Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer Derivate der Zyklopropankarboxylsäure. Die Verbindung betrifft vor allem ein Verfahren zur Herstellung der Derivate der Zyklopropankarboxylsäure, die in 3-Stellung eine ungesättigte Seitenkette mit der Geometrie Z und der Struktur A tragen:



Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen werden angewandt in der Landwirtschaft, auf dem Hygiene- und veterinärmedizinischen Sektor für die Bekämpfung von Pflanzenparasiten, Hausparasiten und Parasiten warmblütiger Tiere.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Derivate der Zyklopropankarboxylsäure sind bekannt, die in 3-Stellung eine Seitenkette mit der Struktur B tragen:



die jedoch vor allem die Geometrie E aufweisen. Genannt seien beispielsweise die Derivate der Pyrethrinsäure ( $R = CH_3$ ,  $R_1 = H$ ,  $R_2 = CH_3$ ). Es wurden auch einige Derivate mit  $R_1 = R_2 = H$  beschrieben: siehe FR-PS 2 185 612 sowie J. Chem. Soc. Perkin I, S. 2470, 1974 und Pest. Sci. 7, S. 499, 1976. Allerdings weist die Geometrie der Seitenkette dieser Verbindungen vorherrschend E-Form auf. So wurde mit dem Syntheseverfahren zur Darstellung dieser Derivate fast ausschließlich die Geometrie E erhalten (siehe Agr. Biol. Chem. 34, S. 1119, 1970). Bei diesen Verbindungen, deren Seitenketten im wesentlichen die Geometrie E aufwies, konnten keine interessanten Eigenschaften herausgestellt werden.

#### Ziel der Erfindung

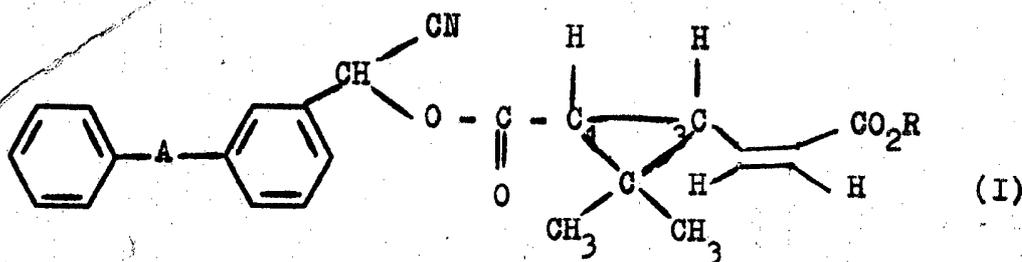
Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von neuen insektizid, beispielsweise pestizid, akarizid und nematizid wirksamen Verbindungen, die bei guter Pflanzen- und Warmblüterverträglichkeit und breitem Wirkungsspektrum für die Bekämpfung von Pflanzenparasiten, Hausparasiten und Parasiten warmblütiger Tiere eingesetzt werden können.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Derivate der Zyklopropankarboxylsäure mit den gewünschten Eigenschaften und Verfahren zu ihrer Herstellung aufzufinden.

Nun wurde festgestellt, daß bestimmte Produkte, deren ungesättigte Seitenkette zwar die Struktur A, jedoch die Geometrie Z aufweist, unerwartete pestizide Eigenschaften und insbesondere außergewöhnliche insektizide Eigenschaften haben.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen mit der Formel (I) in all ihren möglichen stereoisomeren Formen sowie von Gemischen dieser Stereoisomeren



in der A ein Sauerstoffatom, eine Methylengruppe oder eine Carbonylgruppe darstellt und R ein lineares, verzweigtes oder zyklisches, gesättigtes oder ungesättigtes Alkylradikal mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellt, in der die Doppelbindung der Seitenkette in 3-Stellung die Geometrie Z aufweist.

Die Formel (I) enthält 3 Asymmetriezentren, nämlich die Kohlenstoffe 1 und 3 des Cyclopropans und den Kohlenstoff mit der Nitrilfunktion. Die Formel I enthält also 8 Stereoisomere. In der Formel I stellt R ein Alkylradikal dar, welches von einem primären, sekundären oder tertiären Alkohol abgeleitet ist. Wenn R ein zyklisches Alkylradikal darstellt, handelt es sich vorzugsweise um ein Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl- oder Cyclohexylradikal, um ein lineares oder verzweigtes Alkylradikal, welches eines dieser Radikale trägt, oder um ein Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl- oder Cyclohexylradikal, welches durch ein oder mehrere Alkylradikale substituiert ist, und dessen Bindung mit der Gruppe -COO- auf einem seiner Eckpunkte liegt, z. B. das 1-Methylcyclobutyl-, 1-Methylcyclopentyl-, 1-Methylcyclohexyl- oder 2,2,3,3-Tetramethylcyclopropylradikal.

30.8.1983

62 758/11

Wenn R ein ungesättigtes Alkylradikal darstellt, handelt es sich um ein Ethylenradikal, wie z. B. das Vinyl-, Allyl- oder 1,1-Dimethylallylradikal, oder um ein Azetylenradikal, wie z. B. das Ethynyl- oder Propynylradikal.

Wenn R ein gesättigtes, lineares oder verzweigtes Alkylradikal darstellt, handelt es sich vorzugsweise um ein Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, sec. Butyl-, tert. Butyl-, n-Pentyl, tert. Pentyl-, Neopentyl- oder n-Hexylradikal. Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I), bei denen A ein Sauerstoffatom darstellt.

Die Erfindung betrifft vor allem ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen mit der Formel (I), bei denen der Zyklopropansäurekuppler 1R-cis- oder 1R-trans-Struktur aufweist, und insbesondere der Verbindungen mit der Formel (I), bei denen der Zyklopropansäurekuppler 1R-cis-Struktur aufweist.

Die Erfindung betrifft vor allem ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen mit der Formel (I), bei denen der Alkoholkuppler des Esters in 1-Stellung des Zyklopropans der Rest des (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzylalkohols ist.

Von den erfindungsgemäß erhaltenen, bevorzugten Verbindungen lassen sich insbesondere nennen: die Verbindungen mit der Formel (I), bei denen R ein Methylradikal darstellt, sowie die, bei denen R ein Ethyl-, Propyl-, Isopropyl- oder tert. Butylradikal darstellt.

Von diesen letzteren sind vor allem zu nennen:

- (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(methoxykarbonyl)-ethenyl/  
zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl
- (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(ethoxykarbonyl)-ethenyl/  
zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl
- (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(isopropyloxykarbonyl)-  
ethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxy-  
benzyl
- (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(zyklopropylmethoxykar-  
bonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-  
phenoxybenzyl
- (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(zyklopropyloxykarbonyl)-  
ethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxy-  
benzyl
- (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(terbutoxykarbonyl)-  
ethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxy-  
benzyl.

Die Verbindungen der Formel (I) weisen interessante Eigen-  
schaften auf, die ihre Verwendung bei der Schädlingsbekämp-  
fung gestatten; dabei handelt es sich beispielsweise um  
die Bekämpfung von Pflanzenschädlingen, Hausschädlingen und  
Schädlingen warmblütiger Tiere. So können die Produkte der  
Erfindung eingesetzt werden, um Insekten-, Wurm- und Milben-  
schädlinge von Pflanzen und Tieren zu bekämpfen.

Die neuen Verbindungen mit der Formel (I) können zur Be-  
kämpfung von Pflanzenschädlingen, Hausschädlingen und  
Schädlingen warmblütiger Tiere verwendet werden. Die Pro-  
dukte der Formel (I) können also eingesetzt werden, um die  
Insekten in der Landwirtschaft zu bekämpfen, beispielsweise  
die Blattläuse, die Larven von Schmetterlingen und Käfern.  
Die verwendete Dosis beträgt 10 g bis 300 g Wirkstoff pro

Hektar.

Die Produkte der Formel (I) weisen ausgezeichnete Eigenschaften auf, die ihre Verwendung bei der Bekämpfung von Insekten gestatten. Sie weisen vor allem eine gute letale Wirksamkeit und eine ausgezeichnete Vernichtungsfähigkeit auf. Die Produkte der Formel (I) sind weiterhin lichtstabil und für die Säugetiere ungiftig. Auf Grund dieser Eigenschaften entsprechen die Produkte der Formel (I) vollkommen den Anforderungen der modernen agrochemischen Industrie. Sie ermöglichen es, die Ernten zu schützen, wobei die Umwelt nicht beeinträchtigt wird. Das Produkt von Beispiel 1 ist besonders bemerkenswert.

Die Produkte der Formel (I) können auch verwendet werden, um die Insekten im häuslichen Bereich zu bekämpfen, vor allem Fliegen, Mücken und Schaben. Die Produkte der Formel (I) können auch eingesetzt werden, um Milben- und Wurm-schädlinge von Pflanzen zu bekämpfen.

Im nachfolgenden experimentellen Teil wird die Wirksamkeit des Produktes von Beispiel 6 zur Bekämpfung von *Tetranychus Urticae* deutlich herausgestellt.

Die Verbindungen der Formel (I) können auch verwendet werden, um die Milbenschädlinge der Tiere zu bekämpfen, beispielsweise die Zecken und insbesondere die Zecken der Art *Boophilus*, der Art *Hyalomma*, der Art *Amblyomma* und die der Art *Rhipicephalus* oder alle möglichen Arten von Räude- milben, insbesondere *Sarcoptes*, *Psoroptes* und *Chorioptes*.

Die Verbindungen der Formel (I) können also verwendet werden, um Zusammensetzungen zur Bekämpfung von Schädlingen warmblütiger Tiere, Hausschädlingen und Pflanzenschädlingen

herzustellen, die als Wirkstoff mindestens eine der Verbindungen der Formel (I) enthalten.

Die Verbindungen der Formel (I) können vor allem verwendet werden, um insektizide Zusammensetzungen herzustellen, und zwar insbesondere diejenigen, die als Wirkstoff enthalten:

- (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(methoxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl
- (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(ethoxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl
- (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(isopropyloxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl
- (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(zyklopropylmethoxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl
- (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(zyklopropyloxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl
- (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(terbutoxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden mit den üblichen Verfahren der agrochemischen Industrie, der Veterinärindustrie oder der tierischen Nahrungsmittelindustrie hergestellt.

Bei den Zusammensetzungen, die für den Einsatz in der Agro-

chemie oder im häuslichen Bereich bestimmt sind, können dem oder den Wirkstoffen eventuell ein oder mehrere andere pestizide Mittel beigemischt werden. Diese Zusammensetzungen können hergestellt werden in Form von Pulvern, Granulaten, Emulsionen, Lösungen, Lösungen für Aerosole, brennbaren Streifen, Ködern oder anderen Präparaten, die herkömmlicherweise für die Verwendung dieser Art von Verbindungen eingesetzt werden.

Neben dem Wirkstoff enthalten diese Zusammensetzungen im allgemeinen eine Trägersubstanz und/oder ein nichtionisches oberflächenaktives Mittel, welches u. a. eine gleichmäßige Dispersion der Bestandteile des Gemisches gewährleistet. Die verwendete Trägersubstanz kann eine Flüssigkeit sein, wie Wasser, Alkohol, Kohlenwasserstoffe oder andere organische Lösungsmittel, ein Mineralöl, tierisches oder pflanzliches Öl, ein Puder wie Talkum, Ton, Silikate, Kieselgur oder ein brennbarer Feststoff.

Die insektiziden Zusammensetzungen enthalten vorzugsweise 0,005 bis 10 Gew.-% Wirkstoff.

Nach einem vorteilhaften Verfahren werden die Zusammensetzungen für den Einsatz im häuslichen Bereich in Form von Ausräucherungsmitteln verwendet.

Bei den Zusammensetzungen kann also der nicht wirksame Teil aus einer brennbaren Insektizidschlange (oder -spirale) bestehen, oder auch aus einem unbrennbaren Fasersubstrat. In diesem letztgenannten Fall wird das nach Beigabe des Wirkstoffes erhaltene Ausräucherungsmittel auf ein Heizgerät, wie beispielsweise eine elektrische Moskitovernichtungseinrichtung, gegeben. Falls man eine Insektizidschlange verwendet, kann der inerte Träger beispielsweise Pyrethrummark,

Tabupulver (oder Pulver aus den Blättern des *Machilus Thumbergii*), Pulver aus Pyrethrumstiel, Pulver aus Zedernblatt, Holzpulver (z. B. Kiefern-sägemehl), Stärke und Pulver aus Kokosnußschalen sein.

Die Wirkstoffdosis kann z. B. zwischen 0,03 und 1 Gew.-% liegen.

Falls ein unbrennbarer Faserträgerstoff verwendet wird, kann die Dosis des Wirkstoffes beispielsweise zwischen 0,03 und 95 Gew.-% liegen.

Die Zusammensetzungen für den Hausgebrauch können auch erhalten werden, indem ein versprühbares Öl auf Wirkstoffbasis hergestellt wird, mit dem der Docht einer Lampe getränkt wird, dann wird es verbrannt. Die Konzentration des dem Öl beigemischten Wirkstoffes liegt vorzugsweise zwischen 0,03 und 95 Gew.-%.

Den insektiziden Zusammensetzungen, wie z. B. die akariziden und nematiziden Zusammensetzungen, können eventuell ein oder mehrere andere pestizide Mittel hinzugesetzt werden. Die akariziden und nematiziden Zusammensetzungen können vor allem in Form von Puder, Granulaten, Suspensionen, Emulsionen, Lösungen hergestellt werden.

Bei der akariziden Verwendung werden vorzugsweise verdünnbare Pulver für die Blattbesprühung mit 1 bis 80 % oder Flüssigkeiten für die Blattbesprühung mit 1 bis 500 g/l Wirkstoff eingesetzt. Es können auch Pulver für das Bestäuben der Blätter mit 0,05 bis 3 % Wirkstoff verwendet werden.

Bei der nematiziden Verwendung werden vorzugsweise Flüssigkeiten für die Behandlung des Bodens mit 300 bis 500 g/l Wirkstoff eingesetzt.

Die Zusammensetzungen werden vorzugsweise mit einer Dosis von 1 bis 100 g Wirkstoff pro Hektar verwendet. Um die biologische Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Produkte zu steigern, können ihnen herkömmliche Synergismen, die in ähnlichen Fällen Verwendung finden, beigelegt werden, wie z. B. 1-(2,5,8-Trioxadodezyl)-2-propyl-4,5-methylenedioxybenzol (oder Piperonylbutoxyd) oder N-(2-Ethylheptyl)-bicyklo[2,2-1/-5-hepten-2,3-dikarboximid, oder Piperonylbis-2-(2'-n-butoxy-ethoxy)ethylazetal (oder Tropital).

Für die Bekämpfung von Milbenparasiten bei Tieren werden die erfindungsgemäßen Produkte sehr oft den Nahrungsmitteln beigemischt, und zwar zusammen mit einer der Tiernahrung angepassten Nährmischung. Die Nährmischung ist je nach Tierart unterschiedlich. Sie kann enthalten: Getreide, Zucker und Körner, Soja-, Erdnuß- und Sonnenblumenölkuchen, tierische Mehle, z. B. Fischmehl, synthetische Aminosäuren, Mineralsalze, Vitamine und Oxydationshemmer.

Die Verbindungen der Formel können also verwendet werden, um Zusammensetzungen für die Tiernahrung herzustellen.

Die Verbindungen der Formel (I) weisen eine ausgezeichnete allgemeine Toleranz auf und können bei warmblütigen Tieren eingesetzt werden, um vor allem die durch Zecken und Räudemilben hervorgerufenen Krankheiten zu bekämpfen, sowie zur vorbeugenden und heilenden Behandlung von Läusen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) können

äußerlich verabreicht werden, und zwar durch Verdampfung, durch Bäder oder durch Bestreichen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) können ebenfalls durch Bestreichen des Rückgrates der Tiere nach der sogenannten Methode "pour on" verabreicht werden. Sie können auch über den Verdauungskanal oder parenteral verabreicht werden.

Die Verbindungen der Formel (I) können also verwendet werden, um pharmazeutische Zusammensetzungen, die als Wirkstoff mindestens eine der genannten Verbindungen enthalten, herzustellen.

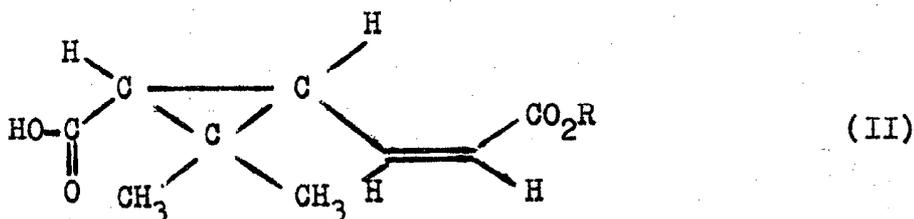
Die erfindungsgemäßen Produkte können auch als Biozide oder Wachstumsregler eingesetzt werden.

Die Erfindung betrifft ebenfalls die Zusammensetzungen mit insektizider, akarizider oder nematizider Wirksamkeit, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Wirkstoff einerseits mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthalten und andererseits mindestens einen der Pyrethrinoid-ester, gewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von den Estern von Allethrolonen, von 3,4,5,6-Tetrahydrophthalimid-methylalkohol, von 5-Benzyl-3-furylmethylalkohol, von 3-Phenoxybenzylalkohol und von  $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzylalkoholen der Chrysanthemsäuren, den Estern von 5-Benzyl-3-furylmethylalkohol der 2,2-Dimethyl-3-(2-oxo-3-tetrahydrothiophenylidenmethyl)-zyklopropan-1-karboxylsäuren, den Estern von 3-Phenoxybenzylalkohol und von  $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzylalkoholen der 2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-zyklopropan-1-karboxylsäuren, den Estern von  $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzylalkoholen der 2,2-Dimethyl-3-(2,2-dibromvinyl)-zyklopropan-1-karboxylsäuren, den Estern von 3-Phenoxy-

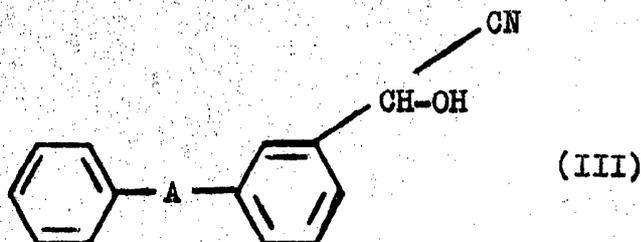
benzylalkohol der 2-Parachlorphenyl-2-isopropylelessigsäuren, den Estern von Allethrolonen, von 3,4,5,6-Tetrahydrophthalimidmethylalkohol, von 5-Benzyl-3-furylmethylalkohol, von 3-Phenoxybenzylalkohol und von  $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzylalkoholen der 2,2-Dimethyl-3-(1,2,2,2-tetrahaloethyl)-zyklopropan-1-karboxylsäuren, in denen "halo" ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom darstellt, wobei natürlich die Verbindungen I in all ihren möglichen stereoisomeren Formen auftreten können, ebenso die Säure- und Alkoholkuppler der oben genannten Cyrethrinoidester.

Die Zusammensetzungen sind vor allem deshalb von Interesse, weil auf Grund ihrer polyvalenten Wirkung ein größerer Bereich von Schädlingen bekämpft werden kann, und weil sie in bestimmten Fällen einen hohen Synergieeffekt aufweisen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I), welches Gegenstand der Erfindung ist, wird dadurch gekennzeichnet, daß eine Säure mit der Formel



in der die Doppelbindung mit der Geometrie Z und R dieselbe Bedeutung wie oben hat, oder ein funktionelles Derivat dieser Säure einem Alkohol der Formel



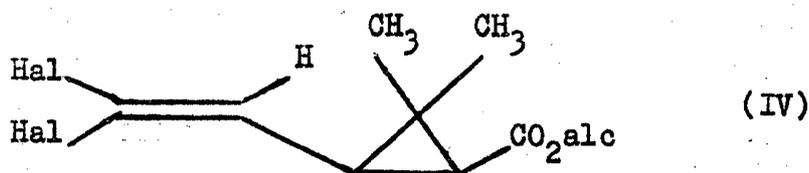
in der A dieselbe Bedeutung wie oben hat, ausgesetzt werden. Die Erfindung betrifft vor allem ein Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die eingesetzte Ausgangssäure der Formel (II) entspricht, in der R ein Methylradikal darstellt, und der eingesetzte Alkohol der Formel (III) entspricht, in der A ein Sauerstoffatom darstellt. Das funktionelle Derivat der eingesetzten Säure kann beispielsweise ein Säurechlorid sein.

Die Veresterungsreaktion kann nach anderen Verfahren durchgeführt werden. Z. B. kann die Säure der Formel (II) mit dem Alkohol der Formel (III) in Gegenwart von Dizyklohexylkarbodiimid oder von Diisopropylkarbodiimid zur Reaktion gebracht werden. Wie aus dem experimentellen Teil hervorgeht, ist dieses Verfahren eine der bevorzugten Darstellungsweisen des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Die Verbindungen der Formel (II) sind neue chemische Produkte. Von den Verbindungen der Formel (II) können insbesondere die Verbindungen genannt werden, deren Darstellung weiter unten im experimentellen Teil beschrieben ist.

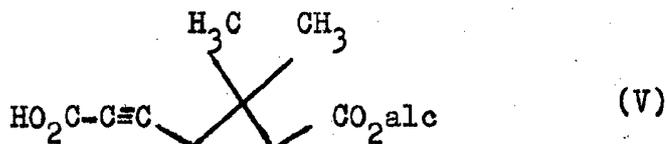
Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Herstellungsverfahren, wie oben definiert, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendete Verbindung der Formel (II) hergestellt wird, indem eine

Verbindung der Formel (IV)

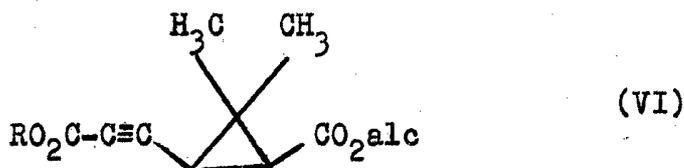


in der Hal ein Halogenatom und alc ein Alkylradikal mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellen, zunächst mit einem alkalischen Mittel, mit dem die Halogenatome herausgelöst werden können, zur Reaktion gebracht wird, und dann

- entweder mit einem Mittel, mit dem die Carboxylgruppe eingeführt werden kann, um die Verbindung der Formel (V)



zu erhalten, die der Einwirkung eines Veresterungsmittels ausgesetzt wird, um die Verbindung der Formel (VI)

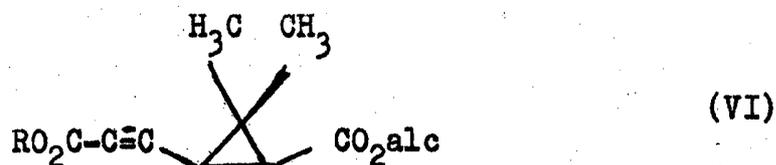


in der R dieselbe Bedeutung wie oben hat, zu erhalten,

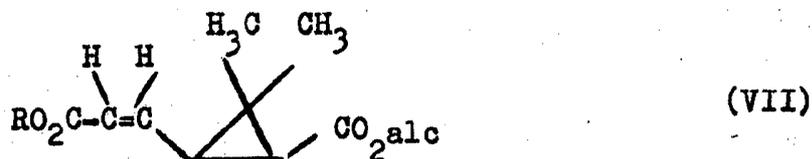
- oder mit einem Alkylchlorformiat der Formel



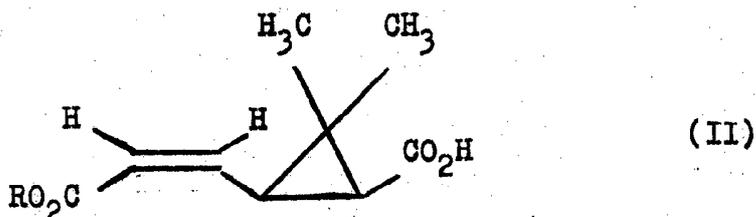
in der R die oben genannte Bedeutung hat, um die Verbindung der Formel (VI)



direkt zu erhalten, dann wird die erhaltene Verbindung der Formel (VI) einer schonenden Hydrierung unterzogen, um die Verbindung der Formel



in der die Doppelbindung die Geometrie Z aufweist, zu erhalten, welche man der Einwirkung eines sauren Hydrolysemittels, mit dem die Esterfunktion in 1-Stellung des Zyklopropan selektiv gespalten werden kann, aussetzt, um die entsprechende Verbindung der Formel (II) zu erhalten:



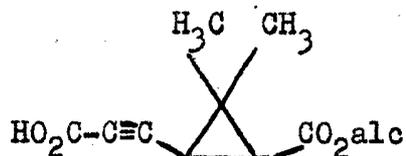
In einer bevorzugten Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens

- stellt Hal ein Brom- oder Chloratom dar,
- alc stellt ein tert. Butyl-, Benzyl- oder Tritylradikal dar,

- das alkalische Mittel, mit dem die Vinylhalogene herausgelöst werden können, ist das Lithiumbutyl,
- das Mittel, mit dem die Karboxylgruppe eingeführt werden kann, ist das Kohlendioxid,
- das Mittel für die schonende Hydrierung ist Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators, wie Palladium in Gegenwart von Chinolinspuren,
- das saure Hydrolysemittel ist die Paratoluolschwefelsäure.

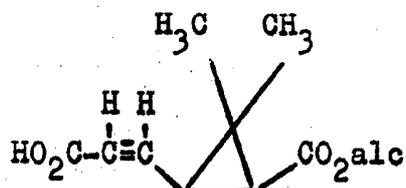
Das hier beschriebene Verfahren führt also zu den Produkten der Formel (I), d. h. zu Produkten, bei denen die Doppelbindung die Geometrie Z aufweist, und die ausgezeichnete Ausbeuten ergeben, wie aus dem nachfolgenden experimentellen Teil deutlich hervorgeht.

Das oben angeführte Verfahren weist eine offensichtliche Variante für den Chemiker auf, bei der die Reduzierung der Verbindung (V) der Veresterung vorausgeht. Die Erfindung betrifft somit auch ein wie oben definiertes Verfahren, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (V)



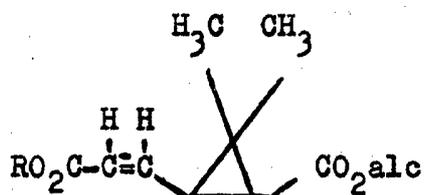
(V)

in der als die schon genannte Bedeutung beibehält, zunächst einer schonenden Hydrierung ausgesetzt wird, um eine Verbindung der Formel



(VIII)

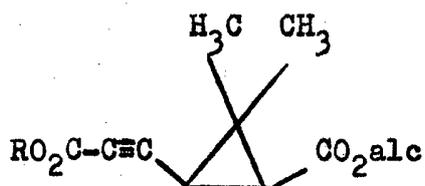
in der die Doppelbindung die Geometrie Z aufweist, zu erhalten, welche der Einwirkung eines Veresterungsmittels ausgesetzt wird, um die entsprechende Verbindung der Formel (VII)



(VII)

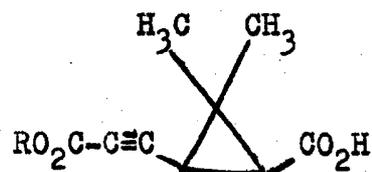
zu erhalten.

Das oben genannte Verfahren enthält eine zweite Variante, bei der die Reihenfolge bestimmter Phasen verändert ist. Die Erfindung betrifft somit auch ein wie oben definiertes Verfahren, dadurch gekennzeichnet, daß eine Verbindung der Formel (VI)



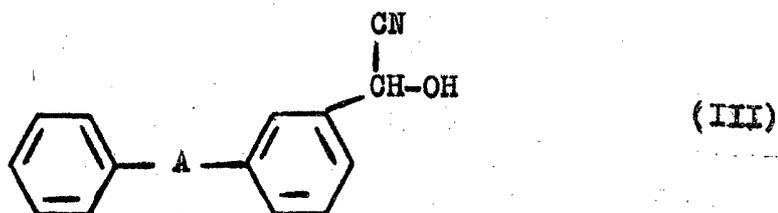
(VI)

in der R und alc wie oben definiert sind, der Einwirkung eines sauren Hydrolysemittels, mit dem die Esterfunktion in 1-Stellung des Cyclopropan selektiv gespalten werden kann, ausgesetzt wird, um die Verbindung der Formel (IX)

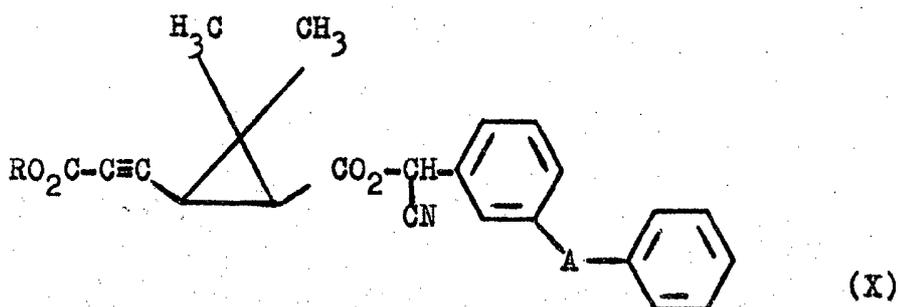


(IX)

in der R wie oben definiert ist, zu erhalten, welche  
 - entweder gegebenenfalls in Form eines funktionellen  
 Derivats der Einwirkung eines Alkohols der Formel (III)



in der A dieselbe Bedeutung wie oben hat, ausgesetzt wird,  
 um eine Verbindung der Formel (X)



in der R und A dieselbe Bedeutung wie oben haben, zu er-  
 halten, die einer schonenden Hydrierung unterzogen wird,  
 um die Verbindung der Formel (I) zu erhalten,

- oder zunächst einer schonenden Hydrierung ausgesetzt  
 wird, um die Verbindung der Formel (II)

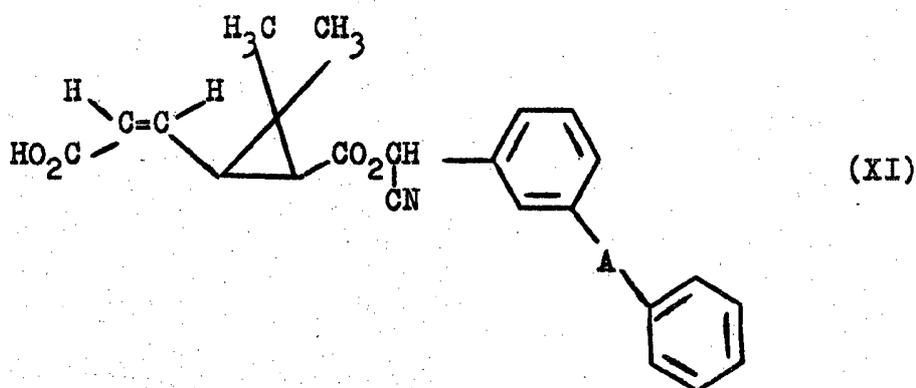


in der R wie oben definiert ist und die Doppelbindung die  
 Geometrie Z aufweist, zu erhalten, dann gegebenenfalls in

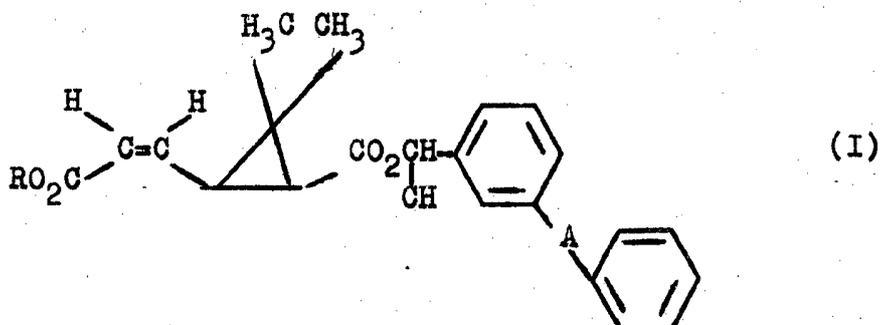
Form eines funktionellen Derivates der Einwirkung eines Alkohols (III), um die Verbindung der Formel I zu erhalten. Die bevorzugten Ausführungsbedingungen des obigen Verfahrens entsprechen denen, die vorher für die analogen Arbeitsweisen definiert wurden.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen Verbindungen der Formel (V), (VI), (VII), (VIII), (IX) und (X) sind neue Produkte.

Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung der Produkte der Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß eine Verbindung der Formel (XI)

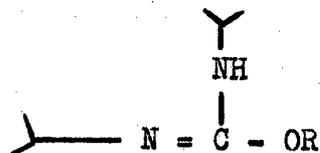


in der die Doppelbindung die Geometrie Z aufweist, der Einwirkung eines Veresterungsmittels ausgesetzt wird, um die Verbindung der Formel (I)

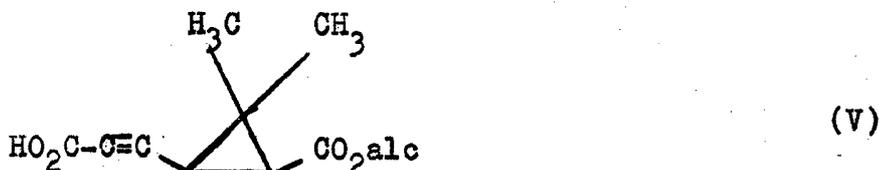


zu erhalten.

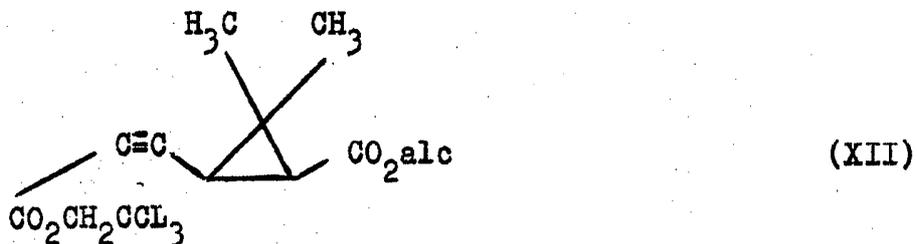
Bei einer bevorzugten Ausführungsart des obigen Verfahrens wird die Veresterung mit einem funktionellen Alkoholderivat durchgeführt, nämlich einem Derivat von N,N'-Diisopropylharnstoff der Formel



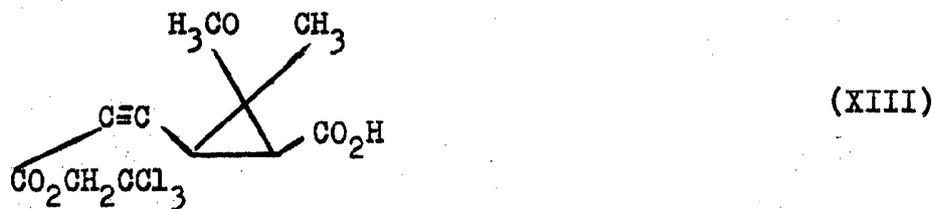
Die Erfindung betrifft ebenfalls ein wie oben definiertes Verfahren, dadurch gekennzeichnet, daß das Produkt der Formel (XI) dargestellt wird, indem eine Säure der Formel



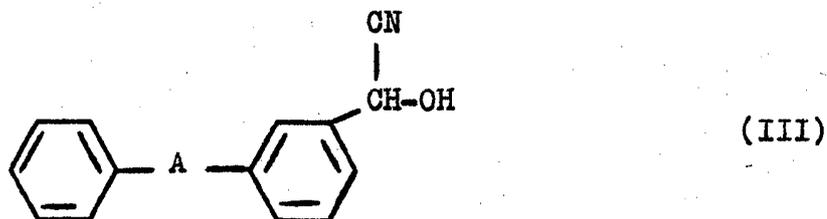
in der alc ein Alkylradikal mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellt, der Einwirkung von 2,2,2-Trichlorethanol ausgesetzt wird, um die Verbindung der Formel (XII).



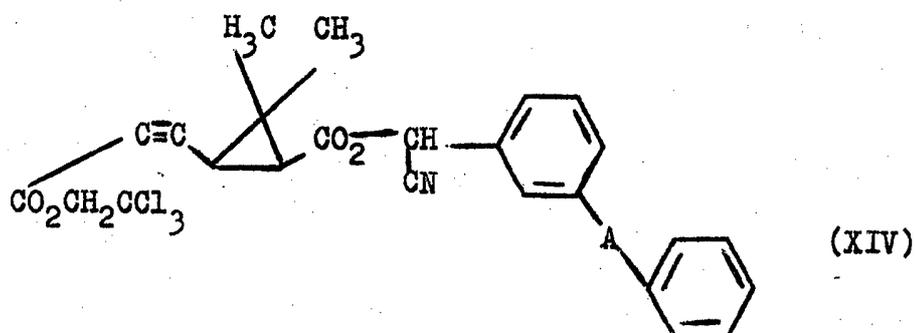
zu erhalten, die der Einwirkung eines sauren Hydrolyse-  
mittels ausgesetzt wird, um die Verbindung der Formel (XIII)



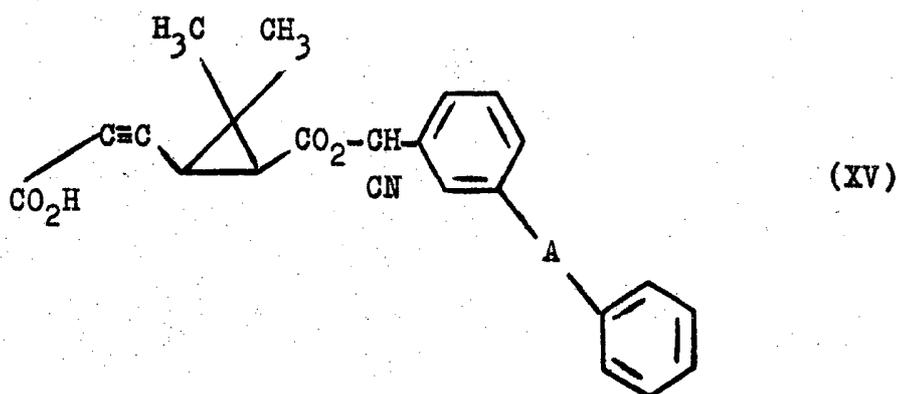
zu erhalten, die der Einwirkung eines Alkohols der Formel  
(III)



in der A dieselbe Bedeutung wie oben beibehält, ausgesetzt  
wird, um die Verbindung der Formel (XIV)



zu erhalten, die der Einwirkung eines Spaltungsmittels für die Esterfunktion am Azetylenkohlenstoff ausgesetzt wird, um die Verbindung der Formel (XV)



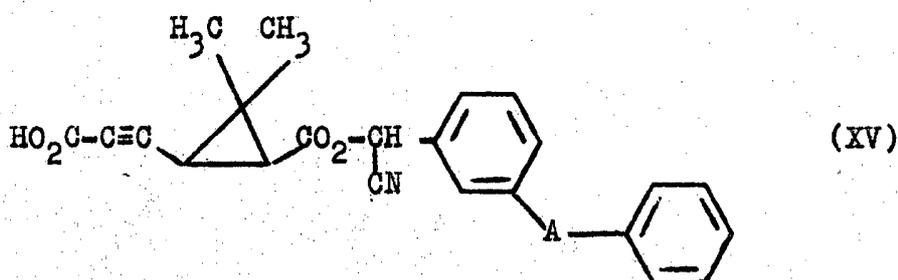
zu erhalten, die einer schonenden Hydrierung unterzogen wird, um die Verbindung der Formel (XI) zu erhalten.

Bei einer bevorzugten Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens

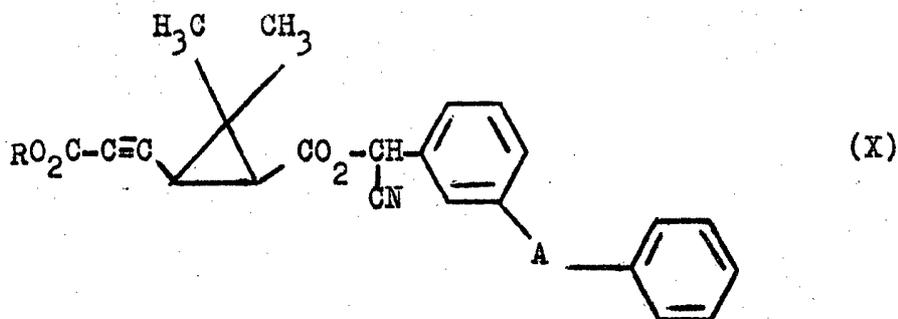
- stellt als in der Formel (V) ein Terbutyl-, Benzyl- oder Tritylradikal dar,
- ist das Hydrolysemittel die Paratoluolschwefelsäure,
- wird die Veresterung der Verbindung (XIII) durchgeführt, indem die Verbindung (XIII) mit dem Alkohol (III) in Gegenwart von Dizylohexylkarbodiimid oder von Diisopropylkarbodiimid zur Reaktion gebracht wird,

- wird die Spaltung des Esters (XIV) durchgeführt, indem ein Metallpulver, z. B. Zinkpulver, im sauren Medium verwendet wird,
- ist das Mittel für die schonende Hydrierung Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators, wie Palladium in Gegenwart von Chinolinspuren.

Das obige Verfahren weist eine deutliche Variante auf, nach der die Hydrierungs- und Veresterungsphasen umgekehrt sind. So betrifft die Erfindung ebenfalls ein wie oben definiertes Verfahren, dadurch gekennzeichnet, daß eine Verbindung der Formel (XV)



in der A wie oben definiert ist, der Einwirkung eines Veresterungsmittels ausgesetzt wird, um die Verbindung der Formel (X)



in der R und A wie oben definiert sind, zu erhalten, die einer schonenden Hydrierung unterzogen wird, um die Verbindung der Formel I zu erhalten.

Die bevorzugten Ausführungsbedingungen des obigen Verfahrens entsprechen denen, die vorher für die analogen Arbeitsweisen definiert wurden.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen Zwischenprodukte sind neue chemische Produkte.

Wie oben erwähnt, sind die Verbindungen der Formel (II) neue Produkte. Man hat weiterhin festgestellt, daß diese Produkte, insbesondere die (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(methoxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylsäure, interessante fungizide Eigenschaften besitzen, so daß sie zur Bekämpfung von Pilzparasiten verwendet werden können. Vor allem können sie zur Bekämpfung der Pilzparasiten bestimmter Kulturen, z. B. der Einstock-, Tomaten- und Gurkenpflanzen eingesetzt werden.

Versuche an Fusarium, Penicillium, Aspergillus, Geotrichum, Trichosporon und Cephalosporium, die weiter unten im experimentellen Teil beschrieben sind, machen die fungizide Wirksamkeit dieser Säuren deutlich.

Die fungiziden Zusammensetzungen enthalten als Wirkstoff mindestens eine der oben definierten Verbindungen der Formel (II). Bei diesen Zusammensetzungen können dem oder den Wirkstoffen ein oder mehrere andere pestizide Mittel zugefügt werden. Diese Zusammensetzungen lassen sich in Form von Pulvern, Granulaten, Suspensionen, Emulsionen, Lösungen oder anderen Präparaten, die herkömmlicherweise für die Verwendung dieser Art Verbindungen eingesetzt werden, herstellen.

Neben dem Wirkstoff enthalten diese Zusammensetzungen im allgemeinen eine Trägersubstanz und/oder ein nichtionisches

oberflächenaktives Mittel, welches unter anderem eine gleichmäßige Dispersion der Bestandteile des Gemisches gewährleistet. Die verwendete Trägersubstanz kann eine Flüssigkeit sein, wie z. B. Wasser, Alkohol, Kohlenwasserstoffe oder andere organische Lösungsmittel, ein Mineralöl, tierisches oder pflanzliches Öl, ein Puder, wie Talkum, Ton, Silikate, Kieselgur.

Die fungiziden Zusammensetzungen enthalten vorzugsweise 25 bis 95 Gew.-% Wirkstoff für die zur Bestäubung eingesetzten Pulver, und zwar 2,5 bis 95 Gew.-% Wirkstoff für die Blattbestäubung und 10 bis 30 Gew.-% für die Pulver und Flüssigkeiten für die Bodenbehandlung.

Die oben genannten Verbindungen der Formel II besitzen auch bakterizide Eigenschaften, so daß sie als industrielle Biozide verwendet werden können. Anhand der im experimentellen Teil angegebenen Versuche wird die biozide Wirksamkeit dieser Säuren erläutert. Diese Versuche wurden an den von einem starken Bakteriengemisch befallenen Klebern durchgeführt.

Die vorgenannten Verbindungen der Formel II können also allgemein als industrielle Biozide verwendet werden, insbesondere zum Schutz von Klebern, industriellen Füllstoffen und bei dem Einsatz von Schneidölen. Sie können ebenfalls verwendet werden, um die Bildung von Mikrobenschlamm in den Leitungen von Papierfabriken zu verhüten und zu beseitigen, oder für die Behandlung von Häuten, Gerbflüssigkeiten und Leder.

Die bioziden Zusammensetzungen enthalten als Wirkstoff mindestens eine der oben definierten Verbindungen der Formel II. Bei diesen Zusammensetzungen können dem oder den Wirkstoffen ein oder mehrere andere pestizide Mittel zugesetzt werden. Diese Zusammensetzungen können in Formen, analog zu den oben beschriebenen fungiziden Zusammensetzungen her-

gestellt werden, d. h. in Form von Pudern, Suspensionen, Emulsionen oder Lösungen, und sie können neben dem oder den Wirkstoffen eine feste oder flüssige Trägersubstanz und ein oberflächenaktives Mittel enthalten.

Die erfindungsgemäßen bioziden Zusammensetzungen enthalten vorzugsweise 20 bis 95 Gew.-% Wirkstoff.

Herstellung 1: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(methoxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylsäure

Phase A: Terbutyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-/2-(methoxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat

55 g Terbutyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2,2-dibromvinyl)-zyklopropankarboxylat werden in 550 cm<sup>3</sup> Tetrahydrofuran eingeführt. Man kühlt auf -70 °C ab und setzt in 40 Minuten 132 cm<sup>3</sup> einer (10%igen) Lithiumbutyllösung in Zyklohexan zu und rührt 30 Minuten lang bei -65 °C. Dann werden 12,5 cm<sup>3</sup> Methylchlorformiat zugesetzt. Nach einer zwei-stündigen Reaktion bei -70 °C wird die Temperatur auf -20 °C gebracht, das erhaltene Gemisch wird in eine wäßrige Monoatriumphosphatlösung geschüttet und mit Ether extrahiert. Man wäscht, trocknet und verdampft unter reduziertem Druck bis zur Trockne. So erhält man 38,3 g eines Produktes, welches man über Kieselerde chromatographiert, wobei mit Zyklohexan-Ethylazetat (8+2) eluiert wird. Man erhält 17,2 g des gesuchten Produktes.

Phase B: Terbutyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-/(Z)-2-(methoxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat

12 g des in Phase A dargestellten Produktes werden in 240 cm<sup>3</sup> Ethylazetat hydriert, und zwar in Gegenwart von 2,4 g 10%igem Palladiumhydroxid über Bariumsulfat und 2,4 cm<sup>3</sup> Chinolin. Es wird gefiltert und getrocknet. So

erhält man 11 g des gesuchten Produktes.

Phase C: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(methoxykarbonyl)-  
ethenyl/zyklopropankarboxylsäure

Eine Lösung mit 13,5 g des in Phase B dargestellten Produktes, 100 cm<sup>3</sup> Toluol und 400 mg hydrierte Paratoluolschwefelsäure werden 3 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Man verdampft unter reduziertem Druck bis zur Trockne und erhält 11,2 g eines Produktes, welches über Kieselerde chromatographiert wird, wobei mit Zyklohexan - Ethylenazetat - Essigsäure (60:39,1) eluiert wird. Man verdampft unter reduziertem Druck bis zur Trockne und erhält 9,6 g des gesuchten Produktes, welches bei 110 °C schmilzt.

$$(\alpha)_D = +75,5^\circ \pm 2^\circ (c = 1 \%, \text{CHCl}_3)$$

- RMN CDCl<sub>3</sub> ppm

- 1,3 : Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung des Zyklopropan
- 1,86 - 2 : Proton in 1-Stellung des Zyklopropan
- 3,1-3,28-3,43 : Proton in 3-Stellung des Zyklopropan
- 5,8 - 5,99 : Ethylenproton in  $\alpha$ -Stellung der CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-Gruppe
- 6,42 - 6,58) : Ethylenproton in  $\beta$ -Stellung der CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-Gruppe  
6,61 - 6,77)
- 8,63 : Proton der CO<sub>2</sub>H-Gruppe
- 3,71 : Protonen der Methoxygruppe

Herstellung 2: (1R-cis)-2,2-Dimethyl/(Z)-3-ethoxykarbonyl)-  
ethenyl/zyklopropankarboxylsäure

Phase A: Terbutyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3/karboxyethenyl/  
zyklopropankarboxylat

26 g Terbutyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2,2-dibromvinyl)-zyklopropankarboxylat werden in 175 cm<sup>3</sup> wasserfreies Tetra-

hydrofuran eingeführt. Dann setzt man bei  $-65^{\circ}\text{C}$   $60\text{ cm}^3$  einer 20%igen Butyllithiumlösung in Zyklohexan zu. Man rührt eine Stunde lang bei  $-60^{\circ}\text{C}$ , dann wird  $1\frac{1}{2}$  Stunde lang ein Kohlendioxidstrom durchgeleitet, und man gießt das Reaktionsgemisch in Eiswasser, dem n-Natronlauge zugesetzt ist. Es wird mit Ether gewaschen. Die wäßrige alkalische Phase wird auf einen pH-Wert 4 gebracht und mit Ether extrahiert. Die organischen Phasen werden getrocknet und unter reduziertem Druck bis zur Trockene verdampft. So erhält man ein Produkt, das in Petrolether umkristallisiert wird (Siedepunkt  $60 - 80^{\circ}\text{C}$ ). Man erhält 8,3 g des gesuchten Produktes, welches bei  $144^{\circ}\text{C}$  schmilzt.

RMN  $\text{CDCl}_3$  ppm

- 1,22 und 1,37: Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung des Zyklopropan
- 1,78 : Proton in 1- und 3-Stellung des Zyklopropan
- 1,47 : Protonen des Terbutyls
- 8,25 : Proton der  $-\text{C}-\text{OH}$ -Gruppe  
"   
0

Phase B: Terbutyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(ethoxykarbonyl)-ethynylzyklopropankarboxylat

4 g des in Phase A dargestellten Produktes, 3,4 g Dizyklohexylcarbodiimid und 6 mg 4-Dimethylaminopyridin werden in  $30\text{ cm}^3$  Methylenchlorid gegeben. Dann setzt man  $1,5\text{ cm}^3$  Ethanol zu und rührt 16 Stunden lang bei  $20^{\circ}\text{C}$ . Man filtert, und das Filtrat wird unter reduziertem Druck konzentriert. So erhält man 5,5 g eines Produktes, welches durch Chromatographie mit Kieselerde gereinigt wird, wobei mit Zyklohexan-Ethylazetat (9:1) eluiert wird. Man erhält 4,25 g des gesuchten Produktes.

RMN  $\text{CDCl}_3$  ppm:

- 1,18-1,21 und 1,36-1,47 ) : Protonen in 2-Stellung des Zyklopropan  
 ) :  
 - 1,73 und 1,82: Protonen in 1- und 3-Stellung des Zyklopropan  
 - 1,47 : Protonen des Terbutyls  
 - 1,27-1,38-1,5: Protonen der Ethylgruppe  
 4,0-4,13-4,25-4,36

Phase C: Terbutyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-/(Z)-2(ethoxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropan

4,3 g des in der vorausgegangenen Phase dargestellten Produktes werden in 100 cm<sup>3</sup> Ethylazetat hydriert, und zwar in Gegenwart von 800 mg Katalysator Pd (OH)<sub>2</sub> BaSO<sub>4</sub> und 0,8 cm<sup>3</sup> Chinolin. Man filtert, bringt das Filtrat mit 2n-Salzsäure auf einen pH-Wert unter 7 und wäscht mit Wasser. Es wird getrocknet und unter reduziertem Druck bis zur Trockene verdampft. Man erhält 4,6 g eines Produktes, das man über Kieselerde chromatographiert, wobei mit Zyklohexan-Ethylazetat (95:5) eluiert wird. So erhält man 2,5 g des gesuchten Produktes.

RMN  $\text{CDCl}_3$  ppm:

- 1,25 und 1,28 : Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung des Zyklopropan  
 - 1,78 - 1,93 : Proton in 1-Stellung des Zyklopropan  
 - 2,98 - 3,1-3,2 : Proton in 3-Stellung des Zyklopropan  
 - 6,4-6,6-6,8 : Proton des Ethylenkohlenstoffs in  $\alpha$ -Stellung des Zyklopropan  
 - 5,7 - 5,9 : Proton des Ethylenkohlenstoffs mit der Ethoxykarbonylgruppe  
 - 4,0-4,13-4,25-4,36: Proton des Methylen der Ethoxygruppe

Phase D: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2(ethoxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylsäure

2,3 g des in Phase C dargestellten Produktes und 20 mg hydrierte Paratoluolschwefelsäure werden in 20 cm<sup>3</sup> Toluol gegeben. 20 Minuten lang wird unter Rückfluß gekocht, unter reduziertem Druck bis zur Trockene verdampft, und so erhält man einen Rückstand von 2,1 g, den man über Kieselerde chromatographiert, indem mit Zyklohexan-Ethylazetat-Essigsäure (60:39:1) eluiert wird. Man sondert 1,7 g eines Produktes ab, welches in Zyklohexan umkristallisiert wird. So erhält man 1,5 g des gesuchten Produktes, das bei 96 °C schmilzt.

<sup>1</sup>H-NMR CDCl<sub>3</sub> ppm

- 1,3 und 1,32 : Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung des Zyklopropan
- 1,86 - 2,02 : Proton des Kohlenstoffs in 1-Stellung des Zyklopropan
- 3,15 - 3,28) Proton des Kohlenstoffs in 3-Stellung
- 3,3 - 3,45 : des Zyklopropan
- 6,38 - 6,53) Proton des auf dem Zyklopropan verzweig-
- 6,55 - 6,73) : ten Ethylenkohlenstoffs
- 5,78 - 5,96 : Proton des Ethylenkohlenstoffs mit der Ethoxykarbonylgruppe
- 1,18 - 1,3-1,41: Protonen der Methylgruppe der Ethoxykarbonylgruppe
- 4,0 - 4,13) : Protonen des Methylen der Ethoxykarbonyl-
- 4,25 - 4,36) gruppe

Herstellung 3: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(n-propoxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylsäure

Phase A: Terbutyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3/n-propoxy-  
karbonyl-ethynyl/zyklopropankarboxylat

Es werden 22,8 g Terbutyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2,2-dibromvinyl)-zyklopropankarboxylat, 250 cm<sup>3</sup> Tetrahydrofuran, dann bei -60 °C 55 cm<sup>3</sup> einer Butyllithiumlösung in 20%iges Zyklohexan gegeben. Eine Stunde lang werden -65 °C beibehalten, und man führt in 15 Minuten bei -65 °C 8 cm<sup>3</sup> n-Propylchlorformiat ein. Es wird eine Stunde lang bei -65 °C gerührt, dann geht man innerhalb einer Stunde auf Umgebungstemperatur zurück und rührt erneut eine Stunde lang bei Umgebungstemperatur. Man gießt das Gemisch auf eine gesättigte wässrige Mononatriumphosphatlösung, rührt, extrahiert mit Ether und wäscht mit Wasser. Es wird getrocknet und unter reduziertem Druck bis zur Trockene verdampft. So erhält man 19,5 g Öl, welches man mit Kieselerde chromatographiert, indem mit Zyklohexan-Ethylazetat (9:1) eluiert wird. Man erhält 11,5 g des erwarteten Produktes.

RMN-Spektrum CDCl<sub>3</sub> ppm:

- 1,17 und 1,37 : Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung des Zyklopropan
- 1,72 : Protonen in 1- und 3-Stellung des Zyklopropan
- 1,44 : Protonen des Terbutyl
- 4,0-4,12-4,23 : Proton des Methylen in 1-Stellung der Propoxykarbonylgruppe
- 0,83-0,95-1,06 : Protonen der Methylgruppe der Propoxykarbonylgruppe

Phase B: Terbutyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-/(Z)-2(n-propoxy-  
karbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat

Man hydriert 7 g Terbutyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(n-propoxy-karbonylethynyl)-zyklopropankarboxylat in 140 cm<sup>3</sup> Ethylazetat in Gegenwart von 1,4 g 10%igem Palladiumhydroxid über Baryumsulfat und 1,4 cm<sup>3</sup> Chinolin. Das Filtrat wird mit einer 2n-Salzsäurelösung gewaschen, dann mit Wasser, es wird getrocknet und unter reduziertem Druck bis zur Trockene verdampft. Man erhält 7,2 g eines Produktes, welches man mit Kieselerde chromatographiert, wobei mit Zyklohexan-Ethylazetat (95:5) eluiert wird. So erhält man 6,1 g des gesuchten Produktes.

RMN-Spektrum CDCl<sub>3</sub> ppm:

- 1,25 und 1,29 : Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung des Zyklopropan
- 1,5 bis 2,03 : Proton des Kohlenstoffs in 1-Stellung des Zyklopropan
- 3,03 bis 3,25 : Proton des Kohlenstoffs in 3-Stellung des Zyklopropan
- 6,5 - 6,66: Proton des mit dem Zyklopropan verbundenen Ethylenkohlenstoffs
- 6,69 - 6,85
- 5,82 - 6,0 : Proton des Ethylenkohlenstoffs mit der Propoxykarbonylgruppe
- 4,02-4,12-4,23: Proton des Methylen in 1-Stellung der Propoxykarbonylgruppe
- 0,86-0,98-1,1 : Proton der Methylgruppe der Propoxykarbonylgruppe

Phase C: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(n-propoxykarbonyl)-  
ethenyl/zyklopropankarboxylsäure

Ein Gemisch von 5,8 g des in Phase B dargestellten Produktes,

200 mg hydrierte Paratoluolschwefelsäure und 60 cm<sup>3</sup> Toluol werden eine Stunde lang unter Rückfluß gekocht. Unter reduziertem Druck wird bis zur Trockene verdampft, und man erhält 5 g Produkt, welches man über Kieselerde chromatographiert, wobei mit Zyklohexan-Ethylazetat-Essigsäure (70:29:1) eluiert wird. Man erhält 4,2 g des gesuchten Produktes.

RMN-Spektrum CDCl<sub>3</sub> ppm:

- 1,27 und 1,29 : H der Methylgruppen in 2-Stellung des Zyklopropan
- 1,86 - 2 - : Z in 1-Stellung des Zyklopropan
- 3,13 bis 3,45 : H in 3-Stellung des Zyklopropan
- 5,8 - 6 : H des Ethylenkohlenstoffs mit der CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-Gruppe
- 6,4-6,56-6,59 : H des mit dem Zyklopropan verbundenen Ethylenkohlenstoffs
- 3,98-4,08-4,18 : H des Methylen in 1-Stellung der Propoxykarbonylgruppe
- 0,83-0,95-1,06 : H der Methylgruppen der Propoxykarbonylgruppe

Herstellung 4: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(isopropyl-  
oxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylsäure

Phase A: Terbutyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-/(Z)-2-  
karboxy-ethenyl/zyklopropankarboxylat

2 g Terbutyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3/2-karboxyethenyl/zyklopropankarboxylat werden in 40 cm<sup>3</sup> Ethylazetat hydriert, und zwar in Gegenwart von 0,38 g 10%igem Palladiumhydroxid über Baryumsulfat und 0,4 cm<sup>3</sup> Chinolin. Man filtriert, wäscht das Filtrat mit 0,5 n-Salzsäure, dann mit Wasser, bis Neutralität erreicht ist; man trocknet, konzentriert unter reduziertem Druck bis zur Trockene und er-

hält 2 g des gesuchten Produktes, das bei 94 °C schmilzt.

Phase B: Terbutyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-/(Z)-2-(isopropyl-  
karbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat

Man mischt 2,7 g Terbutyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-/(Z)-2-(karboxy)ethenyl/zyklopropankarboxylat mit 10 cm<sup>3</sup> Ethylazetat, setzt dann 2 g O-Isopropyl-n-n'-diisopropylisoharnstoff zu und rührt eine Stunde lang bei Umgebungstemperatur. Man kocht 1 1/2 Stunde lang unter Rückfluß, bringt auf 20 °C, filtriert das Unlösliche und verdampft unter reduziertem Druck das Filtrat bis zur Trockene. Man erhält 3,5 g Öl, welches man mit Kieselerde chromatographiert, wobei mit Benzol-Zyklohexan (7:3) eluiert wird. So erhält man 1 g des gesuchten Produktes, welches wie in der vorangegangenen Phase verwendet wird.

Phase C: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(isopropoxy-  
karbonyl)ethenyl/zyklopropankarboxylsäure

Ein Gemisch von 1,4 g Terbutyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-/(Z)-2-(isopropoxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat, 100 mg Paratoluolschwefelsäure und 14 cm<sup>3</sup> Toluol werden unter 2 1/2 stündigem Rühren auf 120 °C gebracht. Unter reduziertem Druck wird bis zur Trockene verdampft. Man erhält einen Rückstand, der in Isopropylether umkristallisiert wird. Man vereist, schleudert, trocknet und erhält 900 mg des gesuchten Produktes, welches bei 98 °C schmilzt.

Beispiel 1: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(methoxy-  
karbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von  
(S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

7 g (1R-cis)-2,2-Dimethyl/(Z)-3-(2-methoxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylsäure, 7,3 g Dizylohexylkarbodiimid und 3 cm<sup>3</sup> Pyridin werden in 50 cm<sup>3</sup> Methylenechlorid gegeben. Dann setzt man 8 g (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzylalkohol zu. Das Reaktionsgemisch wird 16 Stunden lang bei Umgebungstemperatur gerührt. Dann wird gefiltert. Man verdampft das Filtrat unter reduziertem Druck bis zur Trockene und erhält 20 g Produkt, welches in Isopropylether umkristallisiert wird. So erhält man 10,5 g des gesuchten Produktes, Schmelzpunkt 98 °C.

RMN; CDCl<sub>3</sub> ppm

- 1,23 und 1,26 : Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung
- 1,92 - 2,07 : Proton des Kohlenstoffs in 1-Stellung
- 3,2 - 3,34)  
3,37 - 3,50) : Proton des Kohlenstoffs in 3-Stellung
- 6,35 : Proton des Kohlenstoffs mit der C $\equiv$ N-Gruppe
- 5,8 bis 6,05 : Proton des Ethylenkohlenstoffs mit der CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-Gruppe
- 6,35 - 6,51) : Proton des Ethylenkohlenstoffs in  
6,55 - 6,72)  $\alpha$ -Stellung am Zyklopropan
- 3,72 : Protonen der Methoxykarbonylgruppe
- 6,9 - 7,6 : aromatische Protonen

Beispiel 2: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(methoxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von (R)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

---

Man arbeitet wie in Beispiel 1, ausgehend von 1,5 g (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(methoxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylsäure und 1,9 g (R)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzylalkohol. Man erhält 4,3 g des gesuchten Rohproduktes, welches man mit Kieselerde chromatographiert (wobei mit Zyklohexan-Ethylazetat (9:1) eluiert wird). So erhält man 2,5 g

des gesuchten Produktes.

- $(\alpha)_D$ :  $+23,5^\circ \pm 2,5^\circ$  (c = 0,5 % Benzol)
- RMD;  $CDCl_3$  ppm
- 1,32 : Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung
- 1,92 - 2,06 : Proton des Kohlenstoffs in 1-Stellung
- 3,17 bis 3,45 : Proton des Kohlenstoffs in 3-Stellung
- 6,3 : Proton des Kohlenstoffs mit der C=N-Gruppe
- 5,8 - 5,98 : Proton des Ethylenkohlenstoffs mit der  $CO_2CH_3$ -Gruppe
- 6,3 bis 6,7 : Proton des Ethylenkohlenstoffs in  $\alpha$ -Stellung des Zyklopropan
- 3,7 : Protonen der Methoxykarbonylgruppe
- 6,9 bis 7,6 : aromatische Protonen

Beispiel 3: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(Z)-2-(ethoxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

---

Man arbeitet wie in Beispiel 1, ausgehend von 1,25 g (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(Z)-2-(ethoxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylsäure und 1,45 g (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzylalkohol, und erhält 4,1 g des gesuchten Rohproduktes, welches man mit Kieselerde chromatographiert (wobei mit Zyklohexan-Ethylazetat (9:1) eluiert wird).

So erhält man 1,95 g des gesuchten Produktes.

- $(\alpha)_D$ :  $+57,5^\circ \pm 3$  (c = 0,3 % in Benzyl)
- RMN  $CDCl_3$  ppm:
- 1,25 - 1,27 : Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung des Zyklopropan
- 1,92 - 2,06 : Proton des Kohlenstoffs in 1-Stellung des Zyklopropan
- 3,2 - 3,36) : Proton des Kohlenstoffs in 3-Stellung des Zyklopropan
- 3,8 - 3,52)

- 5,83 - 6,03 : Proton des Ethylenkohlenstoffs mit der Ethoxykarbonylgruppe
- 6,38 - 6,73 : Proton des Ethylenkohlenstoffs in  $\alpha$ -Stellung des Zyklopropan
- 6,35 : Proton des Kohlenstoffs mit der CN-Gruppe
- 1,18-1,3-1,41 : Proton der Methylgruppe der Ethylgruppe
- 4,01-4,13-4,25-4,36 : Proton des Methylen der Ethylgruppe

Beispiel 4: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(n-propoxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

Man arbeitet wie in Beispiel 1, ausgehend von 1,5 g (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(n-propoxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylsäure und 1,7 g (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzylalkohol und erhält 4,1 g Produkt, welches man über Kieselerde chromatographiert (wobei mit n-Hexan Isopropylether (7:3) eluiert wird). Man erhält 2,2 g des gesuchten Produktes.

- $(\alpha)_D : +52^0 \pm 2,5^0$  (c = 0,5 % Benzol)
- RMN  $CDCl_3$  ppm
- 1,25 - 1,28 : Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung des Zyklopropan
- 1,94 - 2,03 : Proton des Kohlenstoffs in 1-Stellung des Zyklopropan
- 3,29-3,39-3,49 : Proton des Kohlenstoffs in 3-Stellung des Zyklopropan
- 6,33 : Proton des Kohlenstoffs mit der Gruppe
- 5,89 - 6,01 : Proton des Ethylenkohlenstoffs mit der Propoxykarbonylgruppe

- 6,41 - 6,52) : Proton des Ethylenkohlenstoffs, am Zyκλο-  
6,53 - 6,64) propan verzweigt
- 4,02-4,09-4,15 : Proton des Methylen in 1-Stellung der  
Propoxykarbonylgruppe
- 0,88-0,96-1,04 : Proton der Methylgruppe der Propoxy-  
karbonylgruppe

Beispiel 5: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(isopropoxy-  
karbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von  
(S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

Man arbeitet wie in Beispiel 1, ausgehend von 900 mg 1R-  
cis-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(isopropoxykarbonyl)-ethyl/  
zyklopropankarboxylsäure und 900 mg (S)- ( $\alpha$ )-Zyan-3-phenoxy-  
benzylalkohol und erhält 1,8 g Rohprodukt, welches man über  
Kieselerde chromatographiert (wobei mit Zyklohexan-Ethyl-  
azetat (9:1) eluiert wird). So erhält man 1,2 g des gesuch-  
ten Produktes.

( $\alpha$ )<sub>D</sub>: 54° ± 2°c = 0,4 % in Benzol

- RMN CDCl<sub>3</sub> ppm
- 1,25 und 1,27 : Protonen der Methylgruppen in 2-  
Stellung des Zyklopropan
- 1,92 - 2,05 : Proton des Kohlenstoffs in 1-Stellung  
des Zyklopropan
- 3,25 - 3,39 ) : Proton des Kohlenstoffs in 3-Stellung  
3,42 - 3,56 ) des Zyklopropan
- 6,3 : Proton des Kohlenstoffs mit der C=N-  
Gruppe
- 5,8 - 6 : Proton des Ethylenkohlenstoffs mit der  
Isopropoxygruppe
- 6,35 - 6,51 : Proton des im Zyklopropan verzweigten  
6,55 - 6,71 Ethylenkohlenstoffs
- 5,08 : Proton der Isopropylgruppe
- 1,23 - 1,34 : Proton der Methylgruppen der Isopropyl-  
gruppe

Beispiel 6: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(terbutoxy-  
karbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von  
(S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

Phase A: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2,2,2-trichlorethoxy-  
karbonyl-ethynyl)-zyklopropankarboxylat von  
Terbutyl

6,2 g Dizyκλοhexylkarbodiimid in einer Lösung von 7,15 g Terbutyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2-karboxyethynyl)-zyklopropankarboxylat und 80 mg Dimethylaminopyridin werden in 35 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid gegeben. Man rührt das Reaktionsgemisch 10 Minuten lang und setzt 4,5 g 2,2,2-Trichlorethanol zu. Es wird eine Stunde lang gerührt, und der entstandene Niederschlag wird durch Filtern beseitigt. Das Filtrat wird mit n-Salzsäure gewaschen, dann mit Wasser, bis Neutralität erreicht ist, getrocknet und bis zur Trockne verdampft. Man erhält 14 g Öl, welches man über Kieselerde chromatographiert, wobei mit dem Gemisch Benzol-Ethylazetat (97:3) eluiert wird. Man trennt so 9 g des gesuchten Produktes ab, welches bei 70 bis 71 °C schmilzt.

Phase B: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2,2,2-trichlorethoxy-  
karbonylethynyl)-zyklopropankarboxylsäure

Ein Gemisch aus 11,4 g des nach Phase A hergestellten Produktes, 120 cm<sup>3</sup> Toluol und 300 mg Paratoluolschwefelsäure wird eine Stunde lang unter Rückfluß gekocht. Dann wird das Reaktionsgemisch auf Umgebungstemperatur gebracht, mit Wasser gewaschen, getrocknet und bis zur Trockene verdampft.

So erhält man 9,5 g des gesuchten Produktes, welches so in der folgenden Phase verwendet wird.

Phase C: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2,2,2-trichlorethoxy-  
karbonylethynyl)zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$  -

Zyan-3-phenoxybenzyl

Einer Lösung mit 9,5 g des in Phase B hergestellten Produktes, 30 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid und 3 cm<sup>3</sup> Pyridin werden 6,2 g Dizyklohexylkarbodiimid zugesetzt. Man rührt das Reaktionsgemisch eine halbe Stunde lang und setzt 6,8 g (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzylalkohol zu. Es wird 1 1/2 Stunde lang gerührt. Das Unlösliche wird durch Filtern beseitigt. Das Filtrat wird mit n-Salzsäure gewaschen, dann mit Wasser, bis Neutralität erreicht ist. Es wird getrocknet, gefiltert und bis zur Trockene verdampft. So erhält man 16,3 g Öl, welches man über Kieselerde chromatographiert, wobei mit dem Gemisch Benzol-Ethylazetat (97:3) eluiert wird. So trennt man 12g des gesuchten Produktes ab, welches bei 101 °C schmilzt.

Phase D: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2-karboxyethynyl)zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

In eine Lösung, bestehend aus 6,5 g des in Phase C hergestellten Produktes, 23,4 cm<sup>3</sup> Essigsäure und 2,6 cm<sup>3</sup> Wasser werden 5,9 g Zinkpulver gegeben. Das Gemisch wird eine Stunde lang gerührt. Man filtriert und dekantiert das Filtrat. Man wäscht die organische Phase mit Wasser und extrahiert die wässrige Phase mit Methylenchlorid. Die Chlormethylenlösungen werden zusammengebracht, getrocknet, gefiltert und bis zur Trockene verdampft. So erhält man 4,7 g Rohprodukt, welches wie in der folgenden Phase verwendet wird.

Phase E: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3/(Z)-2-karboxyethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

Man hydriert 4,7 g des in Phase D hergestellten Produktes in 45 cm<sup>3</sup> Ethylazetat, und zwar in Gegenwart von 500 g 10%igem Palladiumhydroxid über Bariumsulfat und 6,5 cm<sup>3</sup> Chinolin. Man filtert, wäscht das Filtrat mit n-Salzsäure, dann mit Wasser, bis Neutralität erreicht ist, trocknet

und verdampft bis zur Trockene. Man erhält 5,1 g Öl, welches man über Kieselerde chromatographiert, wobei mit dem Gemisch Hexan-Ethylazetat-Essigsäure (70:30:1) eluiert wird. So erhält man 3,8 g des gesuchten Produktes, welches in der folgenden Phase verwendet wird.

Phase F: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-terbutoxykarbonyl-ethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)-~~O~~-Zyan-3-phenoxybenzyl

---

Ein Gemisch, bestehend aus 1,2 g des in Phase E hergestellten Produktes, 6 cm<sup>3</sup> Ethylazetat und 1,2 g O-Terbutyl-N,N'-diisopropylharnstoff wird 16 Stunden lang bei Umgebungstemperatur gerührt. Man filtriert und verdampft das Filtrat bis zur Trockene. Man erhält 1,55 g Öl, welches man über Kieselerde chromatographiert, wobei mit Benzol eluiert wird. So werden 600 g des gesuchten Produktes abgetrennt, welches bei 89 °C schmilzt.

$(\alpha)_D = +61,5^\circ \pm 2^\circ$  (c = 0,5 % Benzol)

RMN (CDCl<sub>3</sub>) ppm

- 1,9 - 2,04 : Proton des Kohlenstoffs in 1-Stellung des Zyklopropan
- 3,22 bis 3,52 : Proton des Kohlenstoffs in 3-Stellung des Zyklopropan
- 1,23 : Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung des Zyklopropan
- 6,3 : Proton des Kohlenstoffs mit der C=N-Gruppe
- 6,24 bis 6,6 : Proton des Kohlenstoffs in 1-Stellung des Ethenylradikals
- 5,7 - 5,9 : Proton des Kohlenstoffs in 2-Stellung des Ethenylradikals
- 1,5 : Protonen des Terbutyl

Beispiel 7: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(n-butoxy-  
 karbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von  
 (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

---

Phase A: Terbutyl-(1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(n-butoxykarbonyl-  
 ethenyl)-zyklopropankarboxylat

---

Man mischt 4 g Terbutyl-(1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2-karboxy-  
 ethenyl)-zyklopropankarboxylat, 40 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid und  
 6 mg Dimethylaminopyridin, dann setzt man 3,4 g Dizyκλο-  
 hexylkarbodiimid zu. Nach 30 minütigem Rühren unter inerter  
 Atmosphäre werden innerhalb von 5 Minuten 4 cm<sup>3</sup> eines Ge-  
 misches von n-Butanol und Methylenchlorid (1:1) zugesetzt.  
 Es wird 3 Stunden lang bei Umgebungstemperatur gerührt.  
 Man filtert den gebildeten Dizyκλοhexylharnstoff, konzen-  
 triert das Filtrat unter reduziertem Druck bis zur Trockene  
 und chromatographiert den Rückstand über Kieselerde, wobei  
 mit einem Gemisch Zyklohexan-Ethylazetat (9:1) eluiert wird.  
 Man erhält 4,7 g des erwarteten Produktes.

RMN (CDCl<sub>3</sub>) ppm

1,22 und 1,4	: Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung des Zyklopropan
1,75	: Proton in 1- und 3-Stellung des Zyklopro- pan
4,15 (t)	: Proton in 1-Stellung des Butoxyl
1,48	: Protonen des Terbutyl

Phase B: Terbutyl-(1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(n-butoxy-  
 karbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat

---

800 mg Palladiumhydroxid über Bariumsulfat werden 15 Minuten  
 lang unter Wasserstoff in 20 cm<sup>3</sup> Ethylazetat gerührt, dann  
 setzt man 4,7 g des oben erhaltenen Produktes in 50 cm<sup>3</sup>  
 Ethylazetat und 0,8 cm<sup>3</sup> Chinolin zu und läßt 30 Minuten  
 lang unter Wasserstoff. Man scheidet den Katalysator durch  
 Filtern aus, wäscht das Filtrat mit n-Salzsäure, dann mit

Wasser; man trocknet, konzentriert unter reduziertem Druck bis zur Trockene und chromatographiert den Rückstand über Kieselerde, wobei mit einem Gemisch Zyklohexan-Ethylazetat (95:5) eluiert wird. Man erhält 3,4 g des erwarteten Produktes.

RMN (CDCl<sub>3</sub>) ppm

- 1,25 und 1,28 : Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung des Zyklopropan  
1,76 und 1,90 : Proton in 1-Stellung des Zyklopropan  
2,96 bis 3,3 : Proton in 3-Stellung des Zyklopropan  
6,45-6,6 und 6,6)  
und 6,8 ): Proton in 1-Stellung der Allylkette  
5,75 und 5,95 : Proton in 2-Stellung der Allylkette  
4,12 (t) : Proton in 1-Stellung des Terbutyl  
1,45 : Protonen des Terbutyl

Phase C: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(n-butoxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylsäure

3,3 g des oben erhaltenen Produktes werden mit 350 mg Paratoluolschwefelsäure in 40 cm<sup>3</sup> Toluol gerührt. Man kocht unter Rückfluß, bis die gasförmige Abspaltung von Isobutylene beendet ist, das sind etwa 40 Minuten. Man konzentriert unter reduziertem Druck bis zur Trockene, chromatographiert den Rückstand über Kieselerde, wobei mit einem Gemisch Zyklohexan-Ethylazetat-Essigsäure (75:25:1) eluiert wird. Man erhält 2 g des erwarteten Produktes.

RMN (CDCl<sub>3</sub>) ppm

- 1,26 und 1,3 : Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung des Zyklopropans  
1,85 - 1,99 : Proton in 1-Stellung des Zyklopropan  
3,13 bis 3,47 : Proton in 3-Stellung des Zyklopropan  
6,4-6,57 und)  
6,59 - 6,75 ) : Proton in 1-Stellung der Allylkette  
5,8 - 5,99 : Proton in 2-Stellung der Allylkette

Phase D: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(n-butoxykarbonyl)-  
ethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-  
phenoxybenzyl

---

2 g (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(n-butoxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylsäure, 20 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid und 1,1 cm<sup>3</sup> Pyridin werden unter inerter Atmosphäre gerührt, dann setzt man 1,7 g Dizyklohexylkarbodiimid zu und rührt weitere 30 Minuten. Man setzt 3 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid, welches 2 g (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzylalkohol enthält, zu und rührt 16 Stunden lang bei Umgebungstemperatur. Man filtert den entstandenen Dizyklohexylharnstoff, konzentriert das Filtrat bis zur Trockne, chromatographiert den Rückstand über Kieselerde, wobei mit einem Gemisch n-Hexan-Isopropylether (8:2) eluiert wird, und man erhält 3,1 g des erwarteten Produktes.

$(\alpha)_D = +51^\circ \pm 2$  (c = 0,4 % in Benzol)

RMN (CDCl<sub>3</sub>) ppm

1,25 - 1,27	:Protonen der Methylengruppen in 2-Stellung des Zyklopropan
1,92 - 2,07	:Proton in 1-Stellung des Zyklopropan
3,22-3,37-5,53	:Proton in 3-Stellung des Zyklopropan
6,5 (t)	:Proton in 1-Stellung der Allylkette
5,8 - 5,85	:Proton in 2-Stellung der Allylkette
6,35	:Proton, welches von demselben Kohlenstoff getragen wird wie die CN-Gruppe

Beispiel 8: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(pentyloxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

---

Phase A: Terbutyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-/pentyloxykarbonyl-ethynyl/zyklopropankarboxylat

---

Man arbeitet wie in Phase A von Beispiel 7 beschrieben, ausgehend von 3 g Terbutyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2-

karboxyethynyl)-zyklopropankarboxylat und 2 cm<sup>3</sup> n-Amyl-alkohol. Nach Chromatographie des Rückstandes über Kiesel-erde, wobei mit einem Gemisch Hexan-Isopropylether (8:2) eluiert wurde, erhält man 2,7 g des erwarteten Produktes.

Phase B: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(pentoxylkarbonylethynyl)-zyklopropankarboxylsäure

5,24 g des oben erhaltenen Produktes, 50 cm<sup>3</sup> Toluol und 250 mg Paratoluolschwefelsäure werden gemischt. Man kocht unter Rückfluß, bis die gasförmige Abspaltung beendet ist, dann wird unter reduziertem Druck bis zur Trockene konzentriert. Man erhält 4,8 g Rohprodukt, wie es für die Weiterführung der Synthese verwendet wird.

Phase C: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(pentyloxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylsäure

Man hydriert 4,8 g des oben erhaltenen Produktes in 50 cm<sup>3</sup> Ethylazetat und 1 cm<sup>3</sup> Chinolin, und zwar in Gegenwart von 1 g Bariumsulfat, welches in 50 cm<sup>3</sup> Ethylazetat suspendiertes, 10 %iges Palladiumhydroxid enthält. Man scheidet den Katalysator ab, wäscht das Filtrat mit n-Salzsäure, dann mit Wasser, trocknet, konzentriert unter reduziertem Druck bis zur Trockene und chromatographiert den Rückstand mit Kiesel-erde, wobei mit einem Gemisch Zyklohexan-Ethylazetat-Essigsäure (70:30:1) eluiert wird. Man erhält 3 g des erwarteten Produktes.

RMN (CDCl<sub>3</sub>) ppm

1,3 und 1,32	: Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung des Zyklopropan
1,85 - 1,99	: Proton in 1-Stellung des Zyklopropan
3,15 bis 3,45	: Proton in 3-Stellung des Zyklopropan
6,4 bis 6,75	: Proton in 1-Stellung der Allylkette
5,78 - 5,96	: Proton in 2-Stellung der Allylkette

Phase D: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-pentyloxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

---

Man arbeitet wie in Beispiel 7, ausgehend von 3,05 g (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(pentyloxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylsäure, 1,5 cm<sup>3</sup> Pyridin, 2,4 g Dizylohexylkarbodiimid und 2,7 g (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzylalkohol in 20 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid. Man chromatographiert ein zweites Mal mit Kieselerde, indem mit einem Gemisch Hexan-Ethylether (9:1) eluiert wird, und man erhält 3,5 g des erwarteten Produktes.

RMN (CDCl<sub>3</sub>) ppm

1,25 - 12,7	: Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung des Zyklopropan
1,92 - 2,07	: Proton in 1-Stellung des Zyklopropan
3,37 (t)	: Proton in 3-Stellung des Zyklopropan
6,3-6,5 und 6,53-6,7 )	: Proton in 1-Stellung der Allylkette
5,8 - 6	: Proton in 2-Stellung der Allylkette
6,3	: Proton, welches von demselben Kohlenstoff getragen wird wie CN
6,9 bis 7,6	: aromatische Protonen

Beispiel 9: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(RS)-1-methylpropyloxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

---

Phase A: Terbutyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-/(RS)-1-methylpropyloxykarbonylethynyl/zyklopropankarboxylat

---

Man arbeitet wie in Phase A von Beispiel 7, wobei jedoch 2 cm<sup>3</sup> 1-Methylpropanolalkohol verwendet werden. Man chromatographiert den Rückstand mit Kieselerde, wobei mit einem Gemisch n-Hexan-Isopropylether (8:2) eluiert wird, und man erhält 3,5 g des erwarteten Produktes.

RMN (CDCl<sub>3</sub>) ppm

- 1,2 - 1,4 : Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung  
des Zyklopropan  
1,73 : Protonen in 1-Stellung und 3-Stellung  
des Zyklopropan  
4,92 : Proton in 1-Stellung der Propylgruppe

Phase B: Terbutyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-/(Z)-2-(RS)-1-methylpropyloxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat

---

3 g des oben erhaltenen Produktes werden wie in Beispiel 7 (Phase B) hydriert. Man chromatographiert mit Kieselerde, wobei mit einem Gemisch n-Hexan - Isopropylether (9:1) eluiert wird. Man erhält 2,5 g des erwarteten Produktes.

Phase C: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(RS)-1-methylpropyloxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylsäure

---

Man arbeitet wie in Phase C von Beispiel 7, ausgehend von 3 g des oben erhaltenen Produktes. Man chromatographiert den Rückstand mit Kieselerde, wobei mit einem Gemisch Zyklohexan-Ethylazetat-Essigsäure (70:30:1) eluiert wird, und man erhält 1,85 g des erwarteten Produktes.

Infrarotspektrum (CHCl<sub>3</sub>)

-OH : Säure	3510 cm <sup>-1</sup>	
-C=O : Säure	1735 cm <sup>-1</sup>	
Ester	1710 cm <sup>-1</sup>	- 1700 cm <sup>-1</sup>
C=C : conj.	1637 cm <sup>-1</sup>	
gem. di Me	1381 cm <sup>-1</sup>	

Phase D: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-((RS)-1-methylpropyloxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von  
(S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

Man arbeitet wie in Beispiel 7, ausgehend von 1,83 g (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-((RS)-1-methylpropyloxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylsäure. Man erhält 2,6 g des erwarteten Produktes.

$(\alpha)_D = +48^\circ \pm 2,5$  (c = 0,5 Benzol)

RMN (CDCl<sub>3</sub>) ppm

1,22 - 1,23 : Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung des Zyklopropan  
 1,88 - 2,02 : Proton in 1-Stellung des Zyklopropan  
 3,21 bis 3,5 : Proton in 3-Stellung des Zyklopropan  
 6,35 bis 6,68 : Proton in 1-Stellung der Allylkette  
 5,8 bis 6 : Proton in 2-Stellung der Allylkette  
 4,92 (m) : Proton in 1-Stellung der Propylgruppe  
 6,35 : Proton, welches von demselben Kohlenstoff wie CN getragen wird.

Beispiel 10: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(isobutoxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von  
(S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

Phase A: Terbutyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-/isobutoxykarbonyl-ethynyl/zyklopropankarboxylat

Man arbeitet wie in Beispiel 7, wobei 2 cm<sup>3</sup> Isobutylalkohol verwendet werden, und man erhält 4,6 g des erwarteten Produktes.

RMN (CDCl<sub>3</sub>) ppm

1,22 - 1,4 : Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung des Zyklopropan  
 3,88 - 4 : Proton in 1-Stellung der Isobutylgruppe

Phase B: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/isobutoxykarbonyl-  
ethynyl/zyklopropankarboxylsäure

---

4,6 g des vorausgegangenen Produktes und 450 mg Paratoluol-schwefelsäure in 50 cm<sup>3</sup> Toluol werden 45 Minuten lang unter Rückfluß gekocht. Man konzentriert unter reduziertem Druck bis zur Trockene, chromatographiert den Rückstand mit Kieselerde, wobei mit einem Gemisch Zyklohexan-Ethylazetat-Essigsäure (70:30:1) eluiert wird, und man erhält 2,9 g des erwarteten Produktes.

RMN (CDCl<sub>3</sub>) ppm

1,25 - 1,27	: Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung des Zyklopropan
~ 1,9	: Proton in 1- und 3-Stellung des Zyklopropan
7,9	: Proton der Karboxylgruppe in 1-Stellung
3,88 - 4	: Proton in 1-Stellung der Isobutylgruppe

Phase C: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/isobutoxykarbonyl-ethynyl/  
zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxy-  
benzyl

---

Man arbeitet wie in Beispiel 7, ausgehend von 2,4 g des in Phase B erhaltenen Produktes. Man chromatographiert mit Kieselerde, wobei mit einem Gemisch Zyklohexan-Ethylazetat (8:2) eluiert wird, und man erhält 3,3 g des erwarteten Produktes.

RMN (CDCl<sub>3</sub>) ppm

1,33 - 1,23	: Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung des Zyklopropan
1,95	: Protonen in 1- und 3-Stellung des Zyklopropan
6,45	: Proton, welches von demselben Kohlenstoff wie CN getragen wird

Phase D: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(isobutoxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

---

1,4 g (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/2-isobutoxykarbonyl)-ethynyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl werden so wie in Beispiel 7, Phase B beschrieben, hydriert. Man reinigt durch Chromatographie mit Kieselerde, wobei mit einem Gemisch n-Hexan-Isopropyläther (8:2) eluiert wird, und man erhält 1,23 g des erwarteten Produktes.

( $d$ )<sub>D</sub> = +57,5 ± 4° (c = 0,4 % in Benzol)

RMN (CDCl<sub>3</sub>) ppm

- |             |  |
|-------------|--|
| 1,25        | : Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung des Zyklopropan       |
| 1,9 - 2,0   | : Proton in 1-Stellung des Zyklopropan                           |
| 3,2 bis 3,5 | : Proton in 3-Stellung des Zyklopropan                           |
| 6,3 bis 6,6 | : Proton in 1-Stellung der Allylkette                            |
| 5,8 - 6     | : Proton in 2-Stellung der Allylkette                            |
| 6,3         | : Proton, welches von demselben Kohlenstoff wie CN getragen wird |

Beispiel 11: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(zyklohexyloxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

---

Phase A: Terbutyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-/zyklohexyloxykarbonyl-ethynyl/zyklopropankarboxylat

---

Man arbeitet wie in Beispiel 7, wobei 2 cm<sup>3</sup> Zyklohexanol verwendet werden. Man erhält 3,67 g des erwarteten Produktes.

Infrarotspektrum (CHCl<sub>3</sub>)

C≡C : conj. 2225 cm<sup>-1</sup>

C=O : ester + conj. 1729 cm<sup>-1</sup> - 1700 cm<sup>-1</sup>

gem. di Me            1392  $\text{cm}^{-1}$  - 1380  $\text{cm}^{-1}$   
ter. But.              1370  $\text{cm}^{-1}$

Phase B: Terbutyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-/(Z)-2-(zyklohexyloxykarbonyl)ethenyl/zyklopropankarboxylat

Man arbeitet wie in Beispiel 7, ausgehend von 3,67 g des oben erhaltenen Produktes, und man erhält 3,4 g Rohprodukt, wie es für die folgende Phase verwendet wird.

Infrarotspektrum ( $\text{CHCl}_3$ )

C=C     : 1715  $\text{cm}^{-1}$   
C=C     : 1634  $\text{cm}^{-1}$

Phase C: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(zyklohexyloxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylsäure

Man arbeitet wie in Beispiel 7, ausgehend von 3,40 g des oben erhaltenen Produktes, wobei für die Chromatographie das Gemisch Zyklohexan-Ethylazetat-Essigsäure (70:30:1) verwendet wird. Man erhält 2,5 g des erwarteten Produktes.

Infrarotspektrum ( $\text{CHCl}_3$ )

-OH Säure     :    3510  $\text{cm}^{-1}$   
-C=O Säure    :    1735  $\text{cm}^{-1}$   
     Ester     :    1707  $\text{cm}^{-1}$   
- gem di Me   :    1380  $\text{cm}^{-1}$   
-C=C           :    1638  $\text{cm}^{-1}$

Phase D: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(zyklohexyloxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

Man arbeitet wie in Beispiel 7 beschrieben, ausgehend von 2,5 g (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(zyklohexyloxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylsäure und 2,2 g  $\alpha$ -Zyan-3-phen-

oxybenzylalkohol, wobei mit einem Gemisch Hexan - Ethylether (9:1) eluiert wird. Man erhält 1,883 g des erwarteten Produktes.

$$[\alpha]_D = +41^\circ \pm 2,5 \quad (c = 0,5 \% \text{ CHCl}_3)$$

NMR (CDCl<sub>3</sub>) ppm

1,26	: Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung des Zyклоpropan
1,92 - 2,05	: Proton in 1-Stellung des Zyклоpropan
3,23 - 3,55	: Proton in 3-Stellung des Zyклоpropan
6,3 bis 6,6	: Proton in 1-Stellung der Allylkette
5,8 - 5,99	: Proton in 2-Stellung der Allylkette
6,3	: Proton, welches von demselben Kohlenstoff wie CN getragen wird
4,8	: Proton in 1-Stellung der Zyκλοhexylgruppe

Beispiel 12: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(zyκλοpropylmethoxykarbonyl)-ethenyl/zyκλοpropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzol

Phase A: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(zyκλοpropylmethoxykarbonyl-ethenyl)-zyκλοpropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

Man arbeitet wie in Beispiel 7, Phase D, ausgehend von 1,4 g (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2-karboxyethynyl)-zyκλοpropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl, welches in Beispiel 6, Phase D erhalten wurde, und 0,3 cm<sup>3</sup> Zyκλοpropylkarbinol. Nach Chromatographie über Kieselerde, wobei mit einem Gemisch Zyκλοhexan-Ethylazetat (8:2) eluiert wird, erhält man 1,5 g des erwarteten Produktes.

F. = 72 °C.

Infrarotspektrum (CHCl<sub>3</sub>)

-C≡C conj.	2235 cm <sup>-1</sup>
-C=O Ester	} 1754 cm <sup>-1</sup> 1704 cm <sup>-1</sup>
Ester conj.	
gem di Me	} 1390 cm <sup>-1</sup> 1380 cm <sup>-1</sup>

Phase B: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(zyklopropyl-  
methoxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat  
von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

Man arbeitet wie in Phase B von Beispiel 7, ausgehend von 1,5 g des oben erhaltenen Produktes, chromatographiert über Kieselerde, wobei mit einem Gemisch n-Hexan-Isopropyl-ether (8:2) eluiert wird, und man erhält 1,2 g des erwarteten Produktes.

$(\alpha)_D = +48,5^\circ \pm 2,5$  (c = 0,5 % Benzol)

RMN (CDCl<sub>3</sub>) ppm

1,27	: Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung des Zyklopropan
1,92 - 2,06	: Proton in 1-Stellung des Zyklopropan
3,2 bis 3,5	: Proton in 3-Stellung des Zyklopropan
6,3 bis 6,75	: Proton in 1-Stellung der Allylkette
5,9 - 6	: Proton in 2-Stellung der Allylkette
6,37	: Proton, welches von demselben Kohlenstoff getragen wird wie CN

Beispiel 13: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(zyklobutyl-  
oxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat  
von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

Phase A: Terbutyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-/(Z)-2-(zyklo-  
butyloxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat

4 g Terbutyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-/(Z)-2-karboxyethenyl/zyklopropankarboxylat werden in 20 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid gelöst, dann setzt man 1,7 cm<sup>3</sup> Zyklobutanol zu. Die Tempera-

tur wird auf 0/+5 °C gehalten, man setzt 3,45 g Dizyklohexylkarbodiimid, 28 mg Dimethylaminopyridin in 20 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid zu und rührt 2 Stunden lang bei etwa 5 °C und 2 Stunden lang bei Umgebungstemperatur. Man beseitigt den entstandenen Dizyklohexylharnstoff, konzentriert das Filtrat bis zur Trockene und chromatographiert über Kieselerde, wobei mit einem Gemisch n-Hexan-Isopropylether (9:1) eluiert wird. Man erhält 2,3 g des erwarteten Produktes.

RMN (CDCl<sub>3</sub>) ppm

- 1,23 - 1,26 : Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung des Zyклоpropan  
1,77 - 1,9 : Proton in 1-Stellung des Zyклоpropan  
2,95 bis 3,28: Proton in 3-Stellung des Zyклоpropan  
6,4 bis 6,8 : Proton in 1-Stellung der Allylkette  
5,7 - 5,9 : Proton in 2-Stellung der Allylkette  
5 : Proton in 1-Stellung der Zyклоbutylgruppe

Phase B: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(zyklobutyloxy-karboxyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylsäure

2,3 g des oben erhaltenen Produktes, 25 cm<sup>3</sup> Toluol und 250 mg Paratoluolschwefelsäure werden 15 Minuten lang unter Rückfluß gekocht, abgekühlt und 2 Stunden lang bei 0/+5 °C gerührt. Man filtert das Unlösliche und konzentriert das Filtrat bis zur Trockene, um 1,8 g des erwarteten Produktes zu erhalten.

-OH	: Säure	3500 cm <sup>-1</sup>
-C=O	: Säure	1735 cm <sup>-1</sup>
	+ Ester conj.	1702 cm <sup>-1</sup>
	gem di Me	1390 cm <sup>-1</sup>
		1380 cm <sup>-1</sup>

Phase C: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(zyklobutyloxy-

karbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)-  
 $\alpha$ -Zyan-3-Phenoxybenzyl

---

Man arbeitet wie in der vorangegangenen Phase A, ausgehend von 1,8 g des obigen Produktes und 2 g (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzylalkohol. Man führt zwei aufeinanderfolgende Chromatographien mit Kieselerde durch, wobei mit einem Gemisch Zyklohexan-Ethylazetat (9:1) eluiert wird, dann mit einem zweiten Gemisch n-Hexan-Isopropylether (8:2). Man erhält 3 g des erwarteten Produktes.

$(\alpha)_D = +45,5^\circ \pm 2^\circ$  (c = 0,6 % CHCl<sub>3</sub>)

RMN (CDCl<sub>3</sub>) ppm

- |             |   |
|-------------|---|
| 1,25 - 1,26 | : Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung des Zyklopropan        |
| 3,4         | : Proton in 3-Stellung des Zyklopropan                            |
| 6,5 bis 6,7 | : Proton in 1-Stellung der Allylkette                             |
| 5,8 - 6,0   | : Proton in 2-Stellung der Allylkette                             |
| 5,1         | : Proton in 1-Stellung der Zyklobutylgruppe                       |
| 6,4         | : Proton, welches von demselben Kohlenstoff wie CN getragen wird. |

Beispiel 14: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(zyklopentyl-oxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat  
 von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

---

Phase A: Terbutyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-/2-(zyklopentyl-oxykarbonyl)-ethynyl/zyklopropankarboxylat

---

Man arbeitet wie in Phase A von Beispiel 7, ausgehend von 5,8 g Terbutyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-/2-karboxyethynyl/zyklopropankarboxylat und 2,2 cm<sup>3</sup> Zyklopentanol. Man chromatographiert über Kieselerde, wobei mit einem Gemisch Hexan-Isopropylether (7:3) eluiert wird, und man erhält 4,8 g des erwarteten Produktes.

Infrarotspektrum (CHCl<sub>3</sub>)

Fehlen von OH

C≡C conj.	2230 cm <sup>-1</sup>
C=O	1727 cm <sup>-1</sup> - 1695 cm <sup>-1</sup>
gem. Dimethyl	{ 1395 cm <sup>-1</sup>
	{ 1380 cm <sup>-1</sup>
ter. But.	1372 cm <sup>-1</sup>

Phase B: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/2-zyklopentyloxykarbonyl-ethynyl/zyklopropankarboxylsäure

4,8 g des in Phase A erhaltenen Produktes in 50 cm<sup>3</sup> Toluol und 500 mg Paratoluolschwefelsäure werden 10 Minuten lang unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und unter reduziertem Druck bis zur Trockene konzentriert. Man erhält 3,6 g Produkt, welches in der folgenden Phase verwendet wird.

Phase C: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/2-zyklopentyloxykarbonyl-ethynyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

Man rührt 3,6 g des oben erhaltenen Produktes, 30 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid und 30 mg Dimethylaminopyridin. Man kühlt auf 0 °C ab und setzt 2,96 g Dizyklohexylkarbodiimid, dann 3,3 g (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzylalkohol in 10 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid zu. Es wird 5 Minuten lang bei 0 °C, dann 3 Stunden lang bei 20 bis 25 °C gerührt. Man filtriert den Dizyklohexylharnstoff und konzentriert das Filtrat unter reduziertem Druck bis zur Trockene. Man chromatographiert den Rückstand über Kieselerde, wobei mit einem Gemisch Zyklohexan - Ethylazetat eluiert wird, und man erhält 4,5 g des erwarteten Produktes. F = 72 °C.

RMN (CDCl<sub>3</sub>) ppm

- 1,25 und 1,37 : Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung des Zyklopropan  
 1,95 : Protonen in 1- und 3-Stellung des Zyklopropan  
 6,65 : Proton, welches von demselben Kohlenstoff wie CN getragen wird  
 5,25 : Proton in 1-Stellung der Zyklopentylgruppe

Phase D: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(zyklopentyloxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von  
(S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

Man arbeitet wie in Beispiel 10, Phase D, ausgehend von 3 g der obigen Verbindung, chromatographiert über Kieselerde, wobei mit einem Gemisch Zyklohexan-Ethylazetat (85:15) eluiert wird, und trennt 2,2 g des erwarteten Produktes ab.  
 $(\alpha)_D = + 43,5^\circ \pm 2,5$  (c = 0,5 % Benzol)

RMN (CDCl<sub>3</sub>) ppm

- 1,27 - 1,28 : Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung des Zyklopropan  
 1,92 - 2,06 : Proton in 1-Stellung des Zyklopropan  
 3,25 bis 3,57 : Proton in 3-Stellung des Zyklopropan  
 6,38 bis 6,7 : Proton in 1-Stellung der Allylkette  
 5,83 - 6,0 : Proton in 2-Stellung der Allylkette  
 5,25 : Proton in 1-Stellung der Zyklopentylgruppe  
 6,38 : Proton, welches von demselben Kohlenstoff wie CN getragen wird.

Beispiel 15: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(teramyloxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von  
(S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

Phase A: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2-teramyloxykarbonyl-  
ethynyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-  
phenoxybenzyl

---

Man rührt 2,5 g (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2-karboxyethynyl)-  
zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl in  
12,5 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid und 2,5 cm<sup>3</sup> Teramylalkohol, kühlt  
auf etwa 5 °C ab und setzt 82 mg N,N-Dimethylaminopyridin  
zu, dann 1,55 g Dizyklohexylkarbodiimid und rührt 4 Stunden  
und 30 Minuten lang bei 20 °C. Nach Abkühlung auf 0 °C wird  
das Unlösliche gefiltert, und das Filtrat wird unter redu-  
ziertem Druck konzentriert. Man chromatographiert den Rück-  
stand über Kieselerde, wobei mit einem Gemisch Zyklohexan-  
Ethylazetat (8:2) eluiert wird. Man erhält 1,35 g des er-  
warteten Produktes.

Infrarotspektrum (CHCl<sub>3</sub>)

-C≡C: 2235 cm<sup>-1</sup>

-C=O: Ester 1756 cm<sup>-1</sup>

Ester conj. 1699 cm<sup>-1</sup>

Aromaten { 1589 cm<sup>-1</sup>  
1489 cm<sup>-1</sup>

gem Dimethyl { 1392 cm<sup>-1</sup>  
1382 cm<sup>-1</sup>

Phase B: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(Z)-2-(teramyloxy-  
karbonyl)-ethyl/zyklopropankarboxylat von  
(S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

---

1,34 g des oben erhaltenen Produktes, welches in 20 cm<sup>3</sup>  
Ethylazetat gelöst ist, werden mit 220 mg 10%igem Palla-  
diumhydroxid in Bariumsulfat und 0,25 cm<sup>3</sup> Chinolin hydriert.  
Man beseitigt den Katalysator, konzentriert das Filtrat bis  
zur Trockene und chromatographiert den Rückstand über  
Kieselerde, wobei mit einem Gemisch Zyklohexan - Ethyl-  
azetat (9:1) eluiert wird, und man erhält 1,05 g des er-

warteten Produktes.

$$([\alpha]_D = +63,5^\circ \pm 2,5^\circ \text{ (c = 0,7 \% CHCl}_3\text{)})$$

RMN (CDCl<sub>3</sub>) ppm

- 1,26 - 1,27 : Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung des  
Zyklopropan
- 6,28 - 6,45 : Proton in 1-Stellung der Allylkette  
und
- 6,48 - 6,65
- 5,79 - 5,82 : Proton in 2-Stellung der Allylkette
- 6,38 : Proton, welches von demselben Kohlenstoff  
getragen wird wie CN
- 6,98 - 7,67 : aromatische Protonen
- 1,48 : Protonen der Methylgruppen in 1-Stellung  
der Teramylgruppe
- 0,9 (t) : Proton der Methylgruppe in 3-Stellung der  
Teramylgruppe

Beispiel 16: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(1-methyl-  
zyklobutyloxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropan-  
karboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

---

Phase A: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/2-(1-methylzyklobutyloxy-  
karbonyl)-ethynyl/zyklopropankarboxylat von  
(S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

---

Man arbeitet wie in Beispiel 15, ausgehend von 3,9 g  
(1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2-karboxyethynyl)-zyklopropan-  
karboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl und 4,3 g 1-  
Methylzyklobutanol. Es wird 18 Stunden lang bei 20 °C ge-  
rührt. Man chromatographiert mit einem Gemisch Zyklohexan-  
Ethylazetat (85:15). Man erhält 2,7 g des erwarteten Pro-  
duktes. F. = 76 °C.

RMN (CDCl<sub>3</sub>) ppm

- 1,23 - 1,35 : Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung des  
Zyklopropan

- 1,93 : Proton in 1- und 3-Stellung des Zyklopropan  
1,58 : Proton der Methylgruppe in 1-Stellung des  
Zyklopropan  
6,55 : Proton, welches von demselben Kohlenstoff  
wie CN getragen wird.

Phase B: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(1-methylzyklo-  
butyloxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat  
von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

---

Man arbeitet wie in Beispiel 15, ausgehend von 2,7 g des  
oben erhaltenen Produktes, und zwar in 15 Minuten. Es wird  
mit einem Gemisch Zyklohexan-Ethylazetat (95:5) eluiert.  
Man erhält 2,38 g des erwarteten Produktes. F. = 78 °C.

RMN (CDCl<sub>3</sub>) ppm

- 1,27 : Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung  
des Zyklopropan  
3,23 bis 3,55 : Proton in 3-Stellung des Zyklopropan  
6,23 bis 6,68 : Proton in 1-Stellung der Allylkette  
5,79 - 5,97 : Proton in 2-Stellung der Allylkette  
1,6 : Proton der Methylgruppe in 1-Stellung der  
Zyklobutylgruppe  
6,38 : Proton, welches von demselben Kohlenstoff  
wie CN getragen wird  
6,97 bis 7,6 : aromatische Protonen

Beispiel 17: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(neopentyloxy-  
karbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von  
(S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

---

Phase A: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/2-neopentyloxykarbonyl-  
ethynyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-  
phenoxybenzyl

---

Man arbeitet wie in Beispiel 15, ausgehend von 3,89 g (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2-karboxyethynyl)-zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl und 1 g Neopentylalkohol. Man rührt 4 Stunden lang bei Umgebungstemperatur, filtriert, wäscht das Filtrat mit n-Salzsäure, dann mit Wasser, trocknet und konzentriert unter reduziertem Druck bis zur Trockene. Der Rückstand wird über Kieselerde chromatographiert. Man eluiert mit einem Gemisch Zyklohexan-Ethylazetat (8:2) und erhält 3,8 g des erwarteten Produktes. F. = 67 °C.

RMN (CDCl<sub>3</sub>) ppm

1,25 und 1,36	: Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung des Zyklopropan
1,95	: Protonen in 1- und 3-Stellung des Zyklopropan
3,9	: Protonen in 1-Stellung der Neopentylgruppe
0,97	: Protonen der Methylgruppen der Neopentylgruppe
6,53	: Proton, welches von demselben Kohlenstoff wie CN getragen wird

Phase B: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(neopentyl-oxycarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von  
(S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

Man verwendet dieselbe Technik wie in Beispiel 15, um 2,6 g des oben erhaltenen Produktes zu hydrieren. Nach Ausscheidung des Katalysators wird das Filtrat mit n-Salzsäure gewaschen, dann mit Wasser, es wird getrocknet und unter reduziertem Druck bis zur Trockene konzentriert. Man chromatographiert den Rückstand zweimal über Kieselerde, wobei das erste Mal mit Zyklohexan-Ethylazetat (8:2), das zweite Mal mit Zyklohexan - Ethylazetat (95:5) eluiert wird. Man erhält 2 g des erwarteten Produktes.

$[\alpha]_D = +52,5^\circ \pm 2,5^\circ$  (c = 0,5 % Benzol)

RMN (CDCl<sub>3</sub>) ppm

- 1,27 - 1,275 : Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung  
des Zyklopropan
- 1,92 - 2,07 : Proton in 1-Stellung des Zyklopropan
- 3,25 bis 3,58: Proton in 3-Stellung des Zyklopropan
- 6,4 bis 6,75: Proton in 1-Stellung der Allylkette
- 5,9 - 6,1 : Proton in 2-Stellung der Allylkette
- 6,4 : Proton, welches von demselben Kohlenstoff  
wie CN getragen wird
- 3,87 : Protonen in 1-Stellung der Neopentylgruppe
- 0,97 : Protonen der Methylgruppen der Neopentyl-  
gruppe

Beispiel 18: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(1-methyl-  
zyklopentyloxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropan-  
karboxylat von (S)-~~α~~-Zyan-3-phenoxybenzyl

---

Phase A: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/2-(1-methylzyklopentyl-  
oxykarbonyl)-ethynyl/zyklopropankarboxylat von  
(S) -~~α~~-Zyan-3-phenoxybenzyl

---

Man arbeitet wie in Beispiel 15, ausgehend von 3 g (1R-  
cis)-2,2-Dimethyl-2-(2-karboxyethynyl)-zyklopropan-  
karboxylat von (S)-~~α~~-Zyan-3-phenoxybenzyl und 3 g 1-Methyl-  
zyklopentanol. Nach Chromatographie über Kieselerde, wobei  
mit einem Gemisch n-Hexan - Ethylazetat (8:2) eluiert wird,  
erhält man 2 g des erwarteten Produktes.

Infrarotspektrum (CHCl<sub>3</sub>)

-C=C- conj.	2230 cm <sup>-1</sup>
- C=O Ester	{ 1765 cm <sup>-1</sup>
Ester conj.	{ 1695 cm <sup>-1</sup>
Aromaten	{ 1585 cm <sup>-1</sup>
	{ 1485 cm <sup>-1</sup>

gem Dimethyl

$$\begin{cases} 1390 \text{ cm}^{-1} \\ 1380 \text{ cm}^{-1} \end{cases}$$

Phase B: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(1-methylzyklo-  
 pentyloxykarbonyl)-ethenyl)zyklopropankarboxylat  
 von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

---

Man arbeitet wie in Beispiel 15, ausgehend von 2 g des obigen Produktes. Als Eluierungsmittel wird ein Gemisch Hexan - Ethylazetat (9:1) verwendet. Man erhält 1,5 g des erwarteten Produktes.

$(\alpha)_D = +61,5^\circ \pm 2,5$  (c = 0,5 % CHCl<sub>3</sub>)

RMN (CDCl<sub>3</sub>) ppm

- 1,25 - 1,26 : Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung des  
 Zyklopropan  
 1,91 - 2,05 : Proton in 1-Stellung des Zyklopropan  
 3,4 (t) : Proton in 3-Stellung des Zyklopropan  
 6,3 bis 6,7 : Proton in 1-Stellung der Allylkette  
 5,8 - 6 : Proton in 2-Stellung der Allylkette  
 1,61 : Protonen der Methylgruppe in 1-Stellung  
 des Zyklopropan  
 6,38 : Proton, welches von demselben Kohlenstoff  
 wie CN getragen wird  
 1,67 : Protonen der Zyklopentylgruppe  
 6,9 bis 7,6 : aromatische Protonen

Beispiel 19: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(1-RS-zyklo-  
 propyl)-ethoxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropan-  
 karboxylat von RS- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

---

Man arbeitet wie in Beispiel 13, ausgehend von 2 g (1R-  
 cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-karboxyethenyl/zyklopropan-  
 karboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl und 0,8 cm<sup>3</sup>

1-RS-Zyklopropylethanol. Es wird 3 Stunden lang bei 12 °C gerührt. Nach Chromatographie wird mit einem Gemisch Hexan - Isopropylether (8:2) eluiert, und man erhält 0,960 g des erwarteten Produktes.

$(\alpha)_D = + 42^\circ \pm$  (c = 0,6 % CHCl<sub>3</sub>)

RMN (CDCl<sub>3</sub>) ppm

1,25 - 1,28 : Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung des Zyklopropan

3,25 bis 3,58: Proton in 3-Stellung des Zyklopropan

1,92 - 2,06 : Proton in 1-Stellung des Zyklopropan

6,4 bis 6,75: Proton in 1-Stellung der Allylkette

4,43 : Proton in 1-Stellung der Ethoxylgruppe

6,4 : Proton, welches von demselben Kohlenstoff wie CN getragen wird

1,28 - 1,38 : Protonen in 2-Stellung der Ethoxylgruppe

Beispiel 20: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(2-isopropylpropanoxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

3 cm<sup>3</sup> 1-Dimethylamin-1-chlor-2-methylpropen-1-yl (beschrieben in J. Org. Chem. 1970, 35, 3970), 3 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid werden gemischt, dann setzt man 3 g (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-karboxyethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl in 30 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid zu. Man rührt 15 Minuten lang bei Umgebungstemperatur, kühlt auf + 5 °C ab und setzt 5 cm<sup>3</sup> 2-Isopropylpropanol zu. Es wird 16 Stunden lang bei Umgebungstemperatur gerührt. Man wäscht mit Wasser, dann mit Salzwasser, trocknet und konzentriert unter reduziertem Druck bis zur Trockene. Man chromatographiert den Rückstand über Kieselerde, wobei mit einem Gemisch Zyklohexan - Ethylazetat (9:1) eluiert wird, und man erhält 2,25 g des erwarteten Produktes.

$(\alpha)_D = + 61,5^\circ \pm 2,5$  (c = 0,5 % Benzol)

RMN (CDCl<sub>3</sub>) ppm

- 1,27 : Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung des Zyklopropan
- 3,25 bis 3,57 : Proton in 3-Stellung des Zyklopropan
- 1,90 - 2,05 : Proton in 1-Stellung des Zyklopropan
- 6,3 bis 6,6 : Proton in 1-Stellung der Allylkette
- 5,8 - 5,9 : Proton in 2-Stellung der Allylkette
- 2,28 : Proton in 2-Stellung der Isopropylpropanylgruppe
- 6,4 : Proton, welches von demselben Kohlenstoff wie CN getragen wird.

Beispiel 21: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(1,1-dimethylallyloxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

---

Phase A: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/2-(1,1-dimethylallyloxykarbonyl)-ethynyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

---

Man arbeitet wie in Beispiel 15, ausgehend von 2 g (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/karboxyethynyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl und 3 cm<sup>3</sup> 2-Methyl-3-urten-2-ol mit 150 mg Dimethylaminopyridin. Man kühlt auf 0 °C ab, setzt 1,06 g Dizyklohexylkarbodiimid in 3 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid zu und rührt 16 Stunden lang bei Umgebungstemperatur. Nach Eluieren mit dem Gemisch Zyklohexan-Ethylazetat (9:1) werden 700 g des erwarteten Produktes abgetrennt.

Phase B: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(1,1-dimethylallyloxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

---

Man arbeitet wie in Beispiel 15, ausgehend von 450 mg des oben erhaltenen Produktes und erhält 370 mg des erwarteten Produktes.

$$(\alpha)_D = 40^\circ \quad (c = 0,5 \% \text{ Benzol})$$

RMN (CDCl<sub>3</sub>) ppm

1,27	: Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung des Zyklopropan
3,25 bis 3,6	: Proton in 3-Stellung des Zyklopropan
1,9 - 2,04	: Proton in 1-Stellung des Zyklopropan
6,32 - 6,68	: Proton in 1-Stellung der Allylkette in 3-Stellung des Zyklopropan
5,82 - 6,02	: Proton in 2-Stellung der Allylkette in 3-Stellung des Zyklopropan
1,57	: Proton der Methylgruppen in 1-Stellung des Allylesters
5,03 bis 5,37	: Proton in 3-Stellung des Allylesters
6 bis 6,5	: Proton in 2-Stellung des Allylesters
6,4	: Proton, welches von demselben Kohlenstoff wie CN getragen wird

Beispiel 22: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(zyklopropyl-  
oxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat  
von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

---

5,5 g (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-karboxyethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl, 26 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid, dann 0,9 g Zyklopropan werden gemischt. Man kühlt auf 0 °C ab, setzt 1 g Dimethylaminopyridin und 3 g Dizylohexylkarbodiimid zu und rührt eine Stunde und 30 Minuten lang bei 20 °C. Nach dem Filtern wird das Filtrat unter reduziertem Druck bis zur Trockne konzentriert,

man chromatographiert den Rückstand über Kieselerde, wobei mit einem Gemisch Zylohexan-Ethylazetat (85:15) eluiert wird. Man erhält 3,6 g des erwarteten Produktes.

F. = 62 °C.

RMN (CDCl<sub>3</sub>) ppm

1,27 - 1,3	: Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung des Zyklopropan
3,25 bis 3,4	: Proton in 3-Stellung des Zyklopropan
1,94 - 2,08	: Proton in 1-Stellung des Zyklopropan
6,4 bis 6,5	: Proton in 1-Stellung der Allylkette
5,8 - 6,0	: Proton in 2-Stellung der Allylkette
6,4	: Proton, welches von demselben Kohlenstoff wie CN getragen wird
7 bis 7,7	: aromatische Protonen
0,7 - 0,77	: Protonen des Zyklopropanesters

Beispiel 23: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-allyloxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)-~~α~~-Zyan-3-phenoxybenzyl

---

Man arbeitet wie in Beispiel 7, ausgehend von 2,75 g (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-karboxyethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)-~~α~~-Zyan-3-phenoxybenzyl und 0,8 cm<sup>3</sup> Allylalkohol. Bei der Chromatographie wird als Eluierungsmittel ein Gemisch n-Hexan-Isopropylether (8:2) verwendet. Man erhält 1,25 g des erwarteten Produktes.

(α)<sub>D</sub> = + 45° ± 3 (c = 0,35 % Benzol)

RMN (CDCl<sub>3</sub>) ppm

1,25 - 1,27	: Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung des Zyklopropan
3,22 bis 3,52	: Proton in 3-Stellung des Zyklopropan
1,93 - 2,07	: Proton in 1-Stellung des Zyklopropan
6,4 bis 6,75	: Proton in 1-Stellung der Allylkette

5,87 - 6,06	: Proton in 2-Stellung der Allylkette
4,6 - 4,7	: Protonen in 1-Stellung des Allylesters
5,7 bis 6,3	: Proton in 2-Stellung des Allylesters
5,1 bis 5,45	: Proton in 3-Stellung des Allylesters
6,3	: Proton, welches von demselben Kohlenstoff wie CN getragen wird
6,9 bis 7,6	: aromatische Protonen

Beispiel 24: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(propargyl-  
oxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat  
von (S)-~~α~~-Zyan-3-phenoxybenzyl

---

Phase A: Terbutyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-/(Z)-2-(pro-  
pargyloxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat

---

Man arbeitet wie in Beispiel 13, ausgehend von 3,6 g Terbutyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-/(Z)-2-karboxyethenyl/zyklopropankarboxylat und 1 cm<sup>3</sup> Propargylalkohol. Es wird 16 Stunden lang bei 20 °C gerührt. Man filtriert das Unlösliche, verdünnt das Filtrat mit Methylenchlorid, wäscht mit 0,1 n-Salzsäure, dann mit Wasser, bis Neutralität erreicht ist, trocknet und konzentriert unter reduziertem Druck bis zur Trockene. Man nimmt den Rückstand mit einem Gemisch Zylohexan-Ethylazetat (9:1) wieder auf und rührt 1 Stunde und 30 Minuten lang bei 20 °C. Man beseitigt das Unlösliche, konzentriert das Filtrat bis zur Trockene und chromatographiert den Rückstand über Kieselerde, wobei mit einem Gemisch Zylohexan-Ethylazetat (9:1) eluiert wird. Man erhält 2,1 g des erwarteten Produktes.

Infrarotspektrum (CHCl<sub>3</sub>)

-C=C-	} 3300 cm <sup>-1</sup> 2225 cm <sup>-1</sup>
-C=O Ester und conj.	
-C=C conj.	1629 cm <sup>-1</sup>

Phase B: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(propargyloxy-  
karbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylsäure

2,0 g des oben erhaltenen Produktes, gelöst in 20 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Toluol, werden mit 0,2 g Paratoluolschwefelsäure 20 Minuten lang unter Rückfluß gekocht. Es wird abgekühlt und 30 Minuten lang bei 0 °C gerührt. Man filtert das Unlösliche und konzentriert das Filtrat bis zur Trockene, um 1,59 g des erwarteten Produktes zu erhalten, welches in der folgenden Phase verwendet wird.

Phase C: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(propargyloxy-  
karbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von  
(S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

Man arbeitet wie in Beispiel 13, ausgehend von 1,59 des oben erhaltenen Produktes und 1,8 g (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzylalkohol. Nach 2stündiger Reaktion wird gefiltert, man konzentriert das Filtrat unter reduziertem Druck bis zur Trockene und chromatographiert den Rückstand über Kieselerde, wobei mit einem Gemisch Zyklohexan - Ethylazetat (9:1) eluiert wird. Man erhält 2,86 g des erwarteten Produktes.

$$(\alpha)_D = +44 \pm 1,5^\circ \quad (c = 1 \% \text{ CHCl}_3)$$

RMN (CDCl<sub>3</sub>) ppm

1,23 - 1,27	: Protonen der Methylgruppen in 2-Stellung des Zyklopropan
1,92 - 2,07	: Proton in 1-Stellung des Zyklopropan
3,18 bis 3,5	: Proton in 3-Stellung des Zyklopropan
6,46 - 6,65	: Proton in 1-Stellung der Allylkette
6,62 - 6,82	
5,87 - 6,05	: Proton in 2-Stellung der Allylkette
4,72 - 4,73	: Protonen in 1-Stellung der Propargylgruppe
2,47 (t)	: Proton in 3-Stellung der Propargylgruppe

- 6,3 : Proton, welches von demselben Kohlenstoff  
wie CN getragen wird  
6,92 - 7,6 : aromatische Protonen

Außer den eben im experimentellen Teil aufgeführten Verbindungen können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auch die folgenden Verbindungen erhalten werden:

- (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(n-undezyloxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl
- (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(1-methylzyklohexyloxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl
- (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(n-hexyloxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl
- (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(zyklobutylmethoxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl.

#### Untersuchung der Wirksamkeit der Verbindungen der Erfindung

#### Beispiel 25: Untersuchung der letalen Wirkung der Verbindungen der Beispiele 1, 3 und 5 an Hausfliegen

Bei den Versuchsinsekten handelt es sich um 4 Tage alte weibliche Hausfliegen. Mit Hilfe des Arnoldschen Mikro-manipulators wird 1  $\mu$ l Azetonlösung auf das Rückgrat der Insekten topisch aufgetragen. Man verwendet 50 Tiere pro Behandlung. Die Sterblichkeitskontrolle wird 24 Stunden nach der Behandlung vorgenommen.

Es wurde folgendes Ergebnis erhalten, ausgedrückt in LD 50 oder der erforderlichen Dosis (in Nanogramm), um 50 % der Insekten zu töten:

<u>Verbindung von Beispiel</u>	<u>LD 50 (in ng pro Tier)</u>
1	7,128
3	3,494
5	2,781

Schlußfolgerung: Bei dem durchgeführten Versuch zeigen die Produkte eine gute Wirksamkeit.

Beispiel 26: Untersuchung der letalen Wirkung an Larven von Spodoptera littoralis

Bei den Versuchen wird mit Hilfe des Arnoldschen Mikro-manipulators eine Azetonlösung auf das Rückgrat der Larven aufgetragen. Es werden 10 bis 15 Larven für jede Dosis des zu testenden Produktes verwendet. Dabei handelt es sich um Larven im vierten Larvenstadium, d. h. sie sind etwa 10 Tage alt, wenn sie bei 24 °C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgezogen werden. Nach der Behandlung werden die Tiere auf einen künstlichen Nährboden gegeben (Poitout-Boden).

Die Sterblichkeitskontrolle wird 48 Stunden nach der Behandlung durchgeführt.

Es wurde folgendes Ergebnis erhalten:

<u>Verbindung von Beispiel</u>	<u>LD50 (in ng pro Tier)</u>
1	3,602
3	3,260
5	7,920

Schlußfolgerung: Bei dem durchgeführten Versuch zeigen die Produkte eine gute Wirksamkeit.

Beispiel 27: Untersuchung der Wirksamkeit der Produkte von den Beispielen 1, 3, 5 und 6 an Larven von Epilachna Varivestriy

Bei den Versuchen wird die gleiche topische Verabreichung wie bei den Larven von Spodoptera vorgenommen. Man verwendet Larven des vorletzten Larvenstadiums, und nach der Behandlung werden die Larven mit Bohnenpflanzen versorgt. 71 Stunden nach der Behandlung wird die Sterblichkeitskontrolle durchgeführt. Es wurde folgendes Ergebnis erhalten:

<u>Verbindung von Beispiel</u>	<u>LD50 (in ng pro Tier)</u>
1	8,290
3	8,850
5	3,705
6	0,446

Schlußfolgerung: Bei dem durchgeführten Versuch zeigen die Produkte eine gute Wirksamkeit, insbesondere das Produkt von Beispiel 6.

Beispiel 28: Untersuchung der Schockwirksamkeit an Hausfliegen

Bei den Versuchsinsekten handelt es sich um 4 Tage alte weibliche Hausfliegen. Man arbeitet mit direkter Bestäubung in der Kearns- und March-Kammer, wobei als Lösungsmittel ein Gemisch von Azeton (5 %) und Isopar L (Erdöllösungsmittel) verwendet wird (Menge des eingesetzten Lösungsmittels: 2 ml in einer Sekunde). Man verwendet 50 Insekten pro Behandlung. Die Kontrollen werden alle Minuten bis zu 10 Minuten, dann zu 15 Minuten durchgeführt,

und KT 50 wird mit den herkömmlichen Methoden bestimmt.  
Es wurde folgendes Ergebnis erhalten:

<u>Verbindung von Beispiel</u>	<u>KT 50 (in min. Konz. 0,25 g/l</u>
1	1,226
3	3,340
5	4,390

Schlußfolgerung: Bei dem durchgeführten Versuch zeigen die Produkte, insbesondere das Produkt von Beispiel 1, eine bemerkenswerte Schockwirkung.

Beispiel 29: Wirksamkeit an Tetranychus Urticae

Man verwendet Bohnenpflanzen mit 2 Blättern, welche pro Blatt von 25 weiblichen Tetranychus Urticae befallen sind, und die sich unter einer belüfteten und ständig beleuchteten Abdeckung befinden. Die Pflanzen werden mit der Fisher-Pistole behandelt: pro Pflanze 4 ml toxische Lösung eines Gemisches mit gleichen Anteilen Wasser und Aceton, in dem sich das zu untersuchende Produkt befindet. Man läßt 12 Stunden lang trocknen, dann wird die Verseuchung durchgeführt. 80 Stunden später werden die Sterblichkeitskontrollen vorgenommen.

Die DL 50 des Produktes wurde mit einem Vorversuch mit 3 Dosen, dann mit einem Zusatzversuch mit 5 Dosen bestimmt. Bei diesem Produkt wurde mit einer Dosis von 0,586 g pro hl eine Sterblichkeit der Milben von 50 % erreicht.

Schlußfolgerung: Das Produkt von Beispiel 6 weist eine bemerkenswerte akarizide Wirksamkeit auf.

Beispiel 30: Untersuchung der Wirksamkeit der Verbindung  
von Beispiel 6 an Milbenschädlingen von Tieren

a) Untersuchung der Wirksamkeit an der Larve von Boophilus  
Microplus:

Die zu untersuchende Substanz wird in einem Gemisch aus Dimethylformamid, Emulgatoren und Arcopal gelöst, um ein 10%iges emulgierendes Konzentrat zu erhalten. Man verdünnt das Konzentrat mit Wasser, um Lösungen mit der gewünschten Konzentration von 10,5 und 1 ppm zu erhalten.

Mit Hilfe einer Zerstäubungsvorrichtung werden die verschiedenen oben genannten Lösungen auf Larven von tropischen Rinderzecken gesprüht, und zwar der Art Boophilus Microplus (Stämme Mexiko sensibel und DDT resistent). Nach 24 Stunden wird die Sterblichkeitsrate bestimmt, indem die toten und lebenden Larven gezählt werden. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Dosis des Produktes in ppm	Sterblichkeitsrate in %	
	Mexiko sensibel	DDT resistent
10	100	100
5	100	100
1	100	100

Schlußfolgerung: Das Produkt von Beispiel 6 weist eine bemerkenswerte Wirksamkeit auf.

b) Untersuchung der Wirksamkeit an erwachsenen Zecken  
(Rhipicephalus appendiculatus und Amblyomma hebraeum

Man verwendet Konzentrationen von 100, 10 und 1 ppm. Die Lösungen werden wie oben zerstäubt. Man verwendet 10 Zecken pro Konzentration. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Dosis des Produktes in ppm	Sterblichkeitsrate in %	
	Rhip. app.	Ambl. heb.
100	100	100
10	100	100
1	100	70

Schlußfolgerung: Das Produkt von Beispiel 6 weist eine bemerkenswerte Wirksamkeit auf.

c) Untersuchung der Wirksamkeit des Produktes auf die Inhibition der Vermehrung von Zecken Boophilus Microplus (Stamm Mexiko sensible)

Weibliche Boophilus Microplus werden vor dem Eierlegen 5 Minuten lang in die oben hergestellten Lösungen getaucht, dann werden sie zum Eierlegen in einem geheizten Raum untergebracht. Man bestimmt a) den Prozentsatz der Zecken, die nicht gelegt haben, b) die Menge der gelegten Eier anhand eines Vergleichstieres, c) nach 2 Wochen den Prozentsatz der Larven, die ausgeschlüpft sind.

Anhand der erhaltenen Zahlen wird die prozentuale Inhibition der Vermehrung errechnet; 100 % bedeutet, daß eine totale Inhibition erreicht ist, 0 % bedeutet, daß die Vermehrung der der Vergleichstiere entspricht. Man erhält:

Dosis in ppm	Inhibition in %
100	100
50	100
25	100
12,50	100
6,25	100

Schlußfolgerung: Das Produkt weist eine bemerkenswerte Wirksamkeit auf.

Beispiel 31: Untersuchung der fungiziden Wirksamkeit der  
(1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(methoxykarbo-  
nyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylsäure

---

Versuche an Klößern

Man verwendet eine 3%ige Karboxymethylamidonlösung in Wasser. Man gibt die zu untersuchende Verbindung in 1 cm<sup>3</sup> Azetonlösung, setzt ein Gemisch aus Sporen von Fusarium Roseum, Penicillium Roqueforti und Aspergillus Niger zu. 48 Stunden und 8 Tage nach Behandlung und Befall wird die Entwicklung der Schimmelbildung mit der eines nicht behandelten Vergleichsstoffes kontrolliert (Note 3 bis 0). Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

<u>Wirkstoff in %</u>	<u>nach 48 Stunden</u>	<u>nach 8 Tagen</u>
0,05	0	0
0,01	3	3
<u>Vergleichsstoff</u>	<u>3</u>	<u>3</u>

Schlußfolgerung: Das untersuchte Produkt weist eine gute fungizide Wirksamkeit auf.

Versuch an Ölen

Man verwendet eine Lösung mit 3 % einer synthetischen Flüssigkeit. Der Befall wird mit 5 cm<sup>3</sup> eines Gemisches aus Geotrichum, Trichosporon und Cephalosporium durchgeführt. Die Kontrolle wird quantitativ vorgenommen. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Wirkstoff in %	nach 48 Stunden	nach 8 Tagen
1	0	0
0,5	0	0
Vergleichsstoff	49 x 10 <sup>3</sup> Geo. + 80 x 10 <sup>3</sup> Tri. + 11 x 10 <sup>3</sup> Cep.	33 x 10 <sup>3</sup> Geo. + 15 x 10 <sup>3</sup> Tri.

Schlußfolgerung: Das untersuchte Produkt weist eine gute fungizide Wirksamkeit auf.

Beispiel 32: Untersuchung der bakteriziden Wirksamkeit der  
(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-/(Z)-2-(methoxykar-  
bonyl)-ethenyl/zyklopropa $\alpha$ karboxylsäure

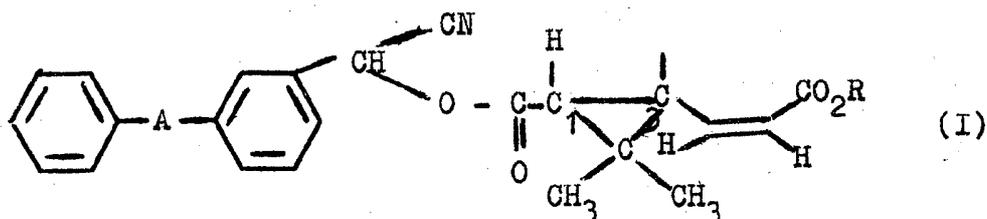
Versuche an Klebern

Man verwendet eine 3%ige Karboxymethylamidonlösung in Wasser. Man gibt die zu untersuchende Verbindung in 1 cm<sup>3</sup> Azetonlösung, setzt 5 cm<sup>3</sup> eines Gemisches aus Sporen von Aerobacter-Aerogenes, Pseudomonas Aeruginosa, Escherichia Coli, Serratia Marcescens und Bacillus Subtilis zu. Im Wärmeschrank wird dieses Gemisch 48 Stunden lang auf 37 °C, dann 6 Tage lang auf 20 °C gehalten. Die Kontrolle der Bakterienpopulation wird 48 Stunden und 8 Tage nach Behandlung und Befall mit der Methode der Verdünnungen im Serum und Einbettung in Nährbouillon vorgenommen. Mit diesem Arbeitsverfahren wurden folgende Ergebnisse erhalten:

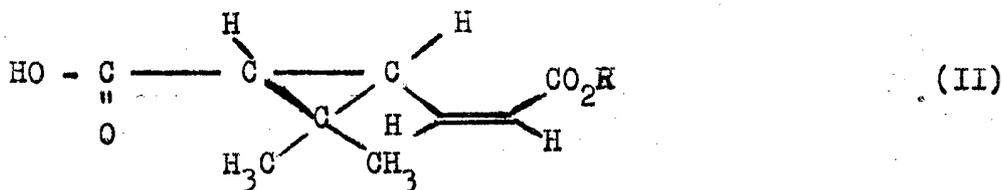


Erfindungsanspruch

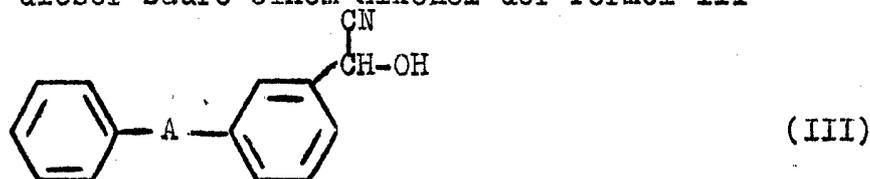
1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I in all ihren möglichen stereoisomeren Formen sowie von Gemischen dieser Stereoisomere



in der A ein Sauerstoffatom, eine Methylengruppe oder eine Carbonylgruppe darstellt und R ein lineares, verzweigtes oder zyklisches, gesättigtes oder ungesättigtes Alkylradikal darstellt, in der die Doppelbindung die Geometrie Z hat, gekennzeichnet dadurch, daß eine Säure der Formel II



in der die Doppelbindung mit der Geometrie Z und R dieselbe Bedeutung wie oben hat, oder ein funktionelles Derivat dieser Säure einem Alkohol der Formel III



in der A dieselbe Bedeutung wie oben hat, ausgesetzt wird.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß A ein Sauerstoffatom darstellt, daß der saure Zyklopropankuppler 1R-cis- oder 1R-trans-Struktur aufweist und dadurch, daß der Kohlenstoffträger des Zyanradikals im Alkoholkuppler (S)-Konfiguration aufweist.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß R ein Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl- oder tert.-Butylradikal darstellt.
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß R ein Zyklopropyl- oder Zyklopropylmethylnradikal darstellt.
5. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß eine der Verbindungen der Formel I, deren Bezeichnungen folgen, hergestellt wird:
  - (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(methoxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl
  - (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(ethoxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl
  - (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(isopropyloxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl
  - (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-(zyklopropylmethoxykarbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-phenoxybenzyl

-(1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-(zyklopropyloxy-  
karbonyl)-ethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -  
Zyan-3-phenoxybenzyl

-(1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-/(Z)-2-terbutoxykarbonyl)-  
ethenyl/zyklopropankarboxylat von (S)- $\alpha$ -Zyan-3-  
phenoxybenzyl.