



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 3329/80

(22) Indleveringsdag: 01 aug 1980

(24) Løbedag: 09 nov 1979

(41) Alm. tilgængelig: 01 aug 1980

(44) Fremlagt: 03 jun 1991

(86) International ansøgning nr.: PCT/US79/00971

(86) International indleveringsdag: 09 nov 1979

(85) Videreførelsesdag: 01 aug 1980

(30) Prioritet: 04 dec 1978 US 966405

(51) Int.Cl.⁵

C 07 C 69/743

C 07 C 33/46

C 07 C 25/18

C 07 C 22/04

C 07 C 43/23

(71) Ansøger: *FMC CORPORATION; 2000 Market Street; Philadelphia; Pennsylvania 19103, US

(72) Opfinder: Ernest Lockhart *Plummer; US

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Insekticide cyclopropancooxylater samt insekticide eller acaricide præparater indeholdende disse

(56) Fremdragne publikationer

DK pat. nr. 139573

(57) Sammendrag:

3329-80

Substituerede [1,1'-biphenyl]-3-ylmethyl-3-(2,2-dihaloethenyl)-2,2-dimethylcyclopropancooxylater og mellemprodukter herfor, substituerede [1,1'-biphenyl]-3-ylmethylforbindelser. Forbindelserne kan fremstilles ved flere fremgangsmåder.

De substituerede [1,1'-biphenyl]-3-ylmethyl-3-(2,2-dihaloethenyl)-2,2-dimethylcyclopropancooxylater kan bekæmpe en hel række insekter og acarier.

Opfindelsen angår bioeffektive præparater, mere specielt angår opfindelsen hidtil ukendte carboxylsyreestere, der er pyrethroide insekticider, samt insekticide og acaricide præparater indeholdende de omhandlede estere.

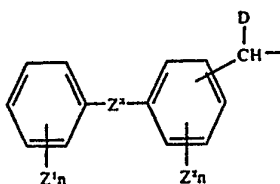
5

Pyrethrinerne har i lang tid været af interesse som insekticider. Lige siden det er blevet opdaget, at pyrethrinerne er organiske estere, er forskellige syntetiske modifikationer blevet foretaget i carboxylsyre og i alkoholgrupperne på hver side af esterbindingen. Mange af de syntetiske pyrethroider er mere effektive end de naturlige pyrethriner, og modifikationer foretaget for nylig har løst et kronisk pyrethrinproblem, nemlig ustabilitet over for luft og lys.

15

Carboxylsyregruppen i de før omtalte estere er ofte en 2,2-dimethylcyclopropan-1-carboxylsyre med forskellige substituenten i 3-stillingen. En gruppe pyrethroider af øjeblikkelig kommerciel interesse indeholder 2,2-dihaloethenylgruppen i 3-stillingen; f.eks. omtales pyrethroider indeholdende 3-(2,2-dichlorethenyl)- og 3-(2,2-dibromethenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylsyreenhederne i Elliot, et al., USA patentskrift nr. 4 024 163, udstedt 17. maj 1977, svarende til DK fremlæggelsesskrift nr. 139 573. I DK fremlæggelsesskrift nr. 139 573 omtales en hel række alkoholer til anvendelse som denne del af pyrethroidesterne, der ud fra det kendskab, man har om kravet til sådanne alkoholer, giver den ønskede virkning inden for pyrethroider. Bl.a. omtales en alkohol betegnet VI

30



VI

35

hvor Z^3 er en brodannende gruppe $-CH_2-$ eller $-O-$ eller $-S-$ eller $-CO-$.

En uheldig egenskab ved de i DK fremlæggelsesskrift nr. 139 573 omhandlede forbindelser, der som sådanne ellers er særdeles effektive, er imidlertid, at de insekter, der dræbes, også omfatter de, der lever af mider, hvorimod miderne ikke selv dræbes, således at mængden af mider forøges enormt. Problemet kan kun løses ved at tilsætte det anvendte pyrethroid et acaricid.

Mange variationer indenfor alkoholgruppen i de før omtalte estere er således blevet omtalt. De alkoholer, der forekommer i de mest aktive pyrethroider af kommerciel interesse, er velkendte indenfor fagområdet, og de kan beskrives ved den almene formel



hvor R^1 betegner hydrogenatom, en alkynylgruppe, en methylgruppe eller en cyanogruppe; og R^2 betegner en phenoxygruppe, en phenylgruppe eller en phenylthiogruppe. Eksempler på alkoholerne er 3-phenoxybenzylalkohol og α -cyano-3-phenoxybenzylalkohol.

Ifølge M. Elliot, Bull. Wld. Hlth. Org., 44 315 (1970), er det "nødvendigt for kraftigt pyrethrinlignende virkning" at alkoholgruppen betegnet med $HO-[C-D-E-F]$, indeholder visse særligt opbyggede enheder. Det er nødvendigt, at enheden C er et tetraedrisk carbonatom kemisk bundet ikke alene til det alkoholiske oxygenatom O, men til enheden D, resten af en cyclopentenolonring, en ben-

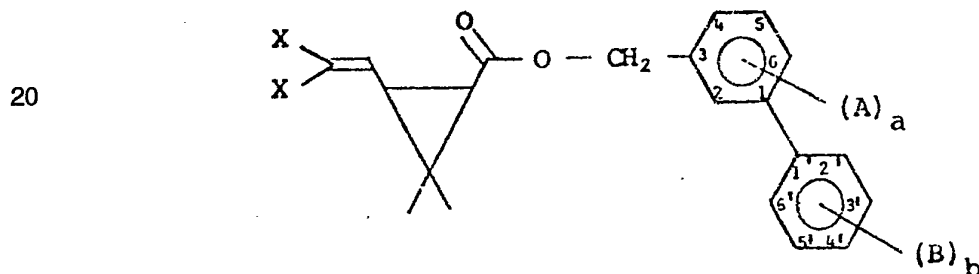
zen- eller furanring, eller $C\equiv C$, således, at "carbonatomerne i C, D og E er coplanære". "Enheden E er $-CH_2-$, $-O-$ eller $-CO-$, eller en sterisk ækvivalent binding, således at et umættet center F (en olefin- eller acetylenbinding, et konjugeret system af dobbeltbindinger eller en aromatisk ring) kan optage en position skråt på retningen defineret af C, D og E". Alkoholgrupperne i de mest aktive pyrethroide estere af øjeblikkelig kommerciel interesse indeholder alle en bindingsenhed E, f.eks. $-O-$ i de ovenfor nævnte alkoholer. USA patentskrift nr. 4 130 657, udstedt 19. december 1978 omtaler, at bindingsenheden E ikke er krævet, og at [1,1'-biphenyl]-3-ylmethyl-3-(2,2-dihaloethenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylater, hvori halogenet er chlor eller brom, udviser insekticid og acaricid virkning.

Det har nu overraskende vist sig at [1,1'-biphenyl]-3-ylmethyl-3-(2,2-dihaloethenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylater, der indeholder substituerede grupper, valgt blandt halogen, haloalkyl, lavere alkyl, lavere alkoxy og nitro på benzenringene af biphenylenheden, udviser udtalt insekticid og acaricid virkning, idet virkningen er specielt langvarig, selvom der ikke findes det brodannende element mellem phenylringene, der normalt anses for at være nødvendigt for at opnå denne virkning.

Ligesom 3-phenoxybenzylestere er de omhandlede pyrethroider i stand til at udvise både geometrisk og optisk isomerisme, idet den biologiske aktivitet varierer noget afhængig af den enkelte isomer. Den rene cis-geometriske isomer af et substitueret [1,1'-biphenyl]-3-ylmethyl-3-(2,2-dichlorethenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat er sædvanligvis et mere aktivt insekticid og acaricid end den rene trans-isomer, og virkningen af et substitueret [1,1'-biphenyl]-3-ylmethyl-3-(2,2-dichlorethenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat er en funktion af forholdet imellem cis/trans.

Skønt fremstillingen og afprøvningen af de racemiske estere er beskrevet nedenfor, udviser de rene optiske isomerer også biologisk virkning i varierende grad. Udtrykket "substitueret [1,1'-biphenyl]-3-ylmethyl-3-(2,2-dihaloethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat" anvendt i
 5 den foreliggende beskrivelse med krav skal forstås at indbefatte generisk alle optiske og geometriske isomerer af de omhandlede forbindelser og blandinger heraf. Udtrykket "lavere" alkyl eller alkoxy betyder en lige eller
 10 forgrenet kæde på 1-6, fortrinsvis 1-4, carbonatomer. Udtrykket "halogen" anvendtes alene eller i forbindelse med alkyl, betyder fluor, chlor eller brom.

De substituerede [1,1'-biphenyl]-3-ylmethyl-3-(2,2-dihaloethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylater ifølge den
 15 foreliggende opfindelse er ejendommelige ved, at de har formelen



25

hvor X betegner chlor eller brom, og

b er 0, a er 1-4, og

dersom a er 1,

betegner A 2-, 4- eller 6-halogen, 5-fluor, 2-lavere
 30 alkyl, 2-trifluormethyl, og

dersom a er 2,

betegner A fluor, 2- og 4-chlor, eller 2- og 4-brom,
 og

dersom a er 3 eller 4,

35 betegner A fluor, eller

a er 0, b er 1-5, og

dersom b er 1,

betegner B halogen, 2'- eller 3'-lavere alkyl, 2'-
eller 3'-trifluormethyl eller 2'- eller 3'-lavere
alkoxy, og

dersom b er 2,

betegner B fluor, 2'- og 4'-chlor, 2'- og 4'-brom,
og

dersom b er 3, 4 eller 5,

betegner B fluor.

Sædvanligvis foretrækkes det at X betegner chlor, da di-
chlorethenylforbindelserne er billigere at fremstille. Af
de lavere alkyl- og lavere alkoxy substituent foretræk-
kes methyl og ethyl og methoxy og ethoxy. De forbindel-
ser, hvori a betegner 0, er foretrukne, specielt de, der
indeholder en enkelt substituent B ved 2'-stillingen. De
mest foretrukne forbindelser af denne type er (2'-fluor-
[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl-3-(2,2-dichlorethenyl)-2,2-
dimethylcyclopropanecarboxylat og (2'-methyl-[1,1'-biphe-
nyl]-3-yl)methyl-3-(2,2-dichlorethenyl)-2,2-dimethylcy-
clopropanecarboxylat. Dersom mere end én substituent B er
tilstede, er de fortrinsvis halogen, specielt fluor.

Blandt de forbindelser, hvori b betegner 0, er (2-methyl-
[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl-3-(2,2-dichlorethenyl)-2,2-
dimethylcyclopropanecarboxylat særdeles aktiv, og blandt
de halogen-substituerede forbindelser foretrækkes det, at
A betegner fluor eller chlor, specielt fluor. Dersom for-
bindelsen er i besiddelse af en 2-halogen-substitution,
foretrækkes det, at den også er substitueret ved 4-stil-
lingen. Blandt de sidstnævnte forbindelser er specielt
cis-isomererne særligt aktive og også de foretrukne. Fo-
retrukken af cis-isomererne er (2,4-dichlor-[1,1'-biphe-
nyl]-3-yl)methyl-cis-3-(2,2-dichlorethenyl)-2,2-dimethyl-
cyclopropanecarboxylat og (2,4-difluor-[1,1'-biphenyl]-3-
yl)methyl-cis-3-(2,2-dichlorethenyl)-2,2-dimethylcyclo-

propancarboxylat.

Også indenfor den foreliggende opfindelses rammer falder
insekticide og acaricide præparater, der omfatter en in-
sekticid eller acaricid effektiv virkende mængde af sub-
stituerede [1,1'-biphenyl]-3-ylmethyl-3-(2,2-dihaloethe-
nyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat i blanding med et
inden for landbruget acceptabelt bærestof, samt en metode
til at kontrollere insekter eller mider, der er ejendom-
melig ved, at man til det sted, hvor man ønsker kontrol,
tilfører en insekticid eller acaricid effektivt virkende
mængde af substitueret [1,1'-biphenyl]-3-ylmethyl-3-(2,2-
dihaloethenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat.

De omhandlede substituerede [1,1'-biphenyl]-3-ylmethyl-3-
(2,2-dihaloethenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylater
fremstilles enten ved omsætning mellem et 3-(2,2-dihalo-
ethenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylchlorid og en
passende substitueret [1,1'-biphenyl]-3-ylmethylalkohol
eller ved at omsætte et natrium- eller kalium-3-(2,2-di-
haloethenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat med et
substitueret [1,1'-biphenyl]-3-ylmethylbromid således som
omhandlet i European Patent Office Publication, nr. 1712,
publiceret 2. maj 1979.

3-(2,2-dichlorethenyl)- og 3-(2,2-dibromethenyl)-2,2-di-
methylcyclopropancarboxylsyre og de tilsvarende carbonyl-
chlorider fås ved fremgangsmåder, der er omhandlet i USA
patentskrift nr. 4 024 163 og i Coll. Czech. Chem. Comm.,
24, 2230 (1959). Der henvises til disse litteraturhenvis-
ninger.

De rene cis- eller trans cyclopropancarboxylater frem-
stilles enten ved at omsætte rene cis- eller rene trans-
cyclopropancarboxylsyrederivater med passende sub-
stituerede [1,1'-biphenyl]-3-ylmethylforbindelser eller
ved at adskille cis-, transblandinger under anvendelse af

kromatografiske teknikker. Identiteterne af de cis- og transisomerer fås ved at undersøge deres NMR spektre, specielt mønstrene ved 5,44-5,71 ppm og 6,10-6,40 ppm for henholdsvis de trans- og cis-isomerer.

5

Tabel 1 angiver specifikke eksempler på substituerede [1,1'-biphenyl]-3-ylmethyl-3-(2,2-dihaloethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylater, der falder indenfor den foreliggende opfindelses rammer. Tabel 2 angiver de fysiske egenskaber af eksempler på insekticide estere fra tabel 1, fremgangsmåder til at fremstille de substituerede [1,1'-biphenyl]-3-ylmethylalkoholer eller -bromider, der anvendes til fremstilling af esterne, og de fysiske egenskaber af mellemproduktsalkoholerne eller -bromiderne.

15

Med mindre andet er angivet er alle temperaturer i grader Celsius, og trykket er i millimeter kviksølv. Protonkemiske skift, der er opnået fra NMR spektrene i CDCl_3 , er opgivet i ppm i forhold til tetramethylsilan.

20

Fremgangsmåde A

3-brommethyl[1,1'-biphenyl]-forbindelser med A-substituenten fremstilles ved modifikation af en diazoteringsreaktion. Således omdannes den passende substituerede metatoluidin til et acetamid, og dette behandles med nitrosylsvovlsyre til opnåelse af det tilsvarende nitrosoacetamid, der herefter dekomponeres i benzen til den substituerede 3-methylbiphenyl. Behandling med N-bromsuccinimid giver 3-brommethylforbindelsen.

30

Til en omrørt opløsning af f.eks. 2,4-fluor-3-methylanilin (24,3 g, 0,17 mol) i pyridin (14,1 ml, 0,19 mol) sættes langsomt acetylchlorid (13,3 ml, 0,19 mol). Efter tilsætningen er fuldført, omrøres reaktionsblandingen i 3 timer ved stuetemperatur, hvorefter den opvarmes 1 time.

35

Reaktionsblandingen ekstraheres fire gange med diethylether. De forenede ekstrakter vaskes tre gange med vand, to gange med vandig 2% saltsyre, derefter med vand, dernæst med vandig 5% natriumbicarbonat, med vand og endelig med vandig mættet natriumchlorid. Det organiske lag tørres over magnesiumsulfat og filtreres. Filtratet inddampes under reduceret tryk, hvorved man får en fast remanens af 2,4-difluor-3-methylacetanilid (27,4 g).

Til en omrørt opløsning af 2,4-difluor-3-methylacetanilid (13,7 g, 0,074 mol) i 300 ml benzen sættes natriumacetat (12,1 g, 0,148 mol). Blandingen afkøles til 5 °C, og der tilsættes i én portion nitrosylhydrogensulfat (9,4 g, 0,074 mol). Reaktionsblandingen omrøres i 2 timer ved 0 °C. Herefter lader man reaktionsblandingsens temperatur stige til stuetemperatur, og der opvarmes med tilbagesvaling i 1,5 timer. Reaktionsblandingen afkøles, og der vaskes to gange med vand, to gange med vandig 10% natriumcarbonat, to gange med vand, to gange med vandig 5% natriumcarbonat, to gange med vand, og endelig med vandig mættet natriumchloridopløsning. Det organiske lag fra-skilles, der tørres over magnesiumsulfat og filtreres. Filtratet inddampes under reduceret tryk til en fast remanens. Remanensen renses ved søjlekromatografi på silicagel, hvorved man får (2,4-difluor-3-methyl-[1,1'-biphenyl]) (2,2 g) i form af en olie.

En omrørt opløsning af 2,4-difluor-3-methyl-[1,1'-biphenyl] (2,2 g, 0,011 mol) og N-bromsuccinimid (1,9 g, 0,011 mol) i 100 ml carbontetrachlorid bestråles i 4 timer med en 250 watt infrarød lampe. Reaktionsblandingen koger med tilbagesvaling fra lampens varme. Reaktionsblandingen filtreres herefter, og filterkagen vaskes to gange med tre portioner carbontetrachlorid. Vaskevandet og filtratet slås sammen, og der inddampes under reduceret tryk, hvorved man får 3-brommethyl-2,4-difluor[1,1'-biphenyl] (3,5 g) i form af en olie, hvis NMR-spektrum er overens-

stemmende med hvad der forventes af forbindelsen.

Udover de i tabel 2 anførte substituerede [1,1'-biphenyl]-3-ylmethylforbindelser, der kan fremstilles ved denne metode, kan 3-brommethyl-5-fluor-, 3-brom-methyl-6-brom- og 3-brommethyl-2,4-dibrom-[1,1'-biphenyl] også fremstilles ved fremgangsmåde A.

EKSEMPEL 1

10

(2,4-dichlor-[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl-3-(2,2-dichlorethenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat

Til en blanding af cis-3-(2,2-dichlorethenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylsyre (2,2 g, 0,11 mol) i 75 ml heptan sættes natriumhydroxid (0,42 g, 0,011 mol) i 5 ml vand. Blandingen omrystes, indtil syren er opløst. Herefter fjernes vandet ved destillation, og reaktionsblandingen rumfang reduceres til 50 ml. Til reaktionsblandingen sættes 3-brom-methyl-2,4-difluor[1,1'-biphenyl] (3,0 g, 0,011 mol) og 0,1 g 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan i 35 ml acetonitril. Blandingen opvarmes med tilbagesvaling i 3 timer. Herefter fjernes opløsningsmidlet ved afdampning under reduceret tryk, og remanensen fordeles mellem vand og diethylether. Etherfasen vaskes med to portioner vandig 2% saltsyre, to portioner vand, to portioner vandig 10% natriumcarbonat, to portioner vand og endelig med en portion vandig mættet natriumchloridopløsning. Den vaskede etheriske opløsning tørres over magnesiumsulfat, og etheren afdampes under reduceret tryk. Den olieagtige remanens renses ved søjlekromatografi på silicagel, idet der elueres med hexan. Dette giver (2,4-dichlor-[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl-cis-3-(2,2-dichlorethenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat (1,8 g), eksempel XIV i tabel 1.

15
20
25
30
35

Fremgangsmåde B

3-brommethyl[1,1'-biphenyl]forbindelser, specielt de med B-substituenten, fremstilles sædvanligvis ved en udvidet
5 Knoevenagel kondensation af ethylacetoacetat med substituerede benzaldehyder. Den fremstillede α,β -umættede methylketon reduceres med natriumborhydrid til alkoholen, der samtidig dehydratiseres og dehydrogeneres med enten svovl- eller palladiumcarbon, efterfulgt af behandling
10 med N-bromsuccinimid.

F.eks. røres 2-fluorbenzaldehyd (30,0 g, 0,24 mol), ethylacetoacetat (63,0 g, 0,48 mol), 1 ml diethylamin og 15 ml ethanol sammen. Den exotherme reaktion kontrolleres
15 ved at afkøle blandingen i omtrent 2 minutter i et isbad. Herefter omrøres reaktionsblandingen ved stuetemperatur i 5 dage. Hver dag tilsættes yderligere 1 ml ethanolisk opløsning indeholdende 20% diethylamin. Efter 5 dages forløb fjernes opløsningsmidlet fra reaktionsblandingen ved
20 afdampning under reduceret tryk, hvorved man får ethyl α,α -diacetyl- β -2-fluorphenylglutarat.

Ethyl α,α -diacetyl- β -2-fluorphenylglutaratet opvarmes i vakuum ved 160-180 °C/10-15 mm i 1 time, hvorved man
25 fjerner carbondioxidet og ethanolen og fremstiller 5-(2-fluorphenyl)-3-methyl-4-carbethoxy-2-cyclohexen-1-onen. Det rå produkt destilleres under reduceret tryk, hvorved man får 5-(2-fluorphenyl)-3-methyl-4-carbethoxy-2-cyclohexen-1-on (57,3 g); kogepunkt 155-162 °C/1,2 mm.

30 Til 5-(2-fluorphenyl)-3-methyl-4-carbethoxy-2-cyclohexen-1-onen (57,3 g, 0,21 mol) sættes en opløsning af natriumhydroxid (11,5 g, 0,29 mol) i 35 ml ethanol og 80 ml vand. Den omrørte reaktionsblanding opvarmes ved tilbagesvaling i 8 timer. Ethanol fjernes ved afdampning under reduceret tryk, og remanensen ekstraheres med diethylether. Etherekstrakten tørres over natriumsulfat og fil-

35

treres. Filtratet inddampes under reduceret tryk, hvorved man får 5-(2-fluorphenyl)-3-methyl-2-cyclohexen-1-on (42,3 g).

5 Til en omrørt opløsning af natriumborhydrid (2,0 g, 0,05 mol) i 400 ml ethanol sættes i én portion 5-(2-fluorphenyl)-3-methyl-2-cyclohexen-1-on (42,3 g, 0,21 mol) i 50 ml ethanol. Reaktionsblandingen opvarmes under tilbagesvaling i 16 timer. Herefter sættes yderligere 2,0 g natriumborhydrid til reaktionsblandingen, og der opvarmes
10 under tilbagesvaling i yderligere 2 timer. Herefter sættes atter 2,0 g natriumborhydrid til reaktionsblandingen, og man fortsætter opvarmningen under tilbagesvaling i 2 timer. Reaktionsblandingen omrøres med is, og der syrnes
15 med vandig 10% saltsyre. Blandingen ekstraheres med diethylether, og etherekstrakten vaskes med en vandig opløsning af mættet natriumbicarbonat. Det organiske lag tørres med natriumsulfat og filtreres. Filtratet inddampes under reduceret tryk, hvorved man får 5-(2-fluorphenyl)-3-methyl-2-cyclohexen-1-ol (41,2 g) i form af en
20 olie.

En blanding af 5-(2-fluorphenyl)-3-methyl-2-cyclohexen-1-ol (16,6 g, 0,08 mol) og svovl (7,8 g, 0,24 mol) opvarmes
25 ved 180-230 °C i 7,5 timer. Reaktionsblandingen henstår derefter ved stuetemperatur i omtrent 60 timer, inden man destillerer den under reduceret tryk, hvorved man får 2'-fluor-3-methyl[1,1'-biphenyl].

30 En blanding af 2'-fluor-3-methyl[1,1'-biphenyl] (1,1 g, 0,006 mol) og N-bromsuccinimid (1,1 g, 0,006 mol) i 11 ml carbontetrachlorid bestråles med hvidt lys, hvorved man får 3-brommethyl-2'-fluor[1,1'-biphenyl] (1,3 g). NMR spektret er i overensstemmelse med, hvad der forventes af
35 forbindelsen.

Udover de substituerede [1,1'-biphenyl]-3-ylmethyl-forbindelser, der er anført i tabel 2, og som kan fremstilles ved denne fremgangsmåde, kan yderligere 3-brommethyl-2-halo, 3-brommethyl-2-trifluormethyl, 3-brommethyl-2'-brom, 3-brommethyl-3'-brom, 3-brommethyl-4'-brom, 3-brommethyl-2'-trifluormethyl, 3-brommethyl-3'-lavere alkoxy og 3-brommethyl-2',4'-dibrom[1,1'-biphenyl] også fremstilles ved fremgangsmåden B.

10 Fremgangsmåde C

Eventuelt fremstilles B ringsubstituerede 3-brommethyl-[1,1'-biphenyl]forbindelser ved omsætning af et passende substitueret phenylmagnesiumbromid med en 3-methylcyclohexanon efterfulgt af dehydratisering og dehydrogenering med svovl eller palladium på carbon, hvorved man får en substitueret 3-methyl[1,1'-biphenyl], der herefter behandles med N-bromsuccinimid.

20 Magnesiumspåner (6,4 g, 0,26 mol) flammetørredes, og glasbeholderen afkøledes, hvorefter 3-bromchlorbenzen (50 g, 0,26 mol) i 50 ml diethylether tilsattes. Når reaktionen begyndte tilsattes yderligere 200 ml diethylether, og reaktionsblandingen opvarmedes under tilbagesvaling i 0,5
25 time. Til reaktionsblandingen, der kogte med tilbagesvaling, sattes dråbevis i løbet af 0,5 time 3-methylcyclohexanon (29,2 g, 0,26 mol) i 100 ml diethylether. Efter tilsætningen var afsluttet, opvarmedes reaktionsblandingen med tilbagesvaling i yderligere 0,5 time, hvorefter
30 den udhældtes i 500 ml isvand, der indeholdt 50 ml saltsyre. Blandingen ekstraheredes med tre 200 ml portioner diethylether. Det forenede ekstrakt vaskedes to gange med 100 ml portioner vandig opløsning mættet med natriumchlorid. Efter fraskillelse tørredes det organiske lag over
35 natriumsulfat og filtreredes. Filtratet inddampedes under reduceret tryk til en olie. Olien rensedes ved destillation, idet man anvendte et kuglerør-destillationssystem

ved 85 °C/0,05 mm i 2,5 time, hvorved man fik 1-(3-chlorphenyl)-3-methylcyclohexan-1-ol (25 g).

5 En blanding af 1-(3-chlorphenyl)-3-methylcyclohexan-1-ol (25,0 g, 0,11 mol) og svovl (7,1 g, 0,22 mol) opvarmes ved 250 °C i 4,5 timer. Herefter henstår reaktionsblandingen ved stuetemperatur i omtrent 60 timer, hvorefter den destilleres under reduceret tryk, hvorved man får 19,5 g destillat med kogepunkt 150-165 °C/10 mm. Destil-

10 latet kromatograferes på silicagel, og der elueres med hexan. Eluenten indampes under reduceret tryk, hvorved man får 3'-chlor-3-methyl[1,1'-biphenyl] (17,0 g) i form af en olie. NMR og IR-spektrene af olien er overensstemmende med den antagne formel.

15 3'-chlor-3-methyl[1,1'-biphenyl] (7,0 g, 0,035 mol) og N-bromsuccinimid (6,4 g, 0,035 mol) i 100 ml carbontetrachlorid bestråles i 4 timer med hvidt lys, hvorved man får 3-brommethyl-3'-chlor[1,1'-biphenyl] (9,2 g). NMR-

20 spektret er i overensstemmelse med hvad der kan forudses for forbindelsen.

Metode D

25 3-(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)benzylalkohol fremstilledes på følgende måde: Under en argonatmosfære sættes methyl-3-iodbenzoat (2,3 g, 0,009 mol) og 2,3,4,5,6-pentafluorphenylkobber (2,0 g, 0,009 mol) til 50 ml toluen. Den omrørte reaktionsblanding opvarmes med tilbagesvaling i 2

30 timer, hvorefter der afkøles til stuetemperatur. Blandingen filtreres, og filtratet indampes under reduceret tryk til en fast rest. Den faste rest omkrystalliseres fra methanol, hvorved man får methyl-3-(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)benzoat (2,6 g); smp. 104-106 °C.

35 Til en omrørt suspension af 0,5 g lithiualuminiumhydrid i 50 ml tør tetrahydrofuran afkølet til -78 °C sættes

dråbevis methyl-3-(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)benzoat -
(2,6 g, 0,009 mol) i 50 ml tør tetrahydrofuran. Efter at
tilsætningen er fuldført, omrøres reaktionsblandingen,
medens man opvarmer til stuetemperatur. En opløsning af
5 10% vand i tetrahydrofuran sættes herefter dråbevis til
reaktionsblandingen for at ødelægge overskydende lithium-
aluminiumhydrid. Yderligere 50 ml vand tilsættes, og den
væskeformige fase fraskilles. Det vandige lag vaskes to
gange med to 50 ml portioner diethylether. Ethervaskevan-
10 det slås sammen med det organiske lag fra reaktionsblan-
dingen, og der tørres. Blandingen filtreres, og filtratet
inddampes under reduceret tryk, hvorved man får 3-
(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-benzylalkohol (3,0 g) i form
af en olie, der størkner ved henstand. IR-spektret er i
15 overensstemmelse med den antagne formel.

Metode E

3-brommethyl-3'-methyl[1,1'-biphenyl] fremstilledes ved
20 at behandle 3,3'-dimethyl[1,1'-biphenyl] (20,0 g, 0,11
mol) med N-bromsuccinimid (18,9 g, 0,11 mol) i nærværelse
af 0,1 g benzoylperoxid i 130 ml carbontetrachlorid. Be-
stråling af blandingen med hvidt lys giver 3-brommethyl-
3'-methyl[1,1'-biphenyl] (4,5 g). NMR- og IR-spektrene er
25 i overensstemmelse med den antagne formel.

Metode F

3-(2-methylphenyl)benzylalkohol fremstilledes på følgende
30 måde: Under en nitrogenatmosfære opvarmedes en omrørt
blanding af magnesiumspåner (3,0 g, 0,12 mol) og 10 ml
1,2-dibromethan i 100 ml tør tetrahydrofuran til 30 °C.
Til den omrørte blanding sættes dråbevis 4,5-dihydro-4,4-
dimethyl-2-(3-bromphenyl)oxazol (26,9 g, 0,11 mol) i 50
35 ml tør tetrahydrofuran. Efter tilsætningen var afsluttet,
opvarmedes reaktionsblandingen med tilbagesvaling i 1,5
timer. Det således fremstillede Grignard-reagens afkøle-

des, anbragtes i en tildrypningstragt og sattes dråbevis ved 0 °C til en omrørt opløsning af 2-bromtoluen (18,1 g, 0,11 mol) og 0,5 g bis(1,3-diphenyl-phosphino)propannikkel(II)chromat i 150 ml tør tetrahydrofuran. Reaktionsblandingens temperatur holdtes under tilsætningen ved 0 °C. Efter at tilsætningen var afsluttet, lod man temperaturen stige til 15 °C, og reaktionsblandingen omrørtes i 16 timer, hvorefter man opvarmede med tilbagesvaling i omtrent 24 timer. Reaktionsblandingen afkøledes, og man udhældte i 500 ml vand. Den fremkomne emulsion sønderdeltes ved at hælde små mængder af blandingen ud i 1000 ml portioner vand. Hver portion ekstraheredes med to 200 ml portioner toluen. De forenede toluenekstrakter inddampedes under reduceret tryk, hvorved man fik 25 g af en olieagtig remanens. De forenede vandige ekstrakter opdelt i tre dele, og til hver del sattes 10 ml 6N saltsyre. Hver del ekstraheredes med toluen. De forenede ekstrakter inddampedes under reduceret tryk, hvorved man fik yderligere 8,8 g olieagtig remanens. Remanenserne sloges sammen, og urenhederne fjernedes ved destillation, idet man anvendte et kuglerørsdestillationssystem. Remanensen rensedes ved søjlekromatografi på silicagel, hvorved man fik 4,5-dihydro-4,4-dimethyl-2-(2'-methyl[1,1'-biphenyl]-3-yl)oxazol (7,2 g).

En omrørt opløsning af 10,5 g 4,5-dihydro-4,4-dimethyl-2-(2'-methyl[1,1'-biphenyl]-3-yl)oxazol og 17,8 ml koncentreret svovlsyre i 250 ml ethanol opvarmedes med tilbagesvaling i 16 timer. Reaktionsblandingen afkøledes til stuetemperatur, og der udhældtes i 150 ml vand. Blandingen behandles med 250 ml vandig 5% natriumbicarbonat, og der ekstraheredes fire gange med 250 ml portioner diethylether. De forenede etherekstrakter tørredes over magnesiumsulfat og filtreredes. Filtratet inddampedes under reduceret tryk til en remanens. Remanensen optoges i 150 ml methylenchlorid, og der filtreredes. Filtratet inddampedes under reduceret tryk, og den faste remanens

rensedes ved søjlekromatografi på silicagel, hvorved man fik ethyl(2'-methyl[1,1'-biphenyl])-3-carboxylat (4,7 g).

5 Til en omrørt suspension af 0,6 g lithiumaluminiumhydrid i 50 ml tør tetrahydrofuran sættes dråbevis i løbet af 20 minutter 4,7 g ethyl(2'-methyl-[1,1'-biphenyl])3-carboxylat i 10 ml tetrahydrofuran. Efter at tilsætningen er afsluttet, opvarmes reaktionsblandingen med tilbagesvaling i 1,5 timer, hvorefter man afkøler til stuetemperatur. 10 Overskydende lithiumaluminiumhydrid ødelægges ved tilsætning af nogle få dråber ethylacetat. Reaktionsblandingen udhældes i vand, og blandingen ekstraheres med ether. Filtratet inddampes under reduceret tryk til en olieagtig remanens bestående af 3-(2-methylphenyl)benzylalkohol 15 (3,1 g). IR-spektret af forbindelsen er i overensstemmelse med, hvad der kan forventes.

EKSEMPEL 2

20 (2'-methyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl-3-(2,2-dichloroethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat

Til en omrørt opløsning af 3-(2-methylphenyl)benzylalkohol (3,1 g, 0,016 mol) og 2 ml pyridin i 65 ml tør toluen 25 sættes dråbevis (3,6 g, 0,010 mol) cis,trans-3-(2,2-dichlorethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarbonylchlorid. Reaktionsblandingen omrøres ved stuetemperatur i 16 timer, hvorefter den udhældes i 100 ml vand og udrystes. Toluenulaget fraskilles, og der vaskes grundigt med 50 ml fortyndet saltsyre, dernæst med 50 ml fortyndet natriumhydroxidopløsning og med to 300 ml portioner vand. Det vaskede toluenlag tørres over magnesiumsulfat, og toluenen fjernes ved afdampning under reduceret tryk. Remanensen 30 renses ved søjlekromatografi på silicagel, idet man eluerer med 1:1 chloroform:hexan, hvorved man får (2'-methyl[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl cis,trans-3-(2,2-dichlorethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat (4,9 g), eksempel

19 i tabel 1.

Metode G

- 5 2-methyl[1,1-biphenyl]-3-methanol fremstilles på følgende måde: Til 100 ml omrørt 50% vandig ethanol sættes 2-methyl-3-nitrobenzylalkohol (41,8 g, 0,25 mol) og 85,0 g jernpulver. Blandingen opvarmedes til tilbagesvaling, og der tilsættes langsomt 5,2 ml koncentreret saltsyre. Efter tilsætningen var fuldendt, omrørtes reaktionsblandingen ved tilbagesvaling i 2 timer. Herefter indstilledes reaktionsblandingen til netop basisk reaktion med ethanolisk 15% kaliumhydroxid. Den varme blanding filtreredes gennem diatomøjord for at fjerne jernet. Filterkagen vaskedes med ethanol. Filtratet syrnedes med saltsyre, hvorefter den henstod ved stuetemperatur i 16 timer. Ethanolen fjernedes ved afdampning under reduceret tryk. Hexan sættes til remanensen, og vand fra hexanazeotropen fjernedes ved destillation. Tilsætning af hexan og efterfølgende fjernelse af vand fra hexanazeotropen ved destillation gentoges tre gange. Det fremstillede 3-hydroxymethyl-2-methylanilinhydrochlorid anvendtes på følgende måde:
- 25 En omrørt opløsning af 3-hydroxymethyl-2-methylanilinhydrochlorid (43,4 g, 0,025 mol) og 17,2 ml koncentreret svovlsyre i isvand afkøledes til 0 °C, og en opløsning af natriumnitrit (17,3 g, 0,25 mol) i vand tilsættes dråbevis. Efter tilsætningen var afsluttet, omrørtes reaktionsblandingen yderligere 0,5 time, hvorefter yderligere 8 ml koncentreret svovlsyre tilsættes dråbevis. Medens temperaturen bibeholdtes ved 0 °C sættes dråbevis en opløsning af kaliumiodid (49,8 g, 0,30 mol) i vand til reaktionsblandingen, hvorefter der yderligere tilsættes 0,1 g kobberpulver. Reaktionsblandingen opvarmedes langsomt til 70 °C, hvorefter man omrørte i 1 time. Derefter henstod reaktionsblandingen i 18 timer, medens man afkølede
- 10
15
20
25
30
35

til stuetemperatur. Reaktionsblandingen optoges dernæst i vand, og der ekstraheredes med chloroform. Chloroformekstrakten vaskedes med en vandig mættet opløsning af natriumbisulfit, herefter med vand. Chloroformlaget tørredes og filtreredes. Filtratet inddampedes under reduceret tryk, hvorved man fik 3-iod-2-methylbenzylalkohol (15,2 g) som et mørkt fast stof.

I en fotoreaktor anbragtes 3-iod-2-methylbenzylalkohol (5,0 g, 0,02 mol) og 800 ml benzen. Til dette sættes natriumthiosulfat (5,0 g, 0,04 mol) i 15 ml vand. Blandingen gennemskyldes med argon i 30 minutter, hvorefter man bestrålede med en 200 W mellemtryk ultraviolet lampe i 36,5 time. Herefter overførtes reaktionsblandingen til en skilletragt. Fotoreaktoren vaskedes ved omtrent 20 ml af både vand, chloroform og acetone, og vaskeopløsningerne sættes herefter til skilletragten. Det organiske lag vaskedes med vandig 0,5 M natriumthiosulfat, herefter med en vandig opløsning mættet med natriumchlorid. Det organiske lag tørredes dernæst og filtreredes. Filtratet inddampedes under reduceret tryk til en olieagtig remanens. Remanensen rensedes ved søjlekromatografi på silicagel, der elueredes med 1:1 hexan:chloroform, hvorved man fik 2-methyl[1,1-biphenyl]-3-methanol (2,4 g). NMR- og IR-spektrene var i overensstemmelse med hvad der kunne forventes.

30

35

Tabel 1

<u>Eks.</u>	<u>Esterens navn</u>
I	(4-Fluor -[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl <u>cis,trans</u> -3-(2,2-dichlor e thenyl)-2,2- dimethylcyclopropa n carboxylat
II	(6-Fluor -[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl <u>cis</u> -3-(2,2-dichlor e thenyl)-2,2-dimethyl- cyclopropa n carboxylat
III	(6-Fluor -[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl <u>trans</u> -3-(2,2-dichlor e thenyl)-2,2-dimethyl- cyclopropa n carboxylat
IV	(4-Chlor -[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl <u>cis,trans</u> -3-(2,2-dichlor e thenyl)-2,2- dimethylcyclopropa n carboxylat
V	(6-Chlor -[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl <u>cis,trans</u> -3-(2,2-dichlor e thenyl)-2,2- dimethylcyclopropa n carboxylat
VI	(6-Chlor -[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl <u>cis</u> -3-(2,2-dichlor e thenyl)-2,2-dimethyl- cyclopropa n carboxylat
VII	(6-Chlor -[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl <u>trans</u> -3-(2,2-dichlor e thenyl)-2,2-dimethyl- cyclopropa n carboxylat
VIII	(4-Brom -[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl <u>cis,trans</u> -3-(2,2-dichlor e thenyl)-2,2- dimethylcyclopropa n carboxylat
IX	(4-Brom -[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl <u>cis</u> -3-(2,2-dichlor e thenyl)-2,2-dimethyl- cyclopropa n carboxylat
X	(4-Brom -[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl <u>trans</u> -3-(2,2-dichlor e thenyl)-2,2-dimethyl- cyclopropa n carboxylat
XI	(2,4-Dichlor -[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl <u>cis,trans</u> -3-(2,2-dichlor e thenyl)-2,2- dimethylcyclopropa n carboxylat

Tabel 1 (fortsat)

<u>Eks.</u>	<u>Esterens navn</u>
XII	(2,4-Dichlor -[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl <u>cis</u> -3-(2,2-dichlor e thenyl)-2,2-dimethyl- cyclopropa ncarboxylat
XIII	(2,4-Dichlor -[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl <u>trans</u> -3-(2,2-dichlor e thenyl)-2,2-dimethyl- cyclopropa ncarboxylat
XIV	(2,4-Difluor -[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl <u>cis</u> -3-(2,2-dichlor e thenyl)-2,2-dimethyl- cyclopropa ncarboxylat
XV	(3'-Methyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl <u>cis,trans</u> -3-(2,2-dichlor e thenyl)-2,2- dimethylcyclopropa ncarboxylat
XVI	(2',3',4',5',6'-Pentafluor -[1,1'-biphenyl]- 3-yl)methyl <u>cis,trans</u> -3-(2,2-dichlor e thenyl)- 2,2-dimethylcyclopropa n carboxylat
XVII	(2',3',4',5',6'-Pentafluor -[1,1'-biphenyl]- 3-yl)methyl <u>cis</u> -3-(2,2-dichlor e thenyl)-2,2- dimethylcyclopropa n carboxylat.
XVIII	(2',3',4',5',6'-Pentafluor -[1,1'-biphenyl]- 3-yl)methyl <u>trans</u> -3-(2,2-dichlor e thenyl)- 2,2-dimethylcyclopropa n carboxylat
XIX	(2'-Methyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl <u>cis,trans</u> -3-(2,2-dichlor e thenyl)-2,2- dimethylcyclopropa n carboxylat
XX	(3'-Chlor -[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl <u>cis,trans</u> -3-(2,2-dichlor e thenyl)-2,2- dimethylcyclopropa n carboxylat
XXI	(3'-Chlor -[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl <u>cis</u> -3-(2,2-dichlor e thenyl)-2,2-dimethyl- cyclopropa ncarboxylat
XXII	(3'-Chlor -[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl <u>trans</u> -3-(2,2-dichlor e thenyl)-2,2-dimethyl- cyclopropa n carboxylat

Tabel 1 (fortsat)

<u>Eks.</u>	<u>Esterens navn</u>
XXIII	(2'-Fluor -[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl <u>cis,trans</u> -3-(2,2-dichlor ethenyl)-2,2- dimethylcyclopropan carboxylat
XXIV	(3'-Fluor -[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl <u>cis,trans</u> -3-(2,2-dichlor ethenyl)-2,2- dimethylcyclopropan carboxylat
XXV	(3'-Fluor -[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl <u>cis</u> -3-(2,2-dichlor ethenyl)-2,2-dimethyl- cyclopropan carboxylat
XXVI	(3'-Fluor -[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl <u>trans</u> -3-(2,2-dichlor ethenyl)-2,2- dimethylcyclopropan carboxylat
XXVII	(4'-Fluor -[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl <u>cis,trans</u> -3-(2,2-dichlore thenyl)-2,2- dimethylcyclopropan carboxylat
XXVIII	(4'-Fluor -[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl <u>cis</u> -3-(2,2-dichlor ethenyl)-2,2-dimethyl- cyclopropan carboxylat
XXIX	(4'-Fluor -[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl <u>trans</u> -3-(2,2-dichlor ethenyl)-2,2-dimethyl- cyclopropan carboxylat
XXX	(2'-Chlor -[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl <u>cis,trans</u> -3-(2,2-dichlor ethenyl)-2,2- dimethylcyclopropan carboxylat
XXXI	(2'-Chlor -[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl <u>cis</u> -3-(2,2-dichlor ethenyl)-2,2-dimethyl- cyclopropan carboxylat
XXXII	(2'-Chlor -[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl <u>trans</u> -3-(2,2-dichlor ethenyl)-2,2-dimethyl- cyclopropan carboxylat
XXXIII	(3'-Trifluor methyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)- methyl <u>cis,trans</u> -3-(2,2-dichlor ethenyl)- 2,2-dimethylcyclopropan carboxylat

Tabel 1 (fortsat)

<u>Eks.</u>	<u>Esterens navn</u>
XXXIV	(2'-Methoxy-[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl <u>cis,trans</u> -3-(2,2-dichlor ethenyl)-2,2- dimethylcyclopropa n carboxylat
XXXV	(2'-Methoxy-[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl <u>cis</u> -3-(2,2-dichlor e thenyl)-2,2-dimethyl- cyclopropa n carboxylat
XXXVI	(2',4'-dichlor -[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl <u>cis,trans</u> -3-(2,2-dichlor e thenyl)-2,2- dimethylcyclopropa n carboxylat
XXXVII	(2-Methyl[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl <u>cis</u> - 3-(2,2-dichlor e thenyl)-2,2-dimethylcyclo- propa n carboxylat

Tabel 2

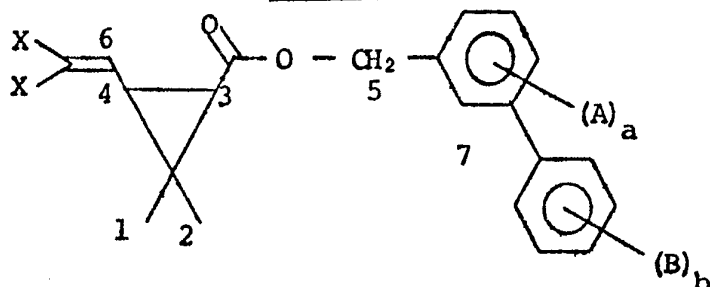
Eks.	Mellemprodukt alkohol eller bromid		Ester identificerende egenskaber					
	Frem- still. metode	NMR spektrum 3-yl- methyl kun protoner alle (s, 3H)	Elementar analyse					
			Ber.		Fd.			
			%cis	%trans	C	H	C	H
I	A	4,60	32	68	64,13	4,87	64,23	4,87
II	A	4,60	100		64,13	4,87	64,37	5,02
III	A			100	64,13	4,87	64,14	4,99
IV	A	4,82	37	63	61,56	4,67	61,33	4,65
V	A	4,43	44	56	61,56	4,67	61,68	4,76
VI	A		100		61,56	4,67	61,64	4,64
VII	A			100				
VIII	A	4,63	53	47	55,54	4,21	55,67	4,06
IX	A		100		55,54	4,21	55,45	4,23
X	A			100				
XI	A	4,83	44	56	56,79	4,08	56,74	4,17
XII	A		100					
XIII	A			100				
XIV	A	4,56	100		61,38	4,41	61,01	4,37
XV	E	4,48	60	40	67,85	5,71	67,21	5,96
XVI	D		40	60	54,21	3,25	54,81	3,47
XVII	D		100		54,21	3,25	54,80	3,64
XVIII	D			100	54,21	3,25	55,11	3,52
XIX	F		33	67	67,86	5,71	67,64	5,72
XX	C	4,47	50	50	61,56	4,67	60,70	4,56
XXI	C		100		61,56	4,67	61,43	4,91
XXII	C			100				
XXIII	B	4,50	50	50	64,13	4,80	64,42	4,69
XXIV	C	4,48	46	54	64,13	4,87	63,99	4,63
XXV	C		100					
XXVI	C			100				

Tabel 2 (fortsat)

Mellemprodukt alkohol eller bromid			Ester identificerende egenskaber					
Eks.	Frem- still. metode	NMR spektrum 3-yl- methyl kun protoner alle (s, 3H)	Elementar analyse					
			Ber.		Fd.			
			%cis	%trans	C	H	C	H
XXVII	C		27	73				
XXVIII	C							
XXIX	C			100	64,13	4,80	64,42	4,69
XXX	B	4,50	52	48	61,56	4,67	60,36	4,49
XXXI	B		100		61,56	4,67	61,61	4,75
XXXII	B			100				
XXXIII	B	4,57	48	52	59,61	4,32	59,21	4,19
XXXIV	B	4,49	54	46	65,19	5,47	65,32	5,39
XXXV	B		100					
XXXVI	B		63	37	56,79	4,08	57,36	4,73
XXXVII	G	4,70	100					

Tabel 2 (fortsat)

Esteridentificerende egenskaber (fortsat)
NMR spektrum



<u>Eks.</u>	<u>H₁</u>	<u>H₂</u>	<u>H₃</u>	<u>H₄</u>
I	1, 17(s, 3H)	1, 23(s, 3H)	1, 57-2, 38(m, 4H)	
	1, 27(s, 3H)	1, 30(s, 3H)		
II	1, 22(s, 3H)	1, 25(s, 3H)	1, 77-2, 17(m, 2H)	
III	1, 17(s, 3H)	1, 27(s, 3H)	1, 65-1, 58(d, 1H)	
			2, 12-2, 35(dd, 1H)	
IV	1, 15(s, 3H)	1, 20(s, 3H)	1, 63-2, 39(m, 4H)	
	1, 25(s, 3H)	1, 27(s, 3H)		
V	1, 13(s, 3H)	1, 20(s, 3H)	1, 40-2, 35(m, 4H)	
	1, 23(s, 3H)	1, 27(s, 3H)		
VI	1, 21(s, 3H)	1, 27(s, 3H)	1, 77-2, 20(m, 2H)	
VII	1, 17(s, 3H)	1, 27(s, 3H)	1, 58-1, 68	2, 13-2, 37
			(d, 1H)	(dd, 1H)
VIII	1, 17(s, 3H)	1, 23(s, 3H)	1, 63-2, 40(m, 4H)	
	1, 25(s, 3H)	1, 28(s, 3H)		
IX				
X	1, 18(s, 3H)	1, 30(s, 3H)	1, 66-1, 73(d, 2H)	
			2, 18-2, 42(dd, 2H)	
XI	1, 15(s, 3H)	1, 20(s, 3H)	1, 58-2, 37(m, 4H)	
	1, 25(s, 3H)	1, 28(s, 3H)		
XII	1, 20(s, 3H)	1, 26(s, 3H)	1, 77-2, 18(m, 2H)	
XIII	1, 16(s, 3H)	1, 30(s, 3H)	1, 59-1, 67	2, 17-2, 39
			(d, 1H)	(dd, 1H)
XIV	1, 18(s, 3H)	1, 25(s, 3H)	1, 72-2, 14(m, 2H)	
XV	1, 13(s, 3H)	1, 20(s, 3H)	1, 57-2, 36(m, 4H)	
	1, 26(s, 3H)	1, 28(s, 3H)		
XVI	1, 17(s, 3H)	1, 24(s, 6H)	1, 57-2, 33(m, 4H)	
	1, 27(s, 3H)			

Tabel 2 (fortsat)

Esteridentificerende egenskaber (fortsat)
NMR spektrum

<u>Eks.</u>	<u>H₁</u>	<u>H₂</u>	<u>H₃</u>	<u>H₄</u>
XVII	1,23(s,6H)		1,78-2,18(m,2H)	
XVIII	1,17(s,3H)	1,30(s,3H)	1,57-1,67 (d,1H)	2,10-2,33 (dd,1H)
XIX	1,17(s,3H)	1,20(s,3H)	1,57-2,35(m,4H)	
	1,23(s,3H)	1,25(s,3H)		
XX	1,17(s,3H)	1,23(s,3H)	1,62-2,40(m,4H)	
	1,26(s,3H)	1,30(s,3H)		
XXI	1,23(s,3H)	1,26(s,3H)	1,80-2,20(m,2H)	
XXII	1,17(s,3H)	1,32(s,3H)	1,63-1,73 (d,1H)	2,17-2,40 (dd,1H)
XXIII	1,17(s,3H)	1,23(bs,6H)	1,58-2,23(m,4H)	
	1,25(s,3H)			
XXIV	1,13(s,3H)	1,20(s,3H)	1,57-2,34(m,4H)	
	1,23(s,3H)	1,27(s,3H)		
XXV				
XXVI	1,17(s,3H)	1,30(s,3H)	1,63-1,71(d,1H)	2,18-2,42(dd,1H)
XXVII	1,13(s,3H)	1,20(s,3H)	1,57-2,33(m,4H)	
	1,23(s,3H)	1,26(s,3H)		
XXVIII				
XXIX	1,17(s,3H)	1,32(s,3H)	1,63-1,71 (d,1H)	2,17-2,40 (dd,1H)
XXX	1,16(s,3H)	1,22(s,3H)	1,60-2,39(m,4H)	
	1,25(s,3H)	1,28(s,3H)		
XXXI	1,22(s,3H)	1,23(s,3H)	1,76-2,20(m,2H)	
XXXII	1,17(s,3H)	1,30(s,3H)	1,62-1,72 (d,1H)	2,17-2,40 (dd,1H)

Tabel 2 (fortsat)

Esteridentificerende egenskaber
NMR spektrum

<u>Eks.</u>	<u>H₁</u>	<u>H₂</u>	<u>H₃</u>	<u>H₄</u>
XXXIII	1,17(s,3H)	1,23(s,3H)	1,62-2,40(m,4H)	
	1,27(s,3H)	1,30(s,3H)		
XXXIV	1,13(s,3H)	1,22(s,3H)	1,58-2,33(m,4H)	
XXXV	1,18(s,3H)	1,27(s,3H)	1,68-2,16(m,2H)	
XXXVI	1,15(s,3H)	1,25(s,3H)	1,60-2,39(m,4H)	
	1,27(s,3H)	1,30(s,3H)		
XXXVII	1,24(s,3H)	1,27(s,3H)	1,68-2,21(m,2H)	

Tabel 2 (fortsat)

Esteridentificerende egenskaber
NMR spektrum

<u>Eks.</u>	<u>H₅</u>	<u>H₆</u>	<u>H₇</u>
I	5,23(bs,4H)	5,52-5,65(d,1H) 6,17-6,33(dd,1H)	6,95-7,65(m,16H)
II	5,08(s,2H)	6,15-6,30(dd,1H)	6,92-7,57(m,8H)
III	5,10(s,2H)	5,48-5,60(d,1H)	6,91-7,53(m,8H)
IV	5,26(s,2H) 5,28(s,2H)	5,50-5,67(d,1H) 6,20-6,37(dd,1H)	7,17-7,62(m,16H)
V	5,10(s,2H) 5,13(s,2H)	5,52-5,67(d,1H) 6,15-6,30(dd,1H)	7,13-7,51(m,16H)
VI	5,10(s,2H)	6,17-6,33(dd,1H)	7,13-7,52(m,8H)
VII	5,13(s,2H)	5,55-5,67(d,1H)	7,03-7,42(m,8H)
VIII	5,25(s,2H) 5,28(s,2H)	5,55-5,68(d,1H) 6,20-6,35(dd,1H)	7,21-7,70(m,16H)
IX			
X	5,30(s,2H)	5,57-5,70(d,1H)	7,25-7,72(m,8H)
XI	5,47(s,2H) 5,50(s,2H)	5,57-5,67(d,1H) 6,20-6,37(dd,1H)	7,13-7,43(m,14H)
XII	5,50(s,2H)	6,21-6,37(dd,1H)	7,13-7,43(m,7H)
XIII	5,52(s,2H)	5,55-5,70(d,1H)	7,13-7,50(m,7H)
XIV	5,18-5,25(t,2H)	6,17-6,28(dd,1H)	6,74-7,55(m,7H)
XV	5,09(s,2H)	5,45-5,60(d,1H)	2,36(s,6H)

Tabel 2 (fortsat)

Esteridentificerende egenskaber
NMR spektrum

<u>Eks.</u>	<u>H₅</u>	<u>H₆</u>	<u>H₇</u>
	5,13(s,2H)	6,17-6,37(dd,1H)	6,95-7,50(m,16H)
XVI	5,13(s,4H)	5,47-5,60(d,1H) 6,10-6,25(dd,1H)	6,78-7,46(m,8H)
XVII	5,17(s,2H)	6,15-6,30(dd,1H)	7,03-7,51(m,4H)
XVIII	5,17(s,2H)	5,50-5,63(d,1H)	6,83-7,48(m,4H)
XIX	5,10(s,2H)	5,48-5,61(d,1H)	2,25(s,6H)
	5,15(s,2H)	6,15-6,30(dd,1H)	7,07-7,51(m,16H)
XX	5,17(s,2H)	5,57-5,68(d,1H)	7,23-7,63(m,16H)
	5,21(s,2H)	6,22-6,38(dd,1H)	
XXI	5,18(s,2H)	6,20-6,37(dd,1H)	7,23-7,60(m,8H)
XXII	5,22(s,2H)	5,57-5,70(d,1H)	7,25-7,60(m,8H)
XXIII	5,13(bs,4H)	5,48-5,63(d,1H) 6,13-6,30(dd,1H)	6,81-7,48(m,16H)
XXIV	5,10(s,2H)	5,47-5,61(d,1H)	6,77-7,45(m,8H)
	5,13(s,2H)	6,15-6,30(dd,1H)	
XXV			
XXVI	5,22(s,2H)	5,57-5,71(d,1H)	6,83-7,57(m,8H)
XXVII	5,07(s,2H)	5,44-5,58(d,1H)	6,85-7,55(m,16H)
	5,12(s,2H)	6,10-6,27(dd,1H)	
XXVIII			
XXIX	5,21(s,2H)	5,54-5,70(d,1H)	6,93-7,63(m,8H)
XXX	5,17(s,2H)	5,53-5,68(d,1H)	7,17-7,58(m,16H)
	5,20(s,2H)	6,20-6,37(dd,1H)	
XXXI	5,17(s,2H)	6,20-6,36(dd,1H)	7,15-7,43(m,8H)
XXXII	5,22(s,2H)	5,57-5,70(d,1H)	7,27-7,43(m,8H)
XXXIII	5,19(s,2H)	5,55-5,70(d,1H)	7,23-7,83(m,16H)
	5,23(s,2H)	6,23-6,37(dd,1H)	

Tabel 2 (fortsat)

Esteridentificerende egenskaber
NMR spektrum

<u>Eks.</u>	<u>H5</u>	<u>H6</u>	<u>H7</u>
XXXIV	5,08(s,2H)	5,45-5,60(d,1H)	3,73(s,6H)
	5,12(s,2H)	6,13-6,30(d,1H)	6,77-7,46(m,16H)
XXXV	5,13(s,2H)	6,23-6,40(dd,1H)	3,73(s,3H)
			6,80-7,50(m,7H)
XXXVI	5,15(s,2H)	5,53-5,67(d,1H)	7,17-7,53(m,7H)
	5,18(s,2H)	6,18-6,34(dd,1H)	
XXXVII	5,19(s,2H)	6,18-6,33(dd,1H)	2,21(s,1H)
			7,19-8,40(m,8H)

Ved normal anvendelse af de omhandlede insekticide og acaricide estere, anvendes esterne sædvanligvis ikke uden blanding eller fortynding, men sædvanligvis i et passende præparat, der er foreneligt med tilførselsmåden, og som
5 omfatter en insekticid eller acaricid effektiv virkende mængde af substitueret [1,1-biphenyl]-3-ylmethyl-3-(2,2-dihaloethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat. De omhandlede estere kan lige som de fleste pesticid virkende midler blandes med inden for landbruget acceptable overfladeaktive midler og bærestoffer, der normalt anvendes
10 for at lette dispersionen af de aktive ingredienser, idet det er en velkendt kendsgerning, at formuleringen og tilførselsmåden for et insekticid eller acaricid kan påvirke materialets virkningsgrad. De omhandlede estere kan
15 f.eks. påføres som udsprøjtningmidler, støvemidler eller granuler på det areal, hvor man ønsker at kontrollere skadedyrene, idet tilførselsmåden naturligvis varierer afhængigt af skadedyret og omgivelserne. Således kan de omhandlede estere formuleres som granuler med stor partikelstørrelse, som pulveragtige støvemidler, som opfugtelige pulvere, som emulgerbare koncenter, som opløsnin-
20 ger og lignende.

Granulerne kan omfatte porøse eller ikke-porøse partikler
25 som f.eks. attapulgitler eller sand, der tjener som bærestoffer for estrene. Granulerenes partikelstørrelse er forholdsvis stor, idet en diameter på ca. 400-2500 μ er typisk. Partiklerne er enten imprægneret med estrene fra en opløsning eller overtrukket med estrene, idet der som-
30 metider anvendes et klæbemiddel. Granulerne indeholder sædvanligvis 1-15%, fortrinsvis 3-10% aktiv ingrediens som den insekticid effektivt virkende mængde.

Støvemidler er blandinger af estere med fint fordelte
35 faste stoffer som f.eks. talkum, attapulgitler, kieselsgur, pyrophyllit, kalk, diatomøjord, calciumphosphater, calcium- og magnesiumcarbonater, svovl, melarter og andre

organiske og uorganiske stoffer, der kan virke som bærestoffer for insekticidet. Disse fint fordelte faste stoffer har en gennemsnitspartikelstørrelse på mindre end ca. 50 μ . Et typisk støvemiddelpræparat, der anvendes til at

5 kontrollere insekter og mider, indeholder 10 dele (2,4-difluor-[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl-cis-3-(2,2-dichlorethenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat, 30 dele bentonitler og 60 dele talkum.

10 De omhandlede estere kan oparbejdes til flydende koncentretrater ved opløsning eller emulgering i passende væsker og til faste koncentretrater ved blanding med talkum, lerarter og andre faste bærestoffer, der anvendes inden for det pesticide fagområde. Koncentretraterne er præparater,

15 der indeholder som en insekticid eller acaricid effektiv virkende mængde ca. 5-50% substitueret [1,1'-biphenyl]-3-ylmethyl-3-(2,2-dihaloethenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat, som f.eks. (2'-methyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-methyl-3-(2,2-dichlorethenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-

20 carboxylat og 95-50% inert materiale, der omfatter overfladeaktive dispergerings-, emulgerings- og befugtningsmidler. Koncentretraterne fortyndes med vand eller andre væsker for at kunne påføres i form af sprøjtemidler eller med yderligere fast bærestof for at kunne anvendes som

25 støvemidler.

Fremstilling af koncentretrater er en fordel ved transport af de omhandlede lavt smeltende forbindelser. Sådanne koncentretrater fremstilles ved at smelte de lavt smeltende

30 omhandlede faste forbindelser sammen med 1% eller mere af et opløsningsmiddel til frembringelse af et koncentrat, der ikke størkner ved afkøling til størkningspunktet af det rene produkt eller herunder.

35 Typiske bærestoffer til faste koncentretrater (også benævnt opfugtelige pulvere) omfatter Fuller's jord, lerarter, siliciumoxider og andre højt absorberende, let opfugteli-

ge uorganiske fortyndingsmidler. Et fast koncentrat, der kan anvendes til at kontrollere insekter og mider, indeholder både 1,5 dele natriumlignosulfat og 1,5 dele laurylsulfat som befugtningsmidler, 25 dele (2'-fluor-[1,1'-
5 biphenyl]-3-yl)methyl-3-(2,2-dichlorethenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat, og 72 dele bentonitler.

Anvendelige væskeformige koncentreter omfatter emulgerbare koncentreter, der er homogene væskeformige eller pastaagtige præparater, der let dispergeres i vand eller andet flydende bærestof. De kan bestå udelukkende af estere med et flydende eller fast emulgeringsmiddel, eller de kan også indeholde et flydende bærestof som f.eks. xylene, tunge aromatiske jordolier, isophoron og andre forholdsvis ikke-flygtige organiske opløsningsmidler. Når de skal
15 tilføres, dispergeres koncentreterne i vand eller et andet væskeformigt bærestof, og tilføres de arealer, der skal behandles, normalt som sprøjtemidler.

20 Typiske overfladeaktive befugtnings-, dispergerings- og emulgeringsmidler der anvendes til formulering af pesticiderne omfatter f.eks. alkyl- og alkylarylsulfonater og -sulfater og deres natriumsalte; alkylamidsulfonater, herunder fede methyltaurider; alkylarylpolyletheralkoholer, sulfaterede højere alkoholer, polyvinyletheralkoholer;
25 polyethylenoxider; sulfonerede animalske og vegetabiliske olier; sulfonerede jordolier; fede syreestere af polyhydride alkoholer og ethylenoxidadditionsprodukterne af disse estere; og additionsprodukterne af langkædede mercaptaner og ethylenoxid. Mange andre typer værdifulde
30 overfladeaktive midler er kommercielt tilgængelige. Det overfladeaktive middel udgør, når det anvendes, normalt ca. 1-15 vægt-% af det insekticide og acaricide middel.

35 Andre værdifulde præparater indbefatter simple opløsninger af det aktive middel i et opløsningsmiddel, i hvilket det er fuldstændigt opløseligt i den ønskede koncentration.

on som f.eks. i acetone eller andre organiske opløsningsmidler.

5 En insekticid eller acaricid effektivt virkende mængde af substitueret [1,1'-biphenyl]-3-ylmethyl-3-(2,2-dihaloethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat i et insekticid og acaricid præparat fortyndet til anvendelse ligger normalt i området fra ca. 0,001 vægt-% til ca. 2 vægt-%. Mange variationer i udsprøjtningssmidlerne og støvemidlerne velkendte af fagmanden kan anvendes ved at
10 tilsætte de omhandlede estere til præparater, der er velkendte inden for fagområdet.

De insekticide og acaricide omhandlede præparater kan
15 formuleres med andre aktive ingredienser, herunder med andre insekticider, nematoaider, acaricider, fungicider, plantevækstregulatorer, gødningsstoffer osv. Når man anvender præparaterne til at kontrollere insekter og mider er det kun nødvendigt, at en insekticid eller acaricid effektivt virkende mængde af substitueret [1,1'-biphenyl]-3-ylmethyl-3-(2,2-dihaloethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat påføres det sted, hvor man ønsker kontrol. Til de fleste formål er en insekticid eller acaricid effektiv virkende mængde af [1,1'-biphenyl]-3-ylmethyl-3-(2,2-dihaloethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat ca. 75 til 4000 g pr. ha, fortrinsvis 150 g til
20 3000 g pr. ha.

Den insekticide og acaricide virkning af de substituerede
30 [1,1'-biphenyl]-3-ylmethyl-3-(2,2-dihaloethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylater i tabel 1 bedømtes på følgende måde:

35 Esteren (0,25 g) opløstes i 20 ml acetone, og denne opløsning dispergeredes i 180 ml vand, der indeholdt 1 dråbe isooctylphenylpolyethoxyethanol. Prøver af opløsningen, der indeholdt 1250 ppm ester, fortyndedes med pas-

sende mængder vand til at udgøre forsøgsopløsningerne, der indeholdt mindre mængder aktiv ingrediens.

Forsøgsorganismernes og de anvendte metoder var følgende:

5 Virkningen over for den mexikanske bønnefrøbille (*Epilachna varivestis* Muls.) og den sydlige hærorm (*Spodoptera eridania* [Cram.]) bedømtes ved at dyppe bladene af pintobønneplanter i forsøgsopløsningerne, hvorefter man, når bladene var tørrede, besmittede bladene med de umodne insekter; virkningen over for ærtelusen (*Acyrtosiphon pisum* [Harris]) bedømtes på hestebønneplanter, hvis blade var dyppet, inden infektion med voksne mider; virkningen over for toplettet edderkopmide (*Tetranychus urticae* [Koch]) bedømtes på pintobønneplanter, hvis blade dyppe-

10 des efter infektion med voksne mider; virkningen over for mælkeurtlusen (*Oncopeltus fasciatus* [Dallas]) og blom-mefluebillen (*Conotrachelus nenuphar* [Herbst]) bedømtes ved at sprøjte forsøgsopløsningerne ned i glasskåle eller -krukker, der indeholdt de voksne insekter. Alle or-

15 ganismer i forsøgene holdtes i et opbevaringsrum ved 26,7 °C og 50% relativ fugtighed, idet man anvendte en 48 timers behandlingsperiode. Herefter taltes levende og døde insekter eller mider, og man beregnede procent drab. Resultaterne af forsøgene er angivet i tabel 3.

25

Et antal af de omhandlede insekticide og acaricide præparater bedømtes også for effektivitet ved topisk påføring på forskellige insektarter, idet man anvendte metoder, der er velkendt for fagmanden. F.eks. bedømtes forbindelsen fra eksempel 37 også over for larver af den sydlige hærorm og andre arter; LD_{50} = 25 nanogram/insekt bestemtes ud fra resultater med den sydlige hærorm.

30

TABEL 3

Aktivitet af substituerede [1,1'-biphenyl]-3-ylmethyl-
3-(2,2-dihaloethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylater

<u>Forbin-</u> <u>delse</u> <u>fra eks.</u>	<u>konc.</u> <u>ppm</u>	<u>% drab</u>	
		<u>mexikansk</u> <u>bønnefrøbille</u>	<u>sydlig</u> <u>hærorm</u>
I	1250	100	100
II	1250	100	100
III	1250	100	100
IV	1250	100	100
V	1250	100	100
VI	1250	100	100
VII	1250	100	100
VIII	1250	100	100
IX	1250	100	100
X	1250	100	100
XI	1250	100	100
XII	1250	100	100
XIII	1250	100	100
XIV	1250	100	100
XV	1250	100	100
XVI	1250	11	100
XVII	1250	100	100
XVIII	1250	100	100
XIX	512	100	100
XX	1250	94	100
XXIII	512	100	100
XXIV	1250	100	100
XXVII	1250	100	100
XXX	1250	100	100
XXXIII	1250	71	100
XXXIV	1250	100	100
XXXVI	512	100	100

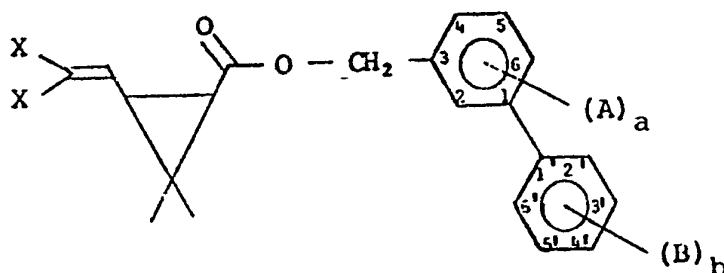
TABEL 3 (fortsat)

<u>Forbin-</u> <u>delse</u> <u>fra eks.</u>	<u>% drab</u>			
	<u>Arte-</u> <u>lus</u>	<u>Toplettet</u> <u>edderkopmide</u>	<u>Mælkeurt-</u> <u>lus</u>	<u>Blomme-</u> <u>snudebille</u>
I	100	95,7	100	100
II	100	96,6	100	
III	100	0	100	
IV	100	21	95,4	29
V	100	61	100	
VI	100	96	100	
VII	100	8	100	
VIII	100	0	100	100
IX	100	76	50	0
X	100	0	100	15
XI	100	100	100	
XII	100	100	100	
XIII	100	100	100	
XIV	100	100	100	100
XV	100	0	95	65
XVI	100	0	99	
XVII	90	0	15	
XVIII	100	0	57	
XIX	100	0		
XX	100	0	91	30
XXIII	100 ^a	94 ^a		
XXIV	100	96,1	100	
XXVII	100	78	100	
XXX	100	74	100	100
XXXIII	100	0	100	
XXXIV	100	100	100	
XXXVI	89	0		

^a500 ppm

P a t e n t k r a v :

1. 3-(2,2-dihaloethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxy-
lat med formelen



k e n d e t e g n e t ved, at X er chlor eller brom,

b er 0, a er 1-4, og

dersom a er 1,

betegner A 2-, 4- eller 6-halogen, 5-fluor, 2-lavere
alkyl, 2-trifluormethyl, og

dersom a er 2,

betegner A fluor, 2- og 4-chlor, eller 2- og 4-brom,
og

dersom a er 3 eller 4,

betegner A fluor, eller

a er 0, b er 1-5, og

dersom b er 1,

betegner B halogen, 2'- eller 3'-lavere alkyl, 2'-
eller 3'-trifluormethyl eller 2'- eller 3'-lavere
alkoxy, og

dersom b er 2,

betegner B fluor, 2'- og 4'-chlor, 2'- og 4'-brom,
og

dersom b er 3, 4 eller 5,

betegner B fluor.

2. 3-(2,2-dihaloethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det er valgt blandt (2-methyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl-3-(2,2-dichlorethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat; (2,4-dichlor-[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl-cis-3-(2,2-dichlorethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat; (2,4-difluor-[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl-cis-3-(2,2-dichlorethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat; (2'-fluor-[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl-3-(2,2-dichlorethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat og (2'-methyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl-3-(2,2-dichlorethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat.

3. Insekticidt eller acaricidt middel, k e n d e t e g n e t ved en insekticid eller acaricid effektivt virkende mængde af mindst én af forbindelserne ifølge et vilkårligt af kravene 1-2 i blanding med et landbrugsmæssigt acceptabelt bærestof.

20

25

30

35