



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.: C 07 C 67/10  
C 07 C 69/743  
C 07 C 69/635



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

⑫ PATENTSCHRIFT A5

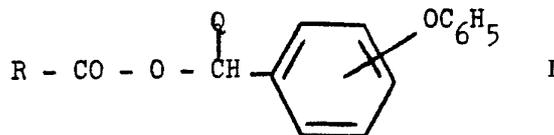
⑪

**621 109**

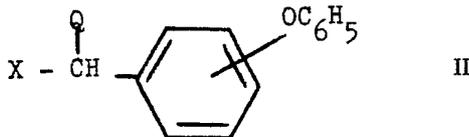
<p>⑰ Gesuchsnummer: 14181/76</p> <p>⑳ Anmeldungsdatum: 10.11.1976</p> <p>㉓ Priorität(en): 12.11.1975 GB 46700/75</p> <p>㉔ Patent erteilt: 15.01.1981</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 15.01.1981</p>	<p>⑦③ Inhaber: Shell Internationale Research Maatschappij B.V., Den Haag (NL)</p> <p>⑦② Erfinder: Derek Alexander Wood, Sittingbourne/Kent (GB)</p> <p>⑦④ Vertreter: Kirker &amp; Cie, Genève</p>
---	---

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Phenoxybenzylestern.

⑤⑦ Es werden Phenoxybenzylester der Formel



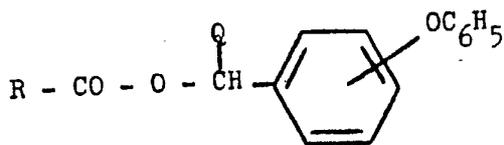
hergestellt. Diese sind als synthetische Pyrethroide wirksam. Um reine Produkte in guter Ausbeute zu erhalten, geht man so vor, dass man eine Säure der Formel R - COOH mit einer wasserlöslichen Base neutralisiert und das Gemisch dann in Anwesenheit eines Phasentransfer-Katalysators mit einer Lösung eines Benzylhalogenides der allgemeinen Formel



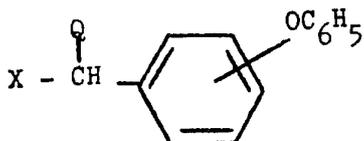
in einem im wesentlichen wasserunlöslichen organischen Lösungsmittel verrührt, wobei in den Formeln I und II R eine gegebenenfalls substituierte Cyclopropylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Benzylgruppe, X ein Halogenatom und Q ein Wasserstoffatom oder eine Cyano-Gruppe bedeuten.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Phenoxybenzylestern der allgemeinen Formel



dadurch gekennzeichnet, dass man eine Säure der Formel R-COOH mit einer wasserlöslichen Base neutralisiert und das Gemisch dann in Anwesenheit eines Phasentransfer-Katalysators mit einer Lösung eines Benzylhalogenides der allgemeinen Formel



in einem im wesentlichen wasserunlöslichen organischen Lösungsmittel verrührt, wobei in den Formeln I und II R eine gegebenenfalls substituierte Cyclopropylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Benzylgruppe, X ein Halogenatom und Q ein Wasserstoffatom oder eine Cyanogruppe bedeuten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Benzylhalogenid gemäss Formel II verwendet, worin X ein Chlor- oder Bromatom vertritt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserlösliche Base eine anorganische Base verwendet.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass man eine im wesentlichen wasserlösliche organische Flüssigkeit, in der das Benzylhalogenid weitgehend löslich ist, verwendet.

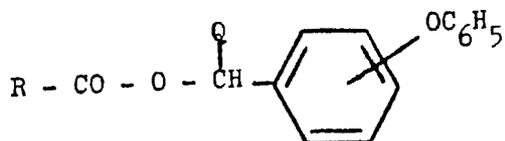
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass man als Phasentransfer-Katalysator ein quaternäres Ammoniumsalz oder ein Phosphoniumsalz verwendet.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Phasentransfer-Katalysator einen makrocyclischen Polyäther verwendet.

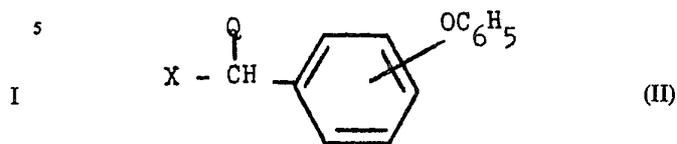
7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man als Säure der Formel R-COOH Tetramethylcyclopropancarbonsäure, Dimethyldichlorvinylcyclopropancarbonsäure, Dimethyldibromvinylcyclopropancarbonsäure oder 2-(4-Chlorphenyl)-3-methylbuttersäure verwendet.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von substituierten Benzylestern von Cyclopropancarbonsäuren oder Phenyllessigsäuren; die erfindungsgemässen Verbindungen sind äusserst aktiv als Schädlingsbekämpfungsmittel und gehören zu der als «synthetische Pyrethroide» bekannten Verbindungsgruppe.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung eines Phenoxybenzylesters der allgemeinen Formel



ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Säure der Formel R-COOH mit einer wasserlöslichen Base neutralisiert und dann mit einer Lösung eines Benzylhalogenides der Formel



in einem im wesentlichen mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel in Anwesenheit eines Phasentransferkatalysators verrührt; R bedeutet in den obigen Formeln eine gegebenenfalls substituierte Cyclopropylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Benzylgruppe; X steht für ein Halogen- vorzugsweise ein Chlor- oder Bromatom und Q für ein Wasserstoffatom oder die Cyanogruppe.

Die Neutralisation der wässrigen Säurelösung kann mit Hilfe einer beliebigen wasserlöslichen Base erfolgen, jedoch verwendet man vorzugsweise der Einfachheit halber und aus wirtschaftlichen Gründen eine anorganische Base, wie Kaliumcarbonat oder -hydroxid.

Als organische Phase für das Benzylhalogenid kann zwar theoretisch jede mit Wasser nicht mischbare organische Flüssigkeit verwendet werden, jedoch ist es im allgemeinen zweckmässig, eine organische Flüssigkeit zu verwenden, in welcher das Benzylhalogenid wenigstens einigermassen löslich ist. Im übrigen erleichtert es die Gewinnung des Esterprodukts oft, wenn das flüssige organische Lösungsmittel leichter als Wasser ist. Als zweckmässige Lösungsmittel seien genannt Benzol, Toluol und Petroläther und auch vermischte Xylole, Trimethylbenzol oder Kerosin können als Lösungsmittel für das Benzylhalogenid verwendet werden, da dann die resultierende Lösung des Esters unmittelbar und ohne Isolierung des Esters zur Herstellung eines emulgierbaren Konzentrats mit Pestizidwirkung verwendet werden kann.

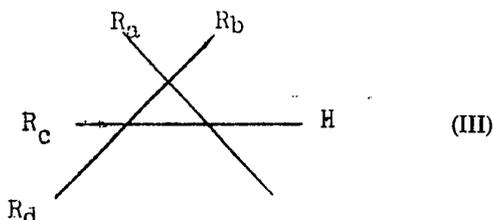
Als Phasentransferkatalysator kann jedes beliebige Reagenz verwendet werden, das in einem wässrig-organischen Zweiphasensystem Zwischenphasenreaktionen beschleunigt; üblich sind hierfür als Katalysatoren unter anderem quaternäre Ammonium- und Phosphoniumsalze. Wirtschaftliche Überlegungen sprechen für die Bevorzugung von quaternären Ammoniumsalzen, worunter Tetraalkylammoniumhalogenide besonders bevorzugt sind. Anstatt dessen können als Phasentransferkatalysatoren auch die makrocyclischen Polyäther verwendet werden, die in englischsprachigen Ländern als «crown ethers» bekannt sind. Diese Verbindungen und ihre Herstellung sind in der Literatur beschrieben, z.B. in Tetrahedron Letters Nr. 18 (1972) S. 1793-1796, und entsprechen in ihrer Bezeichnung gewöhnlich der Gesamtzahl an Atomen, die den makrocyclischen Ring bilden, zusammen mit der Anzahl von Sauerstoffatomen in dem Ring. So wird der makrocyclische Polyäther, dessen chemische Bezeichnung 1, 4, 7, 10, 13, 16-Hexaoxacyclooctadecan ist, als «18-crown-6» bezeichnet. Andere Verbindungstypen, die als Phasentransferkatalysatoren verwendet werden können, sind z.B. quaternäre Ammonium-Anionenaustauscherharze (zweckmässigerweise in der Hydroxyform).

Die Konzentration des Katalysators kann weitgehend schwanken, jedoch ist zu berücksichtigen, dass bei niedrigeren Konzentrationen (z.B. 1 Mol.-% oder weniger) höhere Reaktionstemperaturen notwendig sind um die Veresterung innerhalb einer vernünftigen Zeit abzuschliessen, während andererseits höhere Konzentrationen (z.B. über 10 Mol.-%) selbstverständlich die Kosten für den zu einer gegebenen Menge Ester benötigten Katalysator erhöhen. So führt beispielsweise die Verwendung von 5 Mol.-% Katalysator bei 65 bis 70°C zu einer 20-30fachen Verringerung der Reaktionszeit gegen-

über der gleichen Konzentration bei Raumtemperatur und eine Verringerung der Katalysatorkonzentration auf 1 Mol.-% erhöht die Reaktionszeit auf das 2-3fache. Die Wahl der Reaktionstemperatur und der Katalysatorkonzentration sind daher voneinander unabhängig und hängen im Einzelfall von den jeweils zu berücksichtigenden wirtschaftlichen Faktoren ab.

In den der allgemeinen Formel I entsprechenden Phenoxybenzylestern kann R zweierlei Bedeutungen haben:

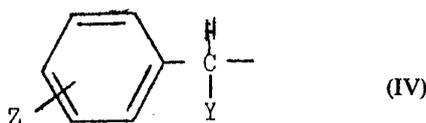
(1.) vorzugsweise ist R eine Cyclopropylgruppe der allgemeinen Formel III



worin  $R_a$  und  $R_b$  je eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere Methyl, oder ein Halogen- insbesondere ein Chloratom bedeuten, oder worin  $R_a$  und  $R_b$  gemeinsam eine Alkylengruppe mit 2 bis 6, insbesondere 3 C-Atomen bilden, oder worin  $R_a$  für ein Wasserstoffatom und  $R_b$  für eine Alkylgruppe mit 2 bis 6 C-Atomen, insbesondere eine Isobutenylgruppe, oder für eine Halogenylgruppe mit 2 bis 6 C-Atomen und 1 bis 3 Chlor- oder Bromatomen, insbesondere eine Mono- oder Dichlorvinylgruppe, stehen; während  $R_c$  und  $R_d$  je eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere Methyl vertreten, oder  $R_c$  Wasserstoff ist und  $R_d$  eine Alkylgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere eine Isobutenylgruppe, oder auch eine Halogenalkenylgruppe mit 2 bis 6 C-Atomen und 1 bis 3 Chlor- oder Bromatomen, insbesondere eine Mono- oder Dichlorvinylgruppe bedeutet, oder worin  $R_c$  und  $R_d$  gemeinsam eine Alkylengruppe mit 2 bis 6, insbesondere 3 C-Atomen bilden;

R kann in Formel I jedoch auch stehen für:

(2.) eine Benzylgruppe der allgemeinen Formel IV



worin Z ein Halogen-, vorzugsweise ein Chloratom oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, z.B. die Methoxygruppe, bedeutet und Y eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere eine Gruppe mit verzweigter Kette, wie eine Isopropylgruppe bedeutet.

Der Phenoxy substituent steht in den Phenoxybenzylestern der allgemeinen Formel I vorzugsweise in 3-Stellung.

Wie ersichtlich sind in den erfindungsgemäss hergestellten Phenoxybenzylestern sowohl asymmetrische Kohlenstoffatome wie Doppelbindungen vorhanden, so dass die Ester in mehreren stereoisomeren Formen existieren können, die mit Hilfe des erfindungsgemässen Verfahrens einzeln oder im Gemisch erhalten werden. Das betreffende Stereoisomer bzw. das Gemisch aus Stereoisomeren kann dadurch erhalten werden, dass man als Ausgangsmaterial die entsprechende stereoisomere Carbonsäure und/bzw. oder das entsprechende stereoisomere Phenoxybenzylhalogenid verwendet.

Besonders wertvoll ist das erfindungsgemässe Verfahren, wenn es sich um die Herstellung von  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzylester von Tetramethyl-Cyclopropan-carbonsäure, Dimethyldichlorvinyl-Cyclopropan-carbonsäure, Dimethyldibrom-

vinyl-Cyclopropan-carbonsäure und 2-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-Buttersäure handelt, da diese Ester eine für die Praxis interessante Pestizid-, insbesondere Insektizidwirkung aufweisen.

Das erfindungsgemässe Verfahren zeigt verschiedene Vorteile gegenüber konventionellen Veresterungsverfahren, bei denen kein Phasentransfer-Katalysator verwendet wird. So entstehen bei den üblichen Verfahren normalerweise bedeutende Mengen an Verunreinigungen (z.B. dem durch Halogenwasserstoff zwischen zwei Molekülen Benzylhalogenid gebildeten Olefin), deren Entfernung nur mit Hilfe einer umständlichen Kristallisationsprozedur möglich ist. Das erfindungsgemässe Arbeiten unter Verwendung eines Phasentransfer-Katalysators führt zu einem Produkt, das wesentlich weniger Verunreinigungen enthält. Ausserdem lässt sich bei Verwendung eines Phasentransfer-Katalysators das Verfahren bei höheren Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer durchführen und da das organische Lösungsmittel für das Benzylhalogenid das gleiche sein kann, als das für ein emulgierbares Konzentrat mit Pestizidwirkung verwendete, kann man das Verfahren derart durchführen, dass der Ester zum Schluss in organischer Lösung anfällt, die durch Zusatz geeigneter oberflächenaktiver Mittel unmittelbar, d.h. ohne weiteres Aufarbeiten, in ein emulgierbares Pestizidkonzentrat überführt werden kann.

Die Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung.

#### Beispiel 1

Eine Lösung von 2,2,3,3-Tetramethylcyclopropan-Carbonsäure (470 g; 3,3 Mol) in Wasser (1200 ml) und Kaliumcarbonat (228 g; 1,65 Mol) wurde behandelt mit einer Lösung von  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzylbromid (864 g; 3,0 Mol) in Toluol (1500 ml), die den Phasentransfer-Katalysator Tetrabutylammoniumbromid (48 g; 5 Mol.-%) enthält. Das Gemisch wurde unter kräftigem Rühren auf 30°C erwärmt. Der Ablauf der Reaktion und deren Vollendung wurde bestimmt mit Hilfe von Dünnschichtchromatographie, wozu vorbe-

schichtete Platten (Silikagel 60F-254) von Merck verwendet wurden, nachdem sie in folgendem Lösungsmittelgemisch entwickelt worden waren: Äthylacetat 1 Vol., Chloroform 2 Vol. und Hexan 7 Vol. Die Reaktion wurde so lange fortgesetzt bis sich unter UV-Licht kein Benzylbromid mehr zeigte. Wenn die Umsetzung nach etwa 24 Stunden vollständig war wurde die wässrige Phase abgetrennt und die Toluollösung mit 5%iger wässriger Kaliumcarbonatlösung (2x je 1 Liter) und Wasser (2x je 1 Liter) ausgewaschen und durch eine Silikagelschicht (100 g) filtriert. Nach Eindampfen der Lösung unter vermindertem Druck und Entgasen unter Hochvakuum (0,1 mm Hg bei 50°C) schied sich das Rohprodukt (1070 g, Reinheit 92%) ab. Das Rohprodukt wurde dann dadurch verbessert, dass man es in 2 Liter Methanol löste und daraus unter Rühren und Kühlen wieder auskristallisierte. Dann wurde ein Filterstab eingeführt und die Mutterlauge (1230 ml) abgesaugt. Der im Reaktor zurückbleibende Feststoff wurde geschmolzen, eingedampft und schliesslich unter Hochvakuum entgast, so dass man  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan-carboxylat (953 g, Reinheit 95%) erhielt.

Die Ausbeute an gereinigtem Produkt betrug 86,4%, berechnet auf Benzylbromid als Ausgangsprodukt.

#### Beispiel 2

Ein Gemisch aus 2,2,3,3-Tetramethylcyclopropan-Carbonsäure (7,8 g 0,055 Mol), Kaliumcarbonat (3,8 g, 0,027 Mol) Wasser (40 ml), Tetrabutylammoniumbromid (1,5 g, 10 Mol.-%),  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzylbromid (14,4 g, 0,05 Mol) und Toluol (50 ml) wurde bei 25°C 5 Stunden gerührt. Dann wurde die wässrige Phase abgetrennt und die Toluol-

schicht zweimal mit 5%iger Kaliumcarbonatlösung und zweimal mit Wasser gewaschen. Nach Filtrieren der Lösung über eine Silikagelschicht (3 g) und Abdampfen blieb ein blasgelbes Öl zurück (17,4 g; Reinheit 92%). Nach Umkristallisieren aus Hexan erhielt man reines  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropancarboxylat, Fp. 50°-51°C.

Weitere Versuche bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Konzentrationen des Phasentransfer-Katalysators zeigten, dass eine völlige Umsetzung bei einer Katalysatormenge von 5 Mol-Prozent u. 65°C 1 Stunde brauchte, während sie bei einer Katalysatormenge von 1 Mol.-% und 70°C drei Stunden benötigte.

#### Beispiel 3

Ein Gemisch aus 2-(4-Chlorphenyl)-3-methylbuttersäure (703 g, 3,3 Mol), Wasser (1500 ml), Kaliumcarbonat (228 g, 1,65 Mol) und Tetrabutylammoniumbromid (48 g, 5 Mol.-%) wurde behandelt mit einer Lösung von  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzylbromid (864 g, 3,0 Mol) in Toluol (1500 ml). Das Gemisch wurde unter kräftigem Rühren auf 35°C erwärmt. Die Geschwindigkeit und Vollständigkeit wurde bestimmt durch Dünnschichtchromatographie mit vorbeschichteten Platten nach Merck (Silikagel 60 F-254), die in einem Lösungsmittelgemisch aus 1 Volumen Äthylacetat, 2 Volumina Chloroform und 7 Volumina Hexan entwickelt worden waren. Die Umsetzung wurde fortgesetzt bis unter UV-Licht kein Bromnitril mehr festgestellt werden konnte.

Nach Vervollständigung der Reaktion, d.h. nach etwa 60 Stunden wurde die wässrige Phase abgetrennt und die Toluolschicht zweimal mit je 1 Liter 5%iger wässriger Natriumcarbonatlösung und zweimal mit je 1 Liter Wasser gewaschen und durch eine Silikagelschicht (100 g) filtriert.

Die resultierende Lösung wurde unter vermindertem Druck eingedampft und zum Schluss unter Hochvakuum (0,1 mm Hg bei 50°C) entgast und ergab  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-2-(4-chlorphenyl)-3-methylbutyrat (1258 g; Reinheit 98%).

Die Ausbeute, berechnet auf Benzylbromid betrug 98%.

#### Beispiel 4

Ein Gemisch aus 2-(4-Chlorphenyl)-3-methylbuttersäure (11,68 g, 0,055 Mol), Kaliumcarbonat (3,79 g, 0,0275 Mol), Wasser (50 ml),  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzylbromid (14,4 g, 0,05 Mol), Toluol (50 ml) und Tetrabutylammoniumbromid (1,5 g, 10 Mol.-%) wurde 24 Stunden bei 25°C gerührt und gemäss Beispiel 3 aufgearbeitet.

Das gewünschte Produkt schied sich am Boden als Öl ab; Ausbeute 97%; Reinheit 96%.

#### Beispiel 5

Es wurde nach Beispiel 4 gearbeitet, wobei die gleichen Reaktionsteilnehmer in gleicher Menge verwendet wurden, ausser dass das Tetrabutylammoniumbromid in einer Menge von nur 0,15 g (1 Mol.-%) verwendet wurde. Nach 5 Stunden Umsetzung bei 70°C wurde das gewünschte Produkt in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten.

#### Beispiel 6

Es wurde nach Beispiel 4 mit den gleichen Reaktionsteilnehmern in den gleichen Mengen gearbeitet, ausser dass das Tetrabutylammoniumbromid in einer Menge von 0,75 g (5 Mol.-%) verwendet wurde. Nach einer Umsetzung von 2 Stunden bei 65°C erhielt man das gewünschte Produkt in quantitativer Ausbeute.

#### Beispiel 7

Ein Gemisch aus 2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)-cyclopropan-Carbonsäure (11,55 g 0,055 Mol), Wasser (50 ml),

Kaliumcarbonat, (3,7 g, 0,0275 Mol), 3-Phenoxybenzylbromid (13,15 g, 0,05 Mol), Toluol (50 ml) und Tetrabutylammoniumbromid (0,75 g, 5 Mol.-%) wurde bei 65°C etwa 48 Stunden lang gerührt. Man erhielt das gewünschte Produkt in annähernd quantitativer Ausbeute.

#### Beispiel 8

Ein Gemisch aus 2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)-cyclopropan-Carbonsäure (311 g, 1,49 Mol), Wasser (700 ml), Kaliumcarbonat (104 g, 0,75 Mol),  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzylbromid (395 g, 1,37 Mol), Toluol (700 ml) und Tetrabutylammoniumbromid (4,4 g, 1 Mol.-%) wurde 10 Stunden bei 65°C gerührt.

Nach Aufarbeiten gemäss Beispiel 3 erhielt man  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)-cyclopropancarboxylat (550 g). Ausbeute, berechnet auf  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzylbromid: 96,5%.

#### Beispiel 9

Ein Gemisch aus 2,2,3,3-Tetramethylcyclopropan-Carbonsäure (4,7 kg, 33 Mol), Wasser (12 l), Kaliumcarbonat (2,28 kg, 16,5 Mol),  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzylbromid (8,64 kg, 30 Mol), Toluol (15 l) und Tetrabutylammoniumbromid (96 g, 1 Mol.-%) wurde 5 Stunden bei 60°C gerührt.

Beim Aufarbeiten gemäss Beispiel 1 erhielt man  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropancarboxylat (9,28 g, Reinheit = 97%), Ausbeute, berechnet auf Benzylbromid: 85,7%.

#### Beispiel 10

Es wurde gemäss Beispiel 2 gearbeitet, wobei  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzylchlorid und 1 Mol.-% Tetrabutylammoniumbromid als Katalysator verwendet wurden. Nach 6-stündigem Rühren des Gemisches bei 90°C erhielt man das gewünschte Produkt in gleicher Ausbeute wie bei Beispiel 2.

#### Beispiel 11

Es wurde nach Beispiel 6 gearbeitet, wobei die gleichen Reaktionsteilnehmer in gleichen Mengen verwendet wurden, ausser dass als Katalysator 0,65 g (5 Mol.-%) 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan verwendet wurde. Das Gemisch wurde 20 Stunden bei 65°C gerührt und dann wie oben aufgearbeitet; das gewünschte Produkt fiel in einer Ausbeute von 98,2% an.

#### Beispiel 12

Es wurde nach Beispiel 6 gearbeitet, wobei jedoch keinerlei Katalysator verwendet wurde. Nach einer 120 Stunden dauernden Umsetzung bei 65°C waren nur etwa 40% des Bromides in das gewünschte Produkt überführt worden.

#### Beispiel 13

Ein Gemisch aus cis-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dibromovinyl)-cyclopropancarbonsäure (2,2 g, 0,0074 Mol), Wasser (5 ml), Kaliumcarbonat (0,5 g, 0,0037 Mol),  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzylbromid (1,94 g, 0,00674 Mol), Methylenchlorid (35 ml) und Tetrabutylammoniumbromid (0,1 g, 4,6 Mol.-%) wurde 10 Stunden bei 40°C gerührt. Nach Aufarbeiten des Produktes gemäss Beispiel 3 erhielt man cis- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dibromovinyl)-cyclopropancarboxylat (3,4 g, 0,00673 Mol). Ausbeute, berechnet auf  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzylbromid: 99,9%.

#### Beispiel 14

Es wurde nach Beispiel 13 gearbeitet, wobei trans-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dibromovinyl)-cyclopropancarbonsäure unter den gleichen Reaktionsbedingungen und mit den gleichen

Mengen verwendet wurde. Die Ausbeute an Transester, berechnet auf  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzylbromid, betrug 100%.

*Beispiel 15*

Es wurde nach Beispiel 13 gearbeitet wobei (–) cis-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dibromvinyl)-cyclopropan-carbonsäure unter den gleichen Reaktionsbedingungen und in gleichen Mengen verwendet wurde. Die Ausbeute, berechnet auf  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzylbromid, betrug 100%;  $[\alpha]_D = -11,1^\circ$ .

*Beispiel 16*

Ein Gemisch aus (–) 2-(4-Chlorphenyl)-3-methylbuttersäure (46,75 g, 0,22 Mol), Kaliumcarbonat (15,2 g, 0,11 Mol), Wasser (100 ml),  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzylbromid (57,6 g, 0,2 Mol), Methylenchlorid (150 ml) und Tetrabutylammoniumbromid (1,4 g, 2 Mol.-%) wurde 24 Stunden unter Rückfluss gerührt.

Das gewünschte Produkt schied sich als Öl am Boden ab. Die Ausbeute betrug 82,4 g = 99,4%; Reinheit 97%;  $[\alpha]_D = +7,3^\circ$ .