



## Ausschliessungspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes  
zum Patentgesetz

## PATENTSCHRIFT

202 098

ISSN 0433-6461

(11)

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

3(51) A 01 N 53/00

## AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) AP A 01 N/ 2338 460  
(31) 193,056;265,940

(22) 02.10.81  
(32) 02.10.80;21.05.81

(44) 31.08.83  
(33) US;US

(71) siehe (73)  
(72) PLUMMER, ERNEST L.;US;  
(73) FMC CORPORATION; PHILADELPHIA, US  
(74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN -59904/18/39 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

## (54) INSEKTIZIDE UND AKARIZIDE MITTEL

(57) Die Erfindung betrifft insektizide und akarizide Mittel mit einem Gehalt an [1,1'-Biphenyl]-3-ylmethylestern der allgemeinen Formel I, in der die Reste die im Erfindungsanspruch angegebene Bedeutung haben, und an für landwirtschaftliche Zwecke geeigneten Trägerstoffen. Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung dieser Mittel zur Bekämpfung von Insekten und Milben. Ferner betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung der eingangs genannten Wirkstoffe. Formel I

1

5

10

- 1 -

233846 0

15

20 Titel der Erfindung:

Insektizide und akarizide Mittel mit einem Gehalt an 1,1'-Biphenyl-3-ylmethylestern.

25 Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Anwendung der vorliegenden Erfindung erfolgt auf dem Gebiet der Schädlingsbekämpfungsmittel zur Bekämpfung von Insekten und Milben.

30

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Pyrethrine werden seit langer Zeit als Insektizide eingesetzt. Seit der Entdeckung, dass es sich bei Pyrethrinen um organische Ester handelt, wurden verschiedene synthetische Modifikationen an den Carbonsäureresten und Alkoholresten an beiden Seiten der Esterbindung vorgenommen. Viele synthetische Pyre-

L

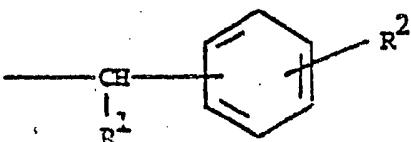
25 AUG 1982 \* 031031

1 throide sind wirksamer als die natürlichen Pyrethrine. Durch  
in letzter Zeit vorgenommene Modifikationen gelang es, eine  
Lösung für ein ständig bei den Pyrethrinen auftretendes Pro-  
blem, nämlich die Instabilität gegen Luft und Licht, zu finden.

5

Beim Carbonsäurerest der vorgenannten Ester handelt es sich  
häufig um eine 2,2-Dimethylcyclopropan-1-carbonsäure mit ver-  
schiedenen Substituenten in der 3-Stellung. Es wurden auch zahl-  
reiche Änderungen am Alkoholrest der vorgenannten Ester be-  
10 schrieben. Die Alkohole, die bei den gegenwärtig im Handel  
befindlichen aktivsten Pyrethroiden vorkommen, sind bekannt  
und weisen die folgende Strukturformel auf

15



20 wobei R<sup>1</sup> ein Wasserstoffatom, einen Alkinylrest, eine Methyl-  
oder Cyanogruppe und R<sup>2</sup> eine Phenoxy-, Benzyl- oder Phenyl-  
thiogruppe bedeutet. Spezielle Beispiele für entsprechende  
Alkohole sind 3-Phenoxybenzylalkohol und  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxy-  
benzylalkohol.

25

30 Gemäss M. Elliott, Bull. Wld. Hlth. Org., Bd. 44 (1970), S.  
315 ist es "für eine starke pyrethinähnliche Aktivität we-  
sentlich", dass der durch HO-C-D-E-F wiedergegebene Alkoholrest  
bestimmte Struktureinheiten aufweist. Es ist erforderlich,  
dass die Einheit C ein tetraedrisches Kohlenstoffatom dar-  
stellt, das eine chemische Bindung nicht nur zum alkoholi-  
schen Sauerstoffatom O, sondern auch zur Einheit D, dem Rest  
eines Cyclopentenolon-, Benzol- oder Furanrings oder C=C,  
aufweist, so dass "die Kohlenstoffatome in C, D und E ko-  
planar sind". "Die Einheit E bedeutet -CH<sub>2</sub>-, -O- oder -CO-  
oder eine sterisch äquivalente Verknüpfung, so dass ein un-  
gesättigtes Zentrum F (eine Doppel- oder Dreifachbindung,  
ein konjugiertes System von Doppelbindungen oder ein aromati-

1 scher Ring) eine zu der durch C, D und E definierten Richtung  
gegenläufige Position annehmen kann". Die Alkoholreste in den  
aktivsten Pyrethroidestern, die gegenwärtig im Handel von Be-  
deutung sind, enthalten alle eine Verknüpfungseinheit E, bei-  
5 spielsweise -O- in den vorstehend erwähnten repräsentativen  
Alkoholen. Aus der US-PS 4 130 657 geht hervor, dass die Ver-  
knüpfungseinheit E nicht erforderlich ist und dass  $\text{[1,1'-Biphenyl]-3-ylmethyl-3-(2,2-dihalogenäthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylate}$ , bei denen Halogen ein Chlor- oder  
10 Bromatom bedeutet, eine insektizide und akarizide Wirkung auf-  
weisen. Ferner geht aus der US-PS 4 214 004 hervor, dass  
 $\text{[1,1'-Biphenyl]-3-ylmethyl-3-(2,2-dihalogenäthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylate}$  mit Halogenatomen, Halogenalkyl-,  
niederen Alkyl-, niederen Alkoxyresten oder Nitrogruppen als  
15 Substituenten an den Benzolringen der Biphenyleinheit eben-  
falls eine ausgeprägte insektizide und akarizide Wirkung auf-  
weisen, wobei diese Wirkung besonders lange anhält.

Ziel der Erfindung:

20 Ziel der Erfindung ist es, neue Mittel zur Bekämpfung von  
Insekten und Milben bereitzustellen.

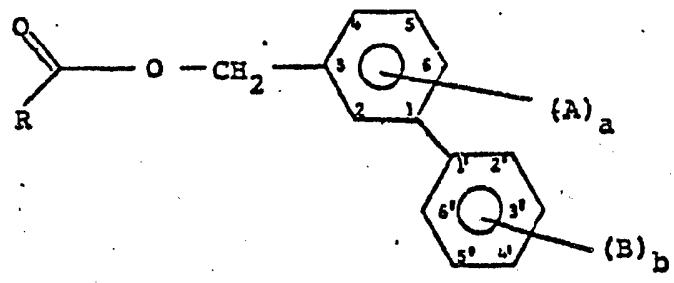
Darlegung des Wesens der Erfindung:

25 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde neue Mittel zur Be-  
kämpfung von Insekten und Milben bereitzustellen, die sich  
durch hohe Wirksamkeit und gute Stabilität auszeichnen.

30 Gegenstand der Erfindung sind demnach insektizide und aka-  
rizide Mittel, die gekennzeichnet sind durch einen Gehalt  
an mindestens einem substituierten  $\text{[1,1'-Biphenyl]-3-ylmethyl-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat}$  der allgemeinen  
Formel I

1

5



(I)

10 in der

(1) b den Wert 0 und a einen Wert von 1 bis 4 hat,  
R aus der Gruppe 3-(2,2-Dichloräthenyl)-2,2-dimethyl-  
cyclopropyl und 3-(2,2-Dibromäthenyl)-2,2-dimethyl-  
cyclopropyl (Gruppe I) ausgewählt ist, a nicht den Wert  
15 1 hat und

wenn a den Wert 2 hat,

A 2- und 4-Substituenten, die voneinander unabhängig  
aus der Gruppe Fluor-, Chlor- und Bromatome und  
niedere Alkylreste ausgewählt sind, mit der Maßgabe,  
20 daß nur ein Substituent ein Chlor- oder Bromatom oder  
einen von der Methylgruppe abweichenden Alkylrest  
darstellen kann, oder 2- und 6-Substituenten, die  
voneinander unabhängig aus der Gruppe Fluor- und  
Chloratome und Methylgruppen ausgewählt sind, mit  
25 der Maßgabe, daß nur ein Substituent ein Fluor-  
atom darstellen kann, bedeutet und,

wenn a den Wert 3 oder 4 hat,

A die gleiche Bedeutung hat wie in dem Fall, in dem  
a den Wert 2 hat, mit einem oder 2 zusätzlichen  
30 Fluoratomen; oder

R aus der Gruppe 2,2,3,3-Tetramethylcyclopropyl, 2,2-  
Dichlor-3,3-dimethylcyclopropyl, 3-Cyclopentylidenme-  
thyl-2,2-dimethylcyclopropyl, 3-(2-Methyl-1-propenyl)-  
35 2,2-dimethylcyclopropyl und 3-(1,2-Dibrom-2,2-dichlor-  
äthyl)-2,2-dimethylcyclopropyl (Gruppe II) ausgewählt  
ist und

- 1 wenn a den Wert 1 hat  
A ein Fluor-, 2-Chlor- oder 2-Bromatom oder eine  
2-Methyl- oder 2-Äthylgruppe bedeutet,  
wenn a den Wert 2 hat,  
5 A ein Fluoratom oder 2- oder 4-Substituenten, die  
voneinander unabhängig aus der Gruppe Fluor- und  
Chloratom und Methylgruppen ausgewählt sind, be-  
deutet und  
wenn a den Wert 3 oder 4 hat,  
10 A ein Fluoratom bedeutet oder die gleiche Bedeutung  
wie in dem Fall hat, in dem a den Wert 1 oder 2 hat,  
mit einem oder zwei zusätzlichen Fluoratomen; oder  
15 R aus der Gruppe 3-[(2-Chlor-2-phenyl)-äthenyl]-2,2-  
dimethylcyclopropyl, 1-(4-Chlorphenyl)-2-methylpropyl,  
2,2-Dichlor-1-(4-äthoxyphenyl)-cyclopropyl und 2-(2-  
Chlor-4-trifluormethylphenylamino)-3-methylpropyl  
(Gruppe III) ausgewählt ist, a einen Wert von 2 bis 4  
hat und A ein Fluoratom bedeutet; oder R aus der Grup-  
pe 3-(2-Chlor-3,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-di-  
20 methylcyclopropyl und 3-(3-Chlor-2,3,3-trifluor-1-  
propenyl)-2,2-dimethylcyclopropyl (Gruppe IV) ausgewählt  
ist, a den Wert 3 oder 4 hat und A ein Fluoratom bedeu-  
tet; oder  
25 (2) a den Wert 0 und b den Wert 2 hat,  
R aus der Gruppe 3-(2,2-Dichloräthenyl)-2,2-dimethyl-  
cyclopropyl und 3-(2,2-dibromäthenyl)-2,2-dimethyl-  
cyclopropyl (Gruppe I) ausgewählt ist und  
30 B 2'- und 4'-Substituenten, die voneinander unabhän-  
gig aus der Gruppe Fluor-, Chlor- und Bromatome  
ausgewählt sind, bedeutet, mit der Maßgabe, daß nur  
einer der Substituenten ein Fluor-, Chlor- oder  
Bromatom bedeutet; oder

- 1 (3) a und b jeweils und unabhängig voneinander einen Wert von 1 bis 4 haben,  
R aus der Gruppe 3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropyl und 3-(2,2-Dibromäthenyl)-2,2-dimethylcyclopropyl (Gruppe I) ausgewählt ist und  
5 A ein Fluoratom oder einen 2-Substituenten aus der Gruppe Chlor- und Bromatom und niederer Alkylrest mit 0 bis 3 Fluoratomen bedeutet und B ein Fluoratom oder einen 2'-Substituenten aus der Gruppe Chloratom und Methylrest mit 0 bis 3 Fluoratomen bedeutet,  
10 im Gemisch mit für landwirtschaftliche Zwecke geeigneten Trägerstoffen.  
15 Bevorzugt sind Mittel der genannten Art, in denen in der Verbindung der Formel I b den Wert 0 hat, A ein Fluoratom bedeutet, a den Wert 3 oder 4 hat und R aus der Gruppe 3-(2-Chlor-3,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropyl und 3-(3-Chlor-2,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropyl ausgewählt ist.  
20 Ferner sind Mittel der genannten Art bevorzugt, in denen in der Verbindung der Formel I unter einem niederen Alkylrest die Methyl- oder Äthylgruppe zu verstehen ist.  
25 Bevorzugt sind auch Mittel der genannten Art, in denen in der Verbindung der Formel I b den Wert 0 und a einen Wert von 1 bis 4 hat, R aus der Gruppe 2,2,3,3-Tetramethylcyclopropyl, 2,2-Dichlor-3,3-dimethylcyclopropyl, 3-Cyclopentyldenmethyl-2,2-dimethylcyclopropyl, 3-(2-Methyl-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropyl und 3-(1,2-Dibrom-2,2-dichloräthyl)-2,2-dimethylcyclopropyl ausgewählt ist und,  
30 wenn a den Wert 1 hat,  
35 A ein Fluor-, 2-Chlor- und 2-Bromatom oder eine 2-Methyl- oder 2-Äthylgruppe bedeutet,

- 1 wenn a den Wert 2 hat,  
A Fluoratome, 2- und 4-Chloratome oder 2- und 4-Methylgruppen bedeutet und  
wenn a den Wert 3 oder 4 hat,
- 5 A Fluoratome bedeutet.

Weitere bevorzugte Mittel sind gekennzeichnet dadurch, daß in der Verbindung der Formel I a den Wert 1 hat und A eine 2-Methylgruppe bedeutet.

10

Aus letztgenannter Gruppe sind insbesondere Mittel bevorzugt, die gekennzeichnet sind durch einen Gehalt an (2-Methyl- $\langle 1,1'$ -biphenyl-3-yl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan-carboxylat,

- 15 (2-Methyl- $\langle 1,1'$ -biphenyl-3-yl)-methyl-3-cyclopentyliden-methyl-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat,  
(2-Methyl- $\langle 1,1'$ -biphenyl-3-yl)-methyl-3-(2-methyl-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat,  
(2-Methyl- $\langle 1,1'$ -biphenyl-3-yl)-methyl-3-(1,2-dibrom-2,2-
- 20 dichloräthyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat oder  
(2-Methyl- $\langle 1,1'$ -biphenyl-3-yl)-methyl-2-(2-chlor-4-trifluormethylphenylamino)-3-methylbutanoat.

- 25 Weitere bevorzugte Mittel sind gekennzeichnet dadurch, daß in der Verbindung der Formel I a den Wert 2 hat und A 2- und 4-Methylgruppen bedeutet.

- 30 Aus letztgenannter Gruppe sind insbesondere Mittel bevorzugt, die gekennzeichnet sind durch einen Gehalt an (2,4-Dimethyl- $\langle 1,1'$ -biphenyl-3-yl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropancarboxylat,  
(2,4-Dimethyl- $\langle 1,1'$ -biphenyl-3-yl)-methyl-2,2-dichlor-3,3-dimethylcyclopropancarboxylat,  
(2,4-Dimethyl- $\langle 1,1'$ -biphenyl-3-yl)-methyl-3-cyclopentyliden-methyl-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat,
- 35

- 1 (2,4-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-methyl-3-(2-methyl-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat,
- 5 (2,4-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-methyl-3-(1,2-dibrom-2,2-dichloräthyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat oder
- 10 (2,4-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-methyl-2-(2-chlor-4-trifluormethylphenylamino)-3-methylbutanoat.

Weitere bevorzugte Mittel sind gekennzeichnet dadurch, daß in der Verbindung der Formel I a den Wert 4 hat und A 10 Fluoratome bedeutet.

- Insbesondere sind Mittel bevorzugt, die gekennzeichnet sind durch einen Gehalt an
- 15 (2,4,5,6-Tetrafluor-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-methyl-cis-3-(2-chlor-3,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat,
  - 20 (2,4,6-Trifluor-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-methyl-cis-3-(2-chlor-3,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat,
  - 25 (2,4,5,6-Tetrafluor-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-methyl-cis-3-(3-chlor-2,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat oder
  - 30 (2,4,6-Trifluor-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-methyl-cis-3-(3-chlor-2,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat oder
  - 35 (2,6-Difluor-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-methyl-2,2-dichlor-1-(4-äthoxyphenyl)-cyclopropancarboxylat.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Bekämpfung von Insekten und Milben, das gekennzeichnet ist dadurch, daß man auf die Fläche, auf der die Bekämpfung durchgeführt werden soll, eine zur Bekämpfung ausreichende Menge von mindestens einem der Mittel gemäß Punkt 1 bis 23 des Erfindungsanspruchs aufbringt.

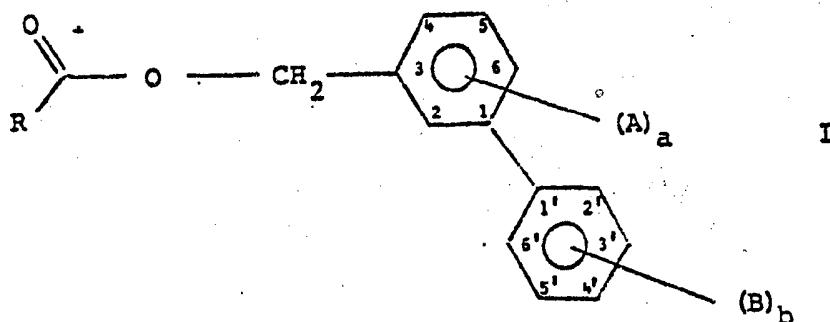
35 ferner ein Verfahren zur Bekämpfung von Insekten, die sich von Kulturpflanzen ernähren, das gekennzeichnet ist dadurch,

1 daß man eine ausreichende Menge mindestens eines Mittels nach  
Punkt 2 des Erfindungsanspruchs auf oder in den Boden in die  
Nähe der Pflanze vor, während oder nach dem Pflanzen bzw.  
Aussäen auf- bzw. einbringt sowie ein Verfahren zur Be-  
5 kämpfung von Insekten, die sich von Kulturpflanzen ernähren,  
das gekennzeichnet ist dadurch, daß man eine ausreichende Men-  
ge eines Mittels nach Punkt 23 des Erfindungsanspruchs auf  
oder in den Boden in die Nähe der Pflanze vor, während oder  
nach dem Pflanzen bzw. Ansäen auf- bzw. einbringt.

10

Schließlich ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung der  
substituierten [1,1'-Biphenyl]-3-ylmethyl-2,2-dimethylcyclo-  
propancarboxylatderivate der allgemeinen Formel I

15



20

in denen die Reste a, b, A, B, und R die vorstehend angegebe-  
nen Bedeutungen haben gekennzeichnet dadurch, daß sie zur Be-  
kämpfung von Insekten und Milben eingesetzt werden.

25

Wie die 3-Phenoxybenzylester sind einige der in den erfindungs-  
gemäßen Mitteln enthaltenen neuen Pyrethroide sowohl zur geome-  
trischen als auch zur optischen Isomerie befähigt, wobei die  
biologische Aktivität in gewissem Umfang je nach der Art des  
30 Isomeren variiert. Das reine geometrische cis-Isomere eines  
[1,1'-Biphenyl]-3-ylmethyl-pyrethroidesters ist im allgemeinen  
ein stärkerer insektizider und akarizider Wirkstoff als das  
reine trans-Isomere. Die Aktivität eines [1,1'-Biphenyl]-3-  
ylmethyl-pyrethroidesters ist eine Funktion des cis/trans-  
35 Verhältnisses.

1 Obgleich nachstehend grossenteils die Herstellung und Erprobung von razemischen Estern näher beschrieben wird, können auch reine optische Isomere eine biologische Aktivität in unterschiedlichem Ausmass entfalten. Die Ausdrücke "1,1'-Biphenyl<sup>7</sup>-3-ylmethyl-pyrethroidester" oder "substituiertes 1,1'-Biphenyl<sup>7</sup>-3-ylmethyl-cyclopropancarboxylat", die hier verwendet werden, umfassen sämtliche optischen und geometrischen Isomeren der genannten Verbindungen und deren Gemische. Unter dem Ausdruck "niederer Alkylrest" oder "niederer Alkoxyrest" sind gerade 10 kettige oder verzweigte Reste mit 1 bis 6 und vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen zu verstehen. Der Ausdruck "Halogen" in Alleinstellung oder als Substituent von Alkylresten bedeutet Fluor-, Chlor- oder Bromatome.

15

Unter den insektizid und akarizid wirkenden 1,1'-Biphenyl<sup>7</sup>-3-ylmethyl-pyrethroidestern der allgemeinen Formel I, in der a und b den Wert 0 haben, finden sich die in der US-PS 4 130 657 beschriebenen Verbindungen. Andere aktive Ester dieser Art sind (1,1'-Biphenyl<sup>7</sup>-3-yl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylocopropan-carboxylat, (1,1'-Biphenyl<sup>7</sup>-3-yl)-methyl-2,2-dichlor-3,3-dimethylcyclopropancarboxylat, (1,1'-Biphenyl<sup>7</sup>-3-yl)-methyl-3-cyclopentylidenmethyl-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat, 25 (1,1'-Biphenyl<sup>7</sup>-3-yl)-methyl-3-(2-methyl-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat, (1,1'-Biphenyl<sup>7</sup>-3-yl)-methyl-3-(2-chlor-2-phenyläthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat, (1,1'-Biphenyl<sup>7</sup>-3-yl)-methyl-4-chlor-x-(1-methyläthyl)-benzol-acetat und (1,1'-Biphenyl<sup>7</sup>-3-yl)-methyl-2,2-dichlor-1-(4-äthoxyphenyl)-cyclopropancarboxylat, nämlich Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R aus den Gruppen II oder III ausgewählt ist.

35

- 1 Unter der vorstehend erläuterten Gruppe von Verbindungen sind solche besonders bevorzugt, bei denen Halogen auf Fluor- und Chloratome beschränkt ist und der niedere Alkylrest eine Methylgruppe bedeutet, insbesondere wenn a nicht grösser als 3  
5 und b nicht grösser als 2 ist.

Im allgemeinen sind unter den Estern, in denen a oder b, aber nicht beide, den Wert 0 haben und R aus der Gruppe I, der besonders bevorzugten Gruppe, ausgewählt ist, die Dichloräthenylverbindungen bevorzugt, da diese besonders billig herzustellen sind. Von den niederen Alkyl- und niederen Alkoxy-substituenten werden die Methyl- und Äthylgruppe sowie die Methoxy- und Äthoxygruppe bevorzugt. Verbindungen, in denen a den Wert 0 hat, sind bevorzugt, insbesondere solche, die einen einzigen Substituenten B in der 2'-Stellung aufweisen. Besonders bevorzugte Verbindungen dieser Art sind (2'-Fluor-/1,1'-biphenyl7-3-y1)-methyl-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat und (2'-Methyl-/1,1'-biphenyl7-3-y1)-methyl-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat. Wenn mehr als 1 Substituent B vorhanden ist, handelt es sich dabei vorzugsweise um Halogenatome und insbesondere um Fluoratome.

Unter den Verbindungen, in denen b den Wert 0 hat und R aus der Gruppe I ausgewählt ist, ist (2-Methyl-/1,1'-biphenyl7-3-y1)-methyl-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat besonders aktiv und unter den halogensubstituierten Verbindungen bedeutet A vorzugsweise ein Fluor- oder Chloratom, insbesondere ein Fluoratom. Besitzt die Verbindung einen Halogensubstituenten in der 2-Stellung, ist sie vorzugsweise auch in der 4-Stellung substituiert. Unter den letztgenannten Verbindungen sind die cis-Isomeren besonders aktiv und daher bevorzugt. Besonders bevorzugte cis-Isomere sind (2,4-Dichlor-/1,1'-biphenyl7-3-y1)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat und (2,4-Difluor-/1,1'-biphenyl7-3-y1)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat.

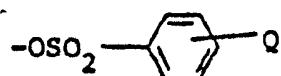
- 1 Unter den Verbindungen, bei denen b den Wert 0 hat und R aus der Gruppe II ausgewählt ist, sind die (2-Methyl-1,1'-biphenyl7-3-yl)-methyl-, (2,4-Dimethyl-1,1'-biphenyl7-3-yl)-methyl- und (2,4,5,6-Tetrafluor-1,1'-biphenyl7-3-yl)-methyl-
- 5 ester bevorzugt. Besonders bevorzugte substituierte 1,1'-Biphenyl7-3-ylmethyl-cyclopropancarboxylate dieser Art sind (2,4-Dimethyl-1,1'-biphenyl7-3-yl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclo-
- 10 propancarboxylat, (2,4-Dimethyl-1,1'-biphenyl7-3-yl)-methyl-2,2-dichlor-3,3-dimethylcyclopropancarboxylat, (2,4-Dimethyl-1,1'-biphenyl7-3-yl)-methyl-3-cyclopentylidenmethyl-2,2-
- 15 dimethylcyclopropancarboxylat und (2,4-Dimethyl-1,1'-biphenyl7-3-yl)-methyl-3-(2-methyl-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-
- 20 carboxylat.
- 15 1,1'-Biphenyl7-3-ylmethyl-pyrethroidester mit insektizider und akarizider Wirkung ergeben sich auch, wenn R aus der Gruppe III ausgewählt ist, entweder a oder b den Wert 0 haben und das Substitutionsmuster von (A)<sub>a</sub> oder (B)<sub>b</sub> den vorstehenden Definitionen entspricht. Beispiele für derartige Ester sind (2-
- 25 Methyl-1,1'-biphenyl7-3-yl)methyl-, (2,4-Dimethyl-1,1'-biphenyl7-3-yl)-methyl- und (2,4,5,6-Tetrafluor-1,1'-biphenyl7-3-yl)-methyl-3-(2-chlor-2-phenyläthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat; (2-Methyl-1,1'-biphenyl7-3-yl)-methyl-, (2,4-Dimethyl-1,1'-biphenyl7-3-yl)-methyl- und (2,4,5,6-
- 30 Tetrafluor-1,1'-biphenyl7-3-yl)-methyl-4-chlor- $\alpha$ -(1-methyläthenyl)-benzolacetat; sowie (2-Methyl-1,1'-biphenyl7-3-yl)-methyl-, (2,4-Dimethyl-1,1'-biphenyl7-3-yl)-methyl- und (2,4,5,6-Tetrafluor-1,1'-biphenyl7-3-yl)-methyl-2,2-dichlor-1-(4-äthoxyphenyl)-cyclopropancarboxylat.
- 35 Ester mit systemischer insektizider Wirkung ergeben sich, wenn R aus den Gruppen I, II, III und IV ausgewählt ist, b den Wert 0 und a einen Wert von 2 bis 4 hat und A ein Fluoratom ist. Für eine systemische Aktivität ist es bevorzugt, dass R aus den Gruppen I, III und IV und insbesondere aus den Gruppen I und IV ausgewählt ist. Nachstehend sind spezielle Verbindungen aufgeführt, die von besonderem Interesse als systemische In-

- 1 sektizide sind: (2,4,5,6-Tetrafluor-/1,1'-biphenyl7-3-y1)-  
methyl-cis-3-(2-chlor-3,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-dimethyl-  
cyclopropancarboxylat, (2,4,5,6-Tetrafluor-/1,1'-biphenyl7-3-  
y1)-methyl-trans-3-(2,2-dibromäthenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-  
5 carboxylat, 2,4,5,6-Tetrafluor-/1,1'-biphenyl7-3-y1)-methyl-  
cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat,  
(2,4,6-Trifluor-/1,1'-biphenyl7-3-y1)-methyl-cis-3-(2-chlor-  
3,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat,  
(2,4,6-Trifluor-/1,1'-biphenyl7-3-y1)-methyl-cis-3-(2,2-  
10 dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat, (2,4,5,6-  
Tetrafluor-/1,1'-biphenyl7-3-y1)-methyl-cis-3-(3-chlor-2,3,3-  
trifluor-1-propenyl7-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat,  
(2,4,6-Trifluor-/1,1'-biphenyl7-3-y1)-methyl-cis-3-(3-chlor-  
2,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat,  
15 (2,6-Difluor-/1,1'-biphenyl7-3-y1)-methyl-2,2-dichlor-1-(4-  
äthoxyphenyl)-cyclopropancarboxylat, (2,6-Difluor-/1,1'-bi-  
phenyl7-3-y1)-methyl-1R-cis-3-(2,2-dibromäthenyl)-2,2-dimethyl-  
cyclopropancarboxylat, (2,4,6-Trifluor-/1,1'-biphenyl7-3-y1)-  
methyl-1R-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-  
20 carboxylat und (2,4,6-Trifluor-/1,1'-biphenyl7-3-y1)-methyl-  
1R-cis-3-(2,2-dibromäthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat.

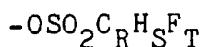
Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Bekämpfung von  
Insekten oder Milben, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man  
25 auf die Fläche, auf der die Bekämpfung durchgeführt werden soll,  
eine insektizid oder akarizid wirkende Menge eines /1,1'-Bi-  
phenyl7-3-ylmethyl-pyrethroidesters der allgemeinen Formel I  
aufbringt. Ferner werden /1,1'-Biphenyl7-3-ylmethyl-pyrethroid-  
ester der allgemeinen Formel I, in der R aus den Gruppen I, II,  
30 III und IV ausgewählt ist, b den Wert 0 und a einen Wert von  
2 bis 4 hat und A ein Fluoratom bedeutet, zur Bekämpfung von  
Insekten verwendet, die sich von Feldfrüchten bzw. Kultur-  
pflanzen ernähren, indem man eine insektizid wirkende Menge  
mindestens eines dieser Ester auf die Pflanzen oder in den Bo-  
35 den neben die Pflanze vor, während oder nach dem Pflanzen oder  
Aussäen auf- bzw. einbringt.

1 Die in den erfindungsgemässen Mitteln enthaltenen  $\text{1},\text{1}'$ -Biphenyl-3-ylmethyl-pyrethroidester werden hergestellt, indem man ein Carbonylhalogenid, z.B. ein Chlorid  $\text{RCOCl}$ , in dem R aus den vorstehenden Gruppen I, II, III oder IV ausgewählt ist; eine Säure  $\text{RCOOH}$ , einen Ester  $\text{RCOOR}'$ , wobei  $\text{R}'$  zweckmässigerweise einen  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -Alkylrest bedeutet; ein Anhydrid  $\text{RCOOR}''$ , wobei  $\text{R}''$  einen  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -Alkylcarbonylrest, einen  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -Alkylrest oder einen Arylsulfonylrest bedeutet; oder ein Nitril  $\text{RCN}$  mit einem entsprechenden  $\text{1},\text{1}'$ -Biphenyl-3-methanol umsetzt. Eine 10 andere Möglichkeit zur Herstellung der erfindungsgemäss verwen deten Wirkstoffe besteht in der Umsetzung eines Salzes  $\text{RCOM}$ , wobei M ein Alkali- oder Erdalkalimetall, wie Li, K, Na, Ca oder Mg, ein Übergangsmetall, wie Ag, oder Ammonium oder alkyl substituiertes Ammonium bedeutet, mit einer  $\text{1},\text{1}'$ -Biphenyl-3-ylmethyl-Verbindung, in der das Benzylkohlenstoffatom eine austretende Gruppe aufweist, die leicht durch Carboxylat anionen ersetzt wird. Entsprechende austretende Gruppen sind bekannt. Beispiele dafür sind Halogen, insbesondere Brom und Chlor; Carboxylat, insbesondere Acetat; Sulfonat, wie

20



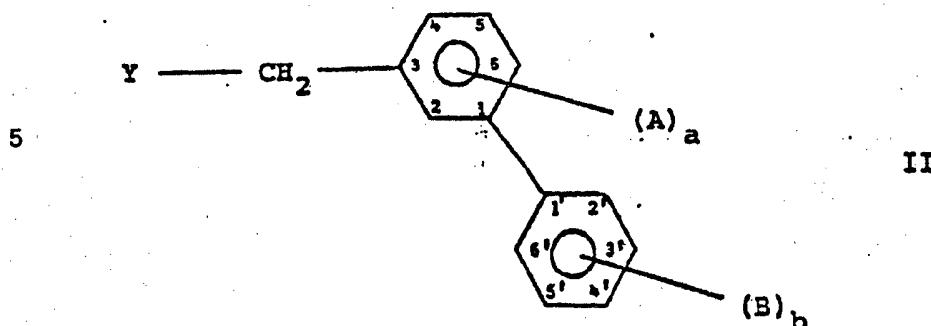
in der Q Halogen, insbesondere ein Bromatom, einen  $\text{C}_{1\text{-}}\text{6}$ -Alkyl rest (z.B. p-Toluolsulfonat), eine Nitrogruppe oder ein Wasser stoffatom bedeutet, und



wobei R einen Wert von 1 bis 4 hat (z.B. Methansulfonat) und S und T unabhängig voneinander einen Wert von 0 bis 9 haben; und  $-\text{NR}_3\text{X}$ , wobei R ein  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -Alkylrest und X ein Halogenatom, eine Sulfonatgruppe oder ein anderes leicht zugängliches Anion bedeuten kann. Die vorerwähnten Synthesewege, die beispiels weise in den Beispielen 1, 2 und 3 erläutert sind, kommen als erfindungsgemäss Verfahren für die Herstellung der in den erfindungsgemässen insektiziden und/oder akariziden Mitteln enthaltenen Wirkstoffe in Frage. Die Erfindung betrifft somit auch die vorgenannten Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel I.

- 1 3-(2,2-Dichloräthenyl)-und 3-(2,2-Dibromäthenyl-2,2-dimethylcyclopropancarbonsäure und die entsprechenden Carbonylchloride werden gemäss den in der US-PS 4 024 163 und in Coll. Czech. Chem. Comm., Bd. 24 (1959), S. 2230 beschriebenen Verfahren
- 5 erhalten. Carbonylchloride oder entsprechende Salze, bei denen R eine 2,2,3,3-Tetramethylcyclopropyl-, 2,2-Dichlor-3,3-dimethylcyclopropyl-, 3-Cyclopentylidenmethyl-2,2-dimethylcyclopropyl-, 3-(2,2-Dimethyläthenyl)-2,2-dimethylcyclopropyl-, 3-(2-Chlor-2-phenyläthenyl)-2,2-dimethylcyclopropyl-, 4-Chlor-
- 10  $\alpha$ -(1-methyläthyl)-phenylmethyl- oder 2,2-Dichlor-1-(4-äthoxyphenyl)-cyclopropylgruppe bedeutet, sind in folgenden Druckschriften beschrieben: Agr. Biol. Chem., Bd. 31 (1967), S. 1143, Agr. Biol. Chem., Bd. 38 (1974), S. 1511, US-PS 3 679 667, Agr. Biol. Chem., Bd. 28 (1964), S. 27, US-PS 4 157 447, Agr.
- 15 Biol. Chem., Bd. 39 (1975), S. 267 bzw. Nature, Bd. 272 (1978), S. 734. 3-(2-Chlor-3,3,3-trifluormethyl-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarbonsäure und 3-(3-Chlor-2,3,3-trifluormethyl-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarbonsäure sind in der US-PS 4 238 505 beschrieben. 3-(1,2-Dibrom-2,2-dichloräthyl)-
- 20 2,2-dimethylcyclopropancarboxylate sind in der US-PS 4 179 575 beschrieben, während die US-PS 4 226 802 2-(2-Chlor-4-trifluormethylphenylamino)-3-methylbutanoate beschreibt. Auf diese Druckschriften wird hier Bezug genommen.
- 25 Die reinen cis- oder trans-Cyclopropancarboxylate werden entweder durch Umsetzung reiner cis- oder reiner trans-Cyclopropancarbonsäurederivate mit entsprechenden 1,1'-Biphenyl-3-yl-methyl-Verbindungen oder durch Auftrennen von cis,trans-Gemischen unter Anwendung chromatographischer Verfahren hergestellt. Die Identität der cis- und trans-Isomeren wird anhand ihrer NMR-Spektren festgestellt, insbesondere aufgrund der Banden bei 5,44 bis 5,71 ppm und 6,10 bis 6,40 ppm für die trans- bzw. cis-Isomeren.
- 30 35 Substituierte 1,1'-Biphenyl-3-ylmethyl-Verbindungen, die als Zwischenprodukte zur Herstellung vieler insektizider Ester dienen, sind neue Verbindungen. Diese Zwischenprodukte weisen

1 die allgemeine Formel II auf



10

in der Y eine Hydroxylgruppe oder eine leicht durch Carboxylat-anionen ersetzbare austretende Gruppe darstellt,

(1) b den Wert 0 und a einen Wert von 1 bis 4 hat und A,

15 wenn a den Wert 1 hat, ein 2- oder 6-Halogenatom, ein 4-Chlor-, 4-Fluor- oder 5-Fluoratom oder einen 2-nieder-Alkylrest oder eine 2-Trifluormethylgruppe bedeutet,

wenn a den Wert 2 hat, ein Fluoratom, voneinander unabhängige 2- und 4-Substituenten aus der Gruppe Fluor-,

20 Chlor- oder Bromatome oder niedere Alkylreste, mit der Massgabe, dass nur einer der Substituenten ein Bromatom oder einen von der Methylgruppe abweichenden Alkylrest darstellt, oder voneinander unabhängige 2- und 6-Substituenten aus der Gruppe Fluor- oder Chloratome und Methylgruppen bedeutet und,

25 wenn a den Wert 3 oder 4 hat, ein Fluoratom bedeutet oder die gleiche Bedeutung wie in dem Fall hat, wenn a den Wert 1 oder 2 hat, mit einem oder 2 zusätzlichen Fluoratomen;

30

(2) a den Wert 0 und b einen Wert von 1 bis 5 hat und B,

wenn b den Wert 1 hat, ein Halogenatom, einen 2'- oder 3'-nieder-Alkylrest, eine 2'- oder 3'-Trifluormethylgruppe oder einen 2'- oder 3'-nieder-Alkoxyrest, und

35

wenn b den Wert 2 hat, ein Fluoratom oder voneinander unabhängige 2'- und 4'-Substituenten aus der Gruppe Fluor-,

1 Chlor- und Bromatome und,

wenn b den Wert 3, 4 oder 5 hat, ein Fluoratom bedeutet;  
oder

5

(3) a und b jeweils einen Wert von 1 bis 4 haben und A ein  
Fluoratom oder einen 2-Substituenten aus der Gruppe Chlor-  
oder Bromatome und niedere Alkylreste mit 0 bis 3 Fluor-  
atomen und B ein Fluoratom oder einen 2'-Substituenten  
aus der Gruppe Chloratom und Methylgruppe mit 0 bis 3  
Fluoratomen bedeutet.

10

Besonders wertvoll sind solche Verbindungen, in denen Halogen  
auf Fluor- und Chloratome und die niederen Alkylreste auf Me-  
15 thylgruppen beschränkt sind, insbesondere wenn a nicht grösser  
als 3 und b nicht grösser als 2 ist. Als nieder-Alkylsubsti-  
tuenten sind die Methyl- und Äthylgruppe und als nieder-Alkoxy-  
substituenten sind die Methoxy- und Äthoxygruppe bevorzugt.  
Bei der austretenden Gruppe Y handelt es sich vorzugsweise um  
20 Brom, Chlor, Acetat, p-Toluolsulfonat oder Methansulfonat.

15

Verbindungen, in denen a den Wert 0 hat sind bevorzugt, insbe-  
sondere solche mit einem einzigen Substituenten B in der 2'-  
Stellung, vorzugsweise ein Fluoratom oder eine Methylgruppe.  
25 Wenn mehr als ein Substituent B vorhanden ist, handelt es sich  
vorzugsweise um Halogenatome, insbesondere Fluoratome. Unter  
den Verbindungen, in denen b den Wert 0 hat, sind solche, bei  
denen A ein Fluor- oder Chloratom, insbesondere ein Fluoratom,  
bedeutet, bevorzugt. Weisen die Verbindungen eine Substitution  
30 in der 2-Stellung auf, sind sie vorzugsweise auch in der 4-  
Stellung substituiert, wenn A ein Halogenatom oder einen nie-  
deren Alkylrest bedeutet. Besonders bevorzugt sind 2-Methyl-  
1,1'-biphenyl-3-ylmethyl- und 2,4-Dimethyl-1,1'-biphenyl-  
3-ylmethyl-Verbindungen.  
35 Die 1,1'-Biphenyl-3-ylmethyl-Zwischenprodukte lassen sich  
nach einem oder mehreren der nachstehend beschriebenen Verfahren

1

- 1 A bis M herstellen. Diese Verfahren zur Herstellung der vor-  
erwähnten Zwischenprodukte fallen ebenfalls unter den Gegen-  
stand der Erfindung. Ferner kann ein nach einem dieser Verfahren  
hergestellter  $1,1'$ -Biphenyl-3-methylalkohol durch Behandlung  
5 einer Lösung des Alkohols in Äther mit Phosphortribromid  
oder Phosphorpentabromid in ein entsprechend substituiertes  
 $1,1'$ -Biphenyl-3-ylmethylbromid übergeführt werden. In ähn-  
licher Weise kann ein substituiertes  $1,1'$ -Biphenyl-3-yl-  
methybromid in den entsprechenden Alkohol umgewandelt werden,
- 10 10 indem man zunächst das Bromid mit Natriumacetat in Essigsäure  
und anschliessend das gebildete Biphenylacetat mit Natriumhydro-  
xid in Methanol behandelt. Bei diesen Verfahrensweisen handelt  
es sich um an sich bekannte Verfahren.
- 15 15 In Tabelle I sind spezielle Beispiele für  $1,1'$ -Biphenyl-3-  
ylmethyl-pyrethroidester, die in den erfindungsgemässen Mitteln  
enthalten sein können, aufgeführt. In Tabelle II sind die  
physikalischen Eigenschaften der insektizid wirkenden Ester  
von Tabelle I, die Verfahren zur Herstellung der  $1,1'$ -Biphe-
- 20 20 nyl-3-ylmethyl-Zwischenprodukte, die zur Herstellung der Ester  
verwendet werden, sowie die physikalischen Eigenschaften der  
Zwischenprodukte angegeben.

Sofern nichts anderes angegeben ist, beziehen sich sämtliche  
25 Temperaturangaben auf Grad Celsius. Druckangaben sind in mm  
Quecksilbersäule, d.h. Torr, angegeben. Aus NMR-Spektren in  
 $\text{CDCl}_3$  gewonnene chemische Protonenverschiebungen sind in ppm  
in bezug auf Tetramethylsilan angegeben.

#### Ausführungsbeispiele

##### 30 Methode A

3-Brommethyl- $1,1'$ -biphenyl-3-Verbindungen mit (A)-Substi-  
tuenten werden unter Modifizierung einer Diazotierungsreaktion  
hergestellt. Dabei wird das entsprechend substituierte m-Tolui-  
din in ein Acetamid übergeführt. Das Acetamid wird mit Nitro-  
35 sylschwefelsäure behandelt. Das gebildete Nitrosoacetamid wird  
anschliessend in Benzol zersetzt. Durch Behandlung des erhal-  
tenen 3-Methylbiphenyls mit N-Bromsuccinimid erhält man die

1 3-Brommethylverbindung.

Beispielsweise wird eine Lösung von 24,3 g (0,17 Mol) 2,4-Difluor-3-methylanilin in 14,1 ml (0,19 Mol) Pyridin unter Rühren langsam mit 13,3 ml (0,19 Mol) Acetylchlorid versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und sodann 1 Stunde erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird 4 mal mit Diäthyläther extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden in der angegebenen Reihenfolge 3 mal mit Wasser, 10 2 mal mit wässriger 2-prozentiger Salzsäure, Wasser, wässriger 5-prozentiger Natriumhydrogencarbonatlösung, Wasser und gesättigter wässriger Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird unter verminderter Druck eingedampft. 15 Als fester Rückstand verbleiben 27,4 g 2,4-Difluor-3-methylacetanilid.

Eine Lösung von 13,7 g (0,074 Mol) 2,4-Difluor-3-methylacetanilid in 300 ml Benzol wird mit 12,1 g (0,148 Mol) Natriumacetat versetzt. Das Gemisch wird auf 5°C gekühlt und mit 9,4 g (0,74 Mol) Nitrosylhydrogensulfat in einer Portion versetzt. Hierauf wird das Reaktionsgemisch 2 Stunden bei 0°C gerührt. Anschliessend lässt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur kommen und erhitzt sodann 1 1/2 Stunden unter Rückfluss. Das 25 Reaktionsgemisch wird abgekühlt und 2 mal mit Wasser, 2 mal mit 10-prozentiger Natriumcarbonatlösung, 2 mal mit Wasser, 2 mal mit 5-prozentiger wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung, 2 mal mit Wasser und sodann mit wässriger gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das 30 Filtrat wird unter verminderter Druck zu einem festen Rückstand eingedampft. Dieser Rückstand ergibt nach säulenchromatographischer Reinigung 2,2 g 2,4-Difluor-3-methyl-[-1,1'-biphenyl] in Form eines Öls.

35

Eine Lösung von 2,2 g (0,011 Mol) 2,4-Difluor-3-methyl-[-1,1'-biphenyl] und 1,9 g (0,011 Mol) N-Bromsuccinimid in 100 ml

1 Tetrachlorkohlenstoff wird unter Rühren 4 Stunden mit einer  
250 W-Bebrütungslampe bestrahlt. Das Reaktionsgemisch siedet  
aufgrund der Lampenwärme unter Rückfluss. Sodann wird das Re-  
aktionsgemisch filtriert. Der Filterkuchen wird mit 3 Por-  
5 tionen Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. Die Waschflüssigkeiten  
und das Filtrat werden vereinigt und unter verminderterem Druck  
zur Trockne eingedampft. Man erhält 3,5 g 3-Brommethyl-2,4-  
difluor-1,1'-biphenyl in Form eines Öls, dessen NMR-Spektrum  
mit dem für die genannte Verbindung erwarteten Spektrum überein-  
10 stimmt.

Zusätzlich zu den substituierten 1,1'-Biphenyl-3-ylmethyl-  
Verbindungen, die gemäss Tabelle II nach dieser Methode her-  
gestellt werden können, werden nach der Methode A auch folgende  
15 Verbindungen hergestellt: 3-Brommethyl-5-fluor-, 3-Brommethyl-  
6-brom-, 3-Brommethyl-2,5-difluor-, 3-Brommethyl-4,5-difluor-,  
3-Brommethyl-4,6-difluor-, 3-Brommethyl-5,6-difluor-, 3-Brom-  
methyl-2,6-difluor-, 3-Brommethyl-2,4,5-trifluor-, 3-Brom-  
methyl-2,4,6-trifluor-, 3-Brommethyl-4,5,6-trifluor- und 3-  
20 Brommethyl-2,4-dibrom-1,1'-biphenyl.

B e i s p i e l 1

(2,4-Difluor-1,1'-biphenyl-3-yl-methyl-3-(2,2-dichlor-  
äthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat

25 Ein Gemisch von 2,2 g (0,11 Mol) cis-3-(2,2-Dichloräthenyl)-  
2,2-dimethylcyclopropancarbonsäure in 75 ml Heptan wird mit  
0,42 g (0,011 Mol) Natriumhydroxid in 5 ml Wasser versetzt. Das Ge-  
misch wird bis zur Lösung in der Säure geschüttelt. Sodann  
wird das Wasser durch Destillation entfernt, wobei das Volumen  
30 des Reaktionsgemisches auf 50 ml verringert wird. Anschliessend  
wird das Reaktionsgemisch mit 3,0 g (0,011 Mol) 3-Brommethyl-  
2,4-difluor-1,1'-biphenyl und 0,1 g 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan in 35 ml Acetonitril versetzt. Das Gemisch wird 3 Stun-  
den unter Rückfluss erwärmt. Sodann wird das Lösungsmittel  
35 unter verminderterem Druck abgedampft und der Rückstand zwi-  
schen Wasser und Diäthyläther ausgeschüttelt. Die Ätherphase  
wird mit 2 Portionen 2-prozentiger wässriger Salzsäure, 2 Por-

tionen Wasser, 2 Portionen 10-prozentiger Natriumcarbonatlösung, 2 Portionen Wasser und 1 Portion wässriger gesättigter Natriumchloridlösung in der angegebenen Reihenfolge gewaschen. Die gewaschene Ätherlösung wird über Magnesiumsulfat getrocknet.

Der nach dem Abdampfen des Äthers unter verminderterem Druck erhaltene ölige Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel unter Verwendung von Hexan als Elutionsmittel gereinigt. Man erhält 1,8 g (2,4-Difluor-1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat (vgl. Beispiel XIV in Tabelle I).

Gegebenenfalls können im vorstehenden Verfahren anstelle von 3-Brommethyl-2,4-difluor-1,1'-biphenyl die entsprechenden 3-Chlormethyl-, 3-Methylsulfonat- oder 3-Methyl-p-toluolsulfonat-Verbindungen verwendet werden. Im allgemeinen werden 3-Chlormethylverbindungen durch Chlorierung der 3-Methylverbindung mit N-Chlorsuccinimid, mit Thionylchlorid oder Chlor unter Bestrahlung oder mit Sulfonylchlorid und einem Peroxid, wie Benzoylperoxid, oder durch Behandlung des entsprechenden 1,1'-Biphenyl-3-methanols mit Thionylchlorid hergestellt. Das entsprechende 3-Methylmethansulfonat oder 3-Methyl-p-toluolsulfonat wird durch Behandlung des 3-Methanols mit Methansulfonylchlorid bzw. p-Toluolsulfonylchlorid hergestellt.

25 Methode B

3-Brommethyl-1,1'-biphenyl-Verbindungen, insbesondere solche mit B-Substituenten, werden im allgemeinen durch eine Erweiterung der Knoevenagel-Kondensation von Äthylacetoacetat mit substituierten Benzaldehyden hergestellt. Die erhaltenen  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Methylketone werden mit Natriumborhydrid zum Alkohol reduziert, der mit Schwefel oder Palladium-auf-Aktivkohle gleichzeitig dehydratisiert und dehydriert wird, wonach sich eine Behandlung mit N-Bromsuccinimid anschliesst.

Beispielsweise werden 30,0 g (0,24 Mol) 2-Fluorbenzaldehyd, 63,0 g (0,48 Mol) Äthylacetoacetat, 1 ml Diäthylamin und 15 ml Äthanol unter Rühren vereinigt. Die exotherme Reaktion wird

1 durch etwa 2-minütige Kühlung des Gemisches in einem Eisbad  
kontrolliert. Das Reaktionsgemisch wird sodann 5 Tage bei  
Raumtemperatur gerührt. Jeden Tag wird jeweils 1 ml einer  
Äthanollösung mit einem Gehalt an 20 Prozent Diäthylamin zu-  
5 gesetzt. Nach 5 Tagen wird das Lösungsmittel aus dem Reaktions-  
gemisch unter verminderter Druck abgedampft. Man erhält Äthyl- $\alpha$ ,  
 $\alpha$ -diacetyl- $\beta$ -(2-fluorphenyl)-glutarat.

Das Äthyl- $\alpha$ , $\alpha$ -diacetyl- $\beta$ -(2-fluorphenyl)-glutarat wird unter  
10 verminderter Druck auf 160 bis 180°C/ 10 bis 15 Torr 1 Stunde  
erwärm̄t, wobei Kohlendioxid und Äthanol entweichen und 5-(2-  
Fluorphenyl)-3-methyl-4-carbäthoxy-2-cyclohexen-1-on gebildet  
wird. Das Rohprodukt ergibt nach Destillation unter verminde-  
tem Druck 57,3 g 5-(2-Fluorphenyl)-3-methyl-4-carbäthoxy-2-  
15 cyclohexen-1-on vom Kp. 155 bis 162°C/1,2 Torr.

57,3 g (0,21 Mol) 5-(2-Fluorphenyl)-3-methyl-4-carbäthoxy-  
2-cyclohexen-1-on werden mit einer Lösung von 11,5 g (0,29  
Mol) Natriumhydroxid in 35 ml Äthanol und 80 ml Wasser ver-  
20 setzt. Das Reaktionsgemisch wird sodann 8 Stunden gerührt und  
unter Rückfluss erwärmt. Der nach dem Abdampfen des Äthans  
unter verminderter Druck erhaltene Rückstand wird mit Diäthyl-  
äther extrahiert. Der Ätherextrakt wird über Natriumsulfat  
getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird unter verminderter  
25 Druck eingedampft. Man erhält 42,3 g 5-(2-Fluorphenyl)-3-  
methyl-2-cyclohexen-1-on.

Ein Gemisch aus 2,0 g (0,05 Mol) Natriumborhydrid in 400 ml  
Äthanol wird mit 42,3 g (0,21 Mol) 5-(2-Fluorphenyl)-3-methyl-  
30 2-cyclohexen-1-on in 50 ml Äthanol in einer Portion versetzt. Das Reaktion  
gemisch wird 16 Stunden unter Rückfluss erwärmt. Sodann wird  
das Reaktionsgemisch mit weiteren 2,0 g Natriumborhydrid ver-  
setzt und weitere 2 Stunden unter Rückfluss erwärmt. Hierauf  
werden nochmals 2,0 g Natriumborhydrid zugesetzt und weitere  
35 2 Stunden unter Rückfluss erwärmt. Anschliessend wird das Re-  
aktionsgemisch mit Eis gerührt und hierauf mit wässriger  
10-prozentiger Salzsäure angesäuert. Das Gemisch wird mit Di-

- 1 äthyläther extrahiert. Der Ätherextrakt wird mit einer wässrigen, gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird unter verminderter Druck eingedampft.
- 5 Man erhält 41,2 g 5-(2-Fluorphenyl)-3-methyl-2-cyclohexen-1-ol in Form eines Öls.

- Ein Gemisch aus 16,6 g (0,08 Mol) 5-(2-Fluorphenyl)-3-methyl-2-cyclohexen-1-ol und 7,8 g (0,24 Mol) Schwefel wird 7 1/2 Stunden auf 180 bis 230°C erwärmt. Sodann wird das Reaktionsgemisch etwa 60 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen und anschliessend unter verminderter Druck destilliert. Man erhält 2'-Fluor-3-methyl-1,1'-biphenyl.
- 15 Ein Gemisch aus 1,1 g (0,006 Mol) 2'-Fluor-3-methyl-1,1'-biphenyl und 1,1 g (0,006 Mol) N-Bromsuccinimid in 11 ml Tetrachlorkohlenstoff wird mit weissem Licht bestrahlt, wodurch 1,3 g 3-Brommethyl-2'-fluor-1,1'-biphenyl entstehen. Das NMR-Spektrum des Produkts stimmt mit dem Spektrum, das für die genannte Verbindung zu erwarten ist, überein.

- Zusätzlich zu den 1,1'-Biphenyl-3-ylmethyl-Verbindungen, die gemäss Tabelle II nach dieser Methode hergestellt werden können, werden auch folgende Verbindungen nach der Methode B erhalten:
- 25 3-Brommethyl-2'-brom-, 3-Brommethyl-3'-brom-, 3-Brommethyl-4'-brom-, 3-Brommethyl-2'-trifluormethyl-, 3-Brommethyl-3'-niederalkoxy- und 3-Brommethyl-2',4'-dibrom-1,1'-biphenyl.

#### Methode C

- 30 Eine andere Möglichkeit zur Herstellung von am B-Ring substituierten 3-Brommethyl-1,1'-biphenyl-Verbindungen besteht in der Umsetzung eines entsprechend substituierten Phenylmagnesiumbromids mit 3-Methylcyclohexanon unter anschliessender Dehydratisierung und Dehydrierung mit Schwefel oder Palladium-auf-Kohlenstoff, wodurch man ein substituiertes 3-Methyl-1,1'-biphenyl erhält, das sodann mit N-Bromsuccinimid behandelt wird.

1 Beispielsweise werden 6,4 g (0,26 Mol) Magnesiumspäne mit einer Flamme getrocknet. Nach dem Abkühlen des die Späne enthaltenden Glasbehälters werden 50 g (0,26 Mol) 3-Bromchlorbenzol in 50 ml Diäethyläther zugesetzt. Nach beginnender Reaktion werden weitere 200 ml Diäethyläther zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird 1/2 Stunde unter Rückfluss erwärmt. Das unter Rückfluss siedende Reaktionsgemisch wird tropfenweise innerhalb 1/2 Stunde mit 29,2 g (0,26 Mol) 3-Methylcyclohexanon in 100 ml Diäethyläther versetzt. Nach beendeter Umsetzung wird  
10 das Reaktionsgemisch eine weitere 1/2 Stunde unter Rückfluss erwärmt und sodann in 500 ml Eiswasser, das 50 ml Salzsäure enthält, gegossen. Das Gemisch wird 3 mal mit je 200 ml Diäethyläther extrahiert. Der vereinigte Extrakt wird 2 mal mit je 100 ml einer wässrigen gesättigten Natriumchloridlösung  
15 gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird unter verminderter Druck zu einem Öl eingedampft. Das Öl wird durch 2 1/2 -stündige Destillation unter Verwendung eines Kugelrohr-Destillationssystems bei 85°C/0,05 Torr gereinigt. Man erhält  
20 25 g 1-(3-Chlorphenyl)-3-methylcyclohexan-1-ol.

Ein Gemisch aus 25,0 g (0,11 Mol) 1-(3-Chlorphenyl)-3-methylcyclohexan-1-ol und 7,1 g (0,22 Mol) Schwefel wird 4 1/2 Stunden auf 250°C erwärmt. Sodann wird das Reaktionsgemisch  
25 etwa 60 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen und anschliessend unter verminderter Druck destilliert. Man erhält 19,5 g Destillat vom Kp. 150 bis 165°C/10 Torr. Das Destillat wird an Kieselgel unter Elution mit Hexan chromatographiert. Nach dem Abdampfen des Elutionsmittels unter verminderter  
30 Druck erhält man 17,0 g 3'-Chlor-3-methyl-1,1'-biphenyl in Form eines Öls. Die NMR- und IR-Spektren dieses Öls stimmen mit der angenommenen Struktur überein.

35 7,0 g (0,035 Mol) 3'-Chlor-3-methyl-1,1'-biphenyl und 6,4 g (0,035 Mol) N-Bromsuccinimid in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff werden 4 Stunden mit weissem Licht bestrahlt, wodurch man 9,2 g 3-Brommethyl-3'-chlor-1,1'-biphenyl erhält. Das NMR-Spektrum

- 1 stimmt mit dem Spektrum, das für die genannte Verbindung zu erwarten ist, überein.

Methode D

5 (2',3',4',5',6'-Pentafluor-1,1'-biphenyl)-3-methanol wird folgendermassen hergestellt: 2,3 g (0,009 Mol) Methyl-3-jodbenzoat und 2,0 g (0,009 Mol) 2,3,4,5,6-Pentafluorphenyl-kupfer werden unter Argon zu 50 ml Toluol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden unter Rückfluss erwärmt und sodann auf 10 Raumtemperatur gekühlt. Anschliessend wird das Gemisch filtriert. Der nach dem Eindampfen des Filtrats unter verminderter Druck erhaltene Feststoff wird aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 2,6 g Methyl-(2',3',4',5',6'-pentafluor-1,1'-biphenyl)-3-carboxylat vom F. 104 bis 106°C.  
15

20 Eine Suspension von 0,5 g Lithiumaluminiumhydrid in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran, gekühlt auf -78°C, wird unter Röhren tropfenweise mit 2,6 g (0,009 Mol) Methyl-(2',3',4',5',6'-pentafluor-1,1'-biphenyl)-3-carboxylat in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran versetzt. Nach beendetem Zugabe wird das Reaktionsgemisch unter Erwärmen auf Raumtemperatur gerührt. Sodann wird tropfenweise eine Lösung von 10 Prozent Wasser in Tetrahydrofuran zugegeben, um das überschüssige Lithiumaluminhydrid zu zersetzen. Anschliessend werden weitere 50 ml Wasser zugesetzt. Nach dem Trennen der flüssigen Phasen wird die wässrige Phase 2 mal mit je 50 ml Diäthyläther gewaschen. Die Ätherwaschflüssigkeiten werden mit der organischen Phase des Reaktionsgemisches vereinigt und getrocknet. Das Gemisch wird filtriert. Nach dem Eindampfen des Filtrats unter verminderter Druck erhält man 3,0 g (2',3',4',5',6'-Pentafluor-1,1'-biphenyl)-3-methanol in Form eines Öls, das beim Stehlassen erstarrt. Das IR-Spektrum stimmt mit der angenommenen Struktur überein.  
25  
30  
35

Methode E

3-Brommethyl-3'-methyl-1,1'-biphenyl wird durch Behandeln

- 1 von 20,0 g (0,11 Mol) 3,3'-Dimethyl-[-1,1'-biphenyl] mit 18,9 g (0,11 Mol) N-Bromsuccinimid in Gegenwart von 0,1 g Benzoylperoxid in 130 ml Tetrachlorkohlenstoff hergestellt. Durch Bestrahlung des Reaktionsgemisches mit weissem Licht erhält man
- 5 4,5 g 3-Brommethyl-3'-methyl-[-1,1'-biphenyl]. Die NMR- und IR-Spektren stimmen mit der angenommenen Struktur überein.

Methode F

- (2'-Methyl-[-1,1'-biphenyl])-3-methanol wird folgendermassen
- 10 hergestellt: 3,0 g (0,12 Mol) Magnesiumspäne und 10 ml 1,2-Dibromäthan werden unter Stickstoff in 100 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran auf 30°C erwärmt. Das Gemisch wird unter Röhren tropfenweise mit 26,9 g (0,11 Mol) 4,5-Dihydro-4,4-dimethyl-2-(3-bromphenyl)-oxazol in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 1 1/2 Stunden unter Rückfluss erwärmt. Das auf diese Weise hergestellte Grignard-Reagens wird gekühlt, in einen Tropftrichter gegeben und tropfenweise bei 0°C unter Röhren zu einer Lösung von 18,1 g (0,11 Mol) 2-Bromtoluöl und 0,5 g
  - 20 Bis-(1,3-diphenylphosphino)-propannickel(II)-chromat in 150 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gegeben. Während der Zugabe wird die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 0°C gehalten. Nach beendeter Zugabe lässt man die Reaktionstemperatur auf 15°C steigen und röhrt das Reaktionsgemisch 16 Stunden. Anschliessend
  - 25 wird das Reaktionsgemisch etwa 24 Stunden unter Rückfluss erwärmt. Sodann wird das Gemisch abgekühlt und in 500 ml Wasser gegossen. Die erhaltene Emulsion wird durch Eingießen geringer Mengen des Gemisches in 1000 ml-Portionen Wasser gebrochen. Jede Portion wird 2 mal mit je 200 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten Toluolextrakte werden unter verminderterem Druck eingedampft. Man erhält 25 g eines ölichen Rückstands. Die vereinigten wässrigen Phasen werden in 3 Teile geteilt. Jeder Teil wird mit 10 ml 6 n Salzsäure versetzt und mit Toluol extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden unter verminderterem Druck eingedampft. Man erhält weitere 8,8 g eines ölichen Rückstands. Die Rückstände werden vereinigt. Verunreinigungen werden durch Destillation unter Verwendung eines Kugelrohr-Destil-
  - 30
  - 35

1 lationssystems entfernt. Der Rückstand wird sodann säulen-  
chromatographisch an Kieselgel gereinigt. Man erhält 7,2 g  
4,5-Dihydro-4,4-dimethyl-2-(2'-methyl-1,1'-biphenyl7-3-yl)-  
oxazol.

5

Eine Lösung von 10,5 g 4,5-Dihydro-4,4-dimethyl-2-(2'-methyl-  
1,1'-biphenyl7-3-yl)-oxazol und 17,8 ml konzentrierter Schwei-  
felsäure in 250 ml Äthanol wird 16 Stunden unter Rückfluss er-  
wärm̄t. Sodann wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur ab-  
10 gekühlt und in 150 ml Wasser gegossen. Das Gemisch wird mit  
250 ml wässriger 5-prozentiger Natriumhydrogencarbonatlösung  
behandelt und 4 mal mit je 250 ml Diäthyläther extrahiert.  
Die vereinigten Ätherextrakte werden über Magnesiumsulfat ge-  
trocknet und filtriert. Der nach dem Abdampfen des Filtrats  
15 unter verminderter Druck erhaltene Rückstand wird in 150 ml  
Methylenchlorid aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird  
unter verminderter Druck eingedampft. Der erhaltene feste  
Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.  
Man erhält 4,7 g Äthyl-(2'-methyl-1,1'-biphenyl7)-3-carboxy-  
20 lat.

Eine Suspension von 0,6 g Lithiumaluminiumhydrid in 50 ml  
wasserfreiem Tetrahydrofuran wird innerhalb von 20 Minuten  
tropfenweise mit 4,7 g Äthyl-(2'-methyl-1,1'-biphenyl7)-  
25 3-carboxylat in 10 ml Tetrahydrofuran versetzt. Nach beendeter  
Zugabe wird das Reaktionsgemisch 1 1/2 Stunden unter Rückfluss  
erwärm̄t und sodann auf Raumtemperatur abgekühlt. Überschüssiges  
Lithiumaluminiumhydrid wird durch Zusatz einiger Tropfen Essig-  
säureäthylester zersetzt. Sodann wird das Reaktionsgemisch in  
30 Wasser gegossen und mit Diäthyläther extrahiert. Der Extrakt  
wird über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat  
wird unter verminderter Druck eingedampft. Man erhält 3,1 g  
(2'-Methyl-1,1'-biphenyl7)-3-methanol in Form eines ölichen  
Rückstands. Das IR-Spektrum des Produkts stimmt mit der ange-  
35 nommenen Struktur überein.

## Beispiel 2

(2'-Methyl-1,1'-biphenyl-3-y1)-methyl-3-(2,2-dichlor-äthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat

Eine Lösung von 3,1 g (0,016 Mol) (2'-Methyl-1,1'-biphenyl-3-methanol und 2 ml Pyridin in 65 ml wasserfreiem Toluol wird tropfenweise mit 3,6 g (0,010 Mol) cis,trans-3-(2,2-Dichlor-äthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylchlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, sodann in 100 ml Wasser gegossen und ausgeschüttelt. Die Toluolphase wird abgetrennt und nacheinander mit 50 ml verdünnter Salzsäure, 50 ml verdünnter Natriumhydroxidlösung und 2 mal mit 300 ml Wasser gewaschen. Die gewaschene Toluolphase wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Der nach dem Abdampfen des Toluols unter verminderter Druck erhaltene Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel unter Elution mit Chloroform/Hexan (1:1) gereinigt. Man erhält 4,9 g (2'-Methyl-1,1'-biphenyl-3-y1)-methyl-cis,trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat (vgl. Beispiel XIX von Tabelle I).

## 20 Methode G

2-Methyl-1,1'-biphenyl-3-methanol wird folgendermassen hergestellt: 100 ml 50-prozentiges wässriges Äthanol wird unter Rühren mit 41,8 g (0,25 Mol) 2-Methyl-3-nitrobenzylalkohol und 85,0 g Eisenpulver versetzt. Das Gemisch wird unter Rückfluss erwärmt und langsam mit 5,2 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 2 Stunden unter Rückfluss gerührt. Sodann wird das Reaktionsgemisch mit einer 15-prozentigen äthanolischen Kaliumhydroxidlösung gerade alkalisch gemacht. Das heisse Gemisch wird zur Entfernung des Eisens durch Diatomeenerde filtriert. Der Filterkuchen wird mit Äthanol gewaschen. Das Filtrat wird mit Chlorwasserstoff angesäuert und sodann 16 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen. Das Äthanol wird durch Abdampfen unter verminderter Druck entfernt. Sodann wird der Rückstand mit Hexan versetzt. Wasser/Hexan wird durch Destillation als azeotrop siedendes Gemisch entfernt. Die Zugabe von Hexan und die anschliessende Entfernung von Wasser/Hexan durch azeotrope Destillation wird

1 3 mal wiederholt. Das als Rückstand erhaltene 3-Hydroxymethyl-  
2-methylanilin-hydrochlorid wird folgendermassen verwendet.

5 Eine Lösung von 43,4 g (0,25 Mol) 3-Hydroxymethyl-2-methyl-  
anilin-hydrochlorid und 17,2 ml konzentrierter Schwefelsäure  
in Eiswasser wird unter Rühren auf 0°C gekühlt. Die Lösung wird  
tropfenweise mit einer Lösung von 17,3 g (0,25 Mol) Natrium-  
nitrit in Wasser versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Re-  
aktionsgemisch eine weitere 1/2 Stunde gerührt und sodann  
10 tropfenweise mit weiteren 8 ml konzentrierter Schwefelsäure  
versetzt. Unter Beibehaltung einer Temperatur von 0°C wird das  
Reaktionsgemisch tropfenweise mit einer Lösung von 49,8 g  
(0,30 Mol) Kaliumjodid in Wasser versetzt. Anschliessend wer-  
den 0,1 g Kupferpulver zugegeben. Sodann wird das Reaktions-  
15 gemisch langsam auf 70°C erwärmt, wobei es 1 Stunde gerührt  
wird. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch unter Kühlung  
auf Raumtemperatur 18 Stunden stehengelassen. Schliesslich  
wird das Reaktionsgemisch in Wasser aufgenommen und mit Chloro-  
form extrahiert. Der Chloroformextrakt wird mit einer wässrigen  
20 gesättigten Natriumhydrogensulfatlösung und sodann mit Wasser  
gewaschen. Die Chloroformphase wird getrocknet und filtriert.  
Das Filtrat wird unter verminderter Druck eingedampft. Man  
erhält 15,2 g 3-Jod-2-methylbenzylalkohol als dunklen Fest-  
stoff.

25 In einen Photoreaktor werden 5,0 g (0,02 Mol) 3-Jod-2-methyl-  
benzylalkohol und 800 ml Benzol gegeben. Das Gemisch wird mit  
5,0 g (0,04 Mol) Natriumthiosulfat in 15 ml Wasser versetzt.  
Sodann wird das Gemisch 30 Minuten mit Argon gespült und  
30 hierauf 36,5 Stunden mit einer 200 W-Mitteldruck-UV-Lampe  
bestrahlt. Hierauf wird das Reaktionsgemisch in einen Schei-  
detrichter gebracht. Der Photoreaktor wird mit jeweils etwa  
20 ml Wasser, Chloroform und Aceton gewaschen. Die Waschflüssig-  
keiten werden in den Scheidetrichter gegeben. Die organische  
35 Phase wird mit wässriger 0,5 m Natriumthiosulfatlösung und  
sodann mit einer wässrigen gesättigten Natriumchloridlösung ge-  
waschen. Die organische Phase wird getrocknet und filtriert.  
Das Filtrat wird unter verminderter Druck zu einem ölichen

1 Rückstand eingedampft. Der Rückstand wird säulenchromatogra-  
 phisch an Kieselgel unter Elution mit Hexan/Chloroform (1:1)  
 gereinigt. Man erhält 2,4 g 2-Methyl-/1,1'-biphenyl/-3-me-  
 thanol. Die NMR- und IR-Spektren stimmen mit den für die ge-  
 nannte Verbindung erwarteten Spektren überein.

Methode H

2,4-Dimethyl-/1,1'-biphenyl/-3-methanol wird folgendermassen  
 hergestellt:

10

Eine Lösung von 46 ml konzentrierter Schwefelsäure und 23,5 ml  
 konzentrierter Salpetersäure wird langsam unter Rühren zu einer  
 Lösung von 50,0 g (0,333 Mol) 2,6-Dimethylbenzoësäure in 200 ml  
 Methylenchlorid in einer solchen Geschwindigkeit gegeben, dass  
 15 während der Zugabe ein leichtes Sieden unter Rückfluss auf-  
 rechterhalten wird. Nach beendeter Zugabe wird weitere 30 Mi-  
 nuten unter Rückfluss erwärmt. Sodann wird das Reaktionsgemisch  
 abgekühlt und auf 300 g Eis gegossen. Die organische Phase  
 wird abgetrennt. Die wässrige Phase wird 3 mal mit je 200 ml  
 20 Diäthyläther extrahiert. Die organischen Phasen werden verei-  
 nigt, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert.  
 Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels aus dem Filtrat unter  
 vermindertem Druck erhält man 60,2 g 2,6-Dimethyl-3-nitrobenzoë-  
 säure als Feststoff.

25

39,7 g (0,463 Mol) Boran-Tetrahydrofuran-Komplex werden unter  
 trockenem Argon in Form einer 1 m Lösung in Tetrahydrofuran  
 langsam unter Rühren zu einer Lösung von 60,2 g (0,308 Mol)  
 2,6-Dimethyl-3-nitrobenzoësäure in 350 ml wasserfreiem Tetra-  
 30 hydrofuran gegeben. Das Reaktionsgemisch wird etwa 18 Stunden  
 auf 60°C erwärmt. Sodann werden 20 ml Wasser langsam zum Re-  
 aktionsgemisch gegeben. Das erhaltene Gemisch wird unter ver-  
 mindertem Druck eingedampft. Der erhaltene Rückstand wird 3 mal  
 mit je 100 ml Methylenchlorid und anschliessend 3 mal mit je  
 35 100 ml 2 n wässriger Natriumhydroxidlösung gewaschen. Die Wasch-  
 flüssigkeiten werden vereinigt. Nach dem Abtrennen der organi-  
 schen Phase wird die wässrige Phase 4 mal mit je 250 ml Methy-

1 lenchlorid gewaschen. Die organischen Phasen werden vereinigt,  
über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert.  
Das Lösungsmittel wird aus dem Filtrat unter verminderterem Druck  
abgedampft. Man erhält 51,3 g 2,6-Dimethyl-3-nitrobenzol-1-  
5 methanol vom F. 86,5 bis 88,5°C.

Eine Lösung von 51,3 g (0,283 Mol) 2,6-Dimethyl-3-nitrobenzol-  
1-methanol und 25 ml Pyridin in 350 ml Toluol wird unter Rühren  
auf 70°C erwärmt. Innerhalb von 10 Minuten werden 22,2 g  
10 (0,283 Mol) Acetylchlorid zum Reaktionsgemisch gegeben. An-  
schliessend wird das Reaktionsgemisch 2 1/2 Stunden auf 85°C  
erwärmt, hierauf auf 300 g Eis gegossen und mit 100 ml 2 n  
15 Salzsäure versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und  
mit 100 ml wässriger 2 n Salzsäure gewaschen, über wasserfreiem  
Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel  
wird aus dem Filtrat unter verminderterem Druck abgedampft. Man  
erhält 47,5 g (2,6-Dimethyl-3-nitrophenyl)-methylacetat in  
Form eines Öls.

20 0,65 g 5 % Platin-auf-Aktivkohle und 20 ml Methanol werden un-  
ter trockenem Argon in eine Hydrierflasche gegeben. Anschlie-  
ssend werden 22,5 g (0,100 Mol) (2,6-Dimethyl-3-nitrophenyl)-  
methylacetat in 175 ml Methanol zugesetzt. Das Gemisch wird  
1 1/2 bis 2 Stunden hydriert und filtriert. Das Filtrat wird  
25 unter verminderterem Druck eingedampft. Man erhält 3-(Amino-2,6-  
dimethylphenyl)-methylacetat in Form eines Öls.

30 36,0 g (0,186 Mol) (3-Amino-2,6-dimethylphenyl)-methylacetat  
werden unter trockenem Argon zu 145,3 g (1,86 Mol) Benzol ge-  
geben. Die erhaltene Lösung wird unter verminderterem Druck ent-  
gast. Die Argonatmosphäre wird wieder hergestellt. Sodann wird  
die Lösung 45 Minuten unter Rückfluss erwärmt, wobei das durch  
azeotrope Destillation abgezogene Wasser in einer Dean-Stark-  
Falle gesammelt wird. Innerhalb von 1 1/2 Stunden werden 28,8 g  
35 (0,279 Mol) tert.-Butylnitrit zu dem Reaktionsgemisch gegeben,  
wobei das Gemisch unter mässigem Rückfluss siedend gehalten  
wird. Hierauf wird das Reaktionsgemisch mit 500 ml Heptan ver-  
setzt. Das Lösungsmittel wird durch Destillation entfernt.

- 1 Der erhaltene Rückstand wird der Säulenchromatographie an Kieselgel unterworfen, wobei zunächst mit Toluol, dann mit Toluol/Methylenchlorid (65:35), anschliessend mit Methylenchlorid und schliesslich mit Essigsäureäthylester/Methylenchlorid (5:95) eluiert wird. Das erhaltene Öl wird destilliert (75 bis 133°C/0,05 Torr), wobei man einen niedrig schmelzenden Feststoff erhält. Dieser Feststoff wird aus n-Heptan umkristallisiert und anschliessend säulenchromatographisch an Kieselgel unter Elution mit Toluol gereinigt. Man erhält 0,95 g
- 10 2,4-Dimethyl-/1,1'-biphenyl/7-3-methylacetat in Form eines Feststoffs.

Ein Gemisch aus 0,85 g (0,0033 Mol) 2,4-Dimethyl-/1,1'-biphenyl/7-3-methylacetat, 0,43 g (0,0066 Mol) Kaliumhydroxid und 25 ml Methanol wird 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels unter verminderter Druck erhaltene Rückstand wird mit etwa 60 ml gesättigter wässriger Natriumchloridlösung und mit 30 ml Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt. Die wässrige Phase wird 3 mal mit je 75 ml Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach dem Abdampfen des Filtrats unter verminderter Druck erhält man ein Öl. Dieses Öl wird säulenchromatographisch an Kieselgel unter Elution mit Methylenchlorid gereinigt. Der erhaltene niedrig schmelzende Feststoff wird aus n-Heptan umkristallisiert. Man erhält 2,4-Dimethyl-/1,1'-biphenyl/7-3-methanol in Form eines weissen Feststoffs vom F. 77 bis 78°C.

30	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> O:	C	H
	ber.:	84,87	7,59
	gef.:	84,25	7,62

### B e i s p i e l 3

- 35 (2,4-Dimethyl-/1,1'-biphenyl/7-3-yl)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat

Eine Lösung von 30 ml Toluol, 0,64 ml Pyridin und 0,9 g (0,004

1 Mol) 2,4-Dimethyl-1,1'-biphenyl7-3-methanol wird unter Röhren  
unter trockenem Stickstoff auf die Rückflusstemperatur er-  
wärm. Innerhalb von 10 Minuten wird das Reaktionsgemisch mit  
einer Lösung von 0,91 g (0,004 Mol) cis-3-(2,2-Dichloräthenyl)-  
5 2,2-dimethylcyclopropancarbonylchlorid in 12 ml Toluol ver-  
setzt. Sodann wird das Reaktionsgemisch 1 1/2 Stunden unter  
Rückfluss erwärmt, auf Raumtemperatur gekühlt und mit Diäthyl-  
äther verdünnt. Die Ätherlösung wird nacheinander mit jeweils  
20 ml Wasser, 2-prozentiger wässriger Salzsäure, Wasser, 2-  
10 prozentiger wässriger Salzsäure, 5-prozentiger wässriger Na-  
triumcarbonatlösung, Wasser, 5-prozentiger wässriger Natrium-  
carbonatlösung, Wasser und gesättigter wässriger Natriumchlo-  
ridlösung gewaschen. Die organische Lösung wird über wasser-  
freiem Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach dem Ab-  
15 dampfen des Lösungsmittels unter verminderter Druck erhält man  
ein Öl.

Das Öl wird durch präparative Flüssigkeitschromatographie an  
Kieselgel unter Elution mit Hexan/Essigsäureäthylester (95:5)  
20 gereinigt. Man erhält (2,4-Dimethyl-1,1'-biphenyl7-3-y1)-  
methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-  
carboxylat (vgl. Beispiel XXXVIII in Tabelle I).

#### Methode I

25 2,3,4,6-Tetrafluor-1,1'-biphenyl7-5-methanol wird folgender-  
massen hergestellt:

Eine Lösung von 50 g (0,30 Mol) 2,3,4,6-Tetrafluoranilin in  
236,6 g (3,03 Mol) Benzol wird gerührt und unter Rückfluss erwärmt.  
30 Innerhalb von 45 Minuten werden 46,8 g (0,455 Mol) tert.-  
Butylnitrit zum Reaktionsgemisch gegeben. Nach beendeter Zu-  
gabe wird das Gemisch 2 3/4 Stunden unter Rückfluss erwärmt.  
Sodann wird 1 Liter n-Heptan zugesetzt. Hierauf wird Lösungs-  
mittel aus dem Reaktionskolben abdestilliert, bis eine Kopf-  
35 temperatur von 101°C erreicht ist. Der Kolbenrückstand wird  
abgekühlt und der Säulenchromatographie an Kieselgel unterwor-  
fen, wobei zunächst mit n-Heptan und dann mit Toluol eluiert

1 wird. Man erhält 2,3,4,6-Tetrafluor-1,1'-biphenyl vom  
F. 89 bis 90°C.

Eine Lösung von 23,0 g (0,102 Mol) 2,3,4,6-Tetrafluor-1,1'-biphenyl in 400 ml Diäthyläther wird unter trockenem Argon gerührt und auf -65°C abgekühlt. Innerhalb von 1 1/4 Stunden werden 63,4 ml einer 1,6 m Lösung von n-Butyllithium in Hexan zum Reaktionsgemisch gegeben, das sodann 2 3/4 Stunden bei -65°C gerührt wird. Innerhalb von 1 Stunde werden 750 g frisch zerkleinertes Trockeneis zugegeben. Anschliessend lässt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen. Hierauf wird das Gemisch gekühlt und mit 400 ml 6 n wässriger Salzsäure versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 2 Stunden heftig gerührt. Sodann wird das Gemisch in einen Scheidetrichter gegossen. Die wässrige Phase wird abgetrennt und 3 mal mit je 300 ml Diäthyläther extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und unter verminderterem Druck eingedampft. Der erhaltene feste Rückstand wird aus Toluol/n-Heptan (1:1) umkristallisiert. Man erhält 2,4,5,6-Tetrafluor-1,1'-biphenyl-3-carbonsäure vom F. 189 bis 190,5°C.

21,6 g (0,08 Mol) 2,4,5,6-Tetrafluor-1,1'-biphenyl-3-carbonsäure werden unter Röhren unter trockenem Argon in 150 ml Tetrahydrofuran gelöst. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 45 Minuten mit 6,9 g eines Boran-Tetrahydrofuran-Komplexes (1,00 m Lösung in Tetrahydrofuran) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch etwa 23 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Sodann wird das Reaktionsgemisch langsam mit 5 ml Wasser versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 2 Stunden gerührt. Sodann wird das Gemisch über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird unter verminderterem Druck eingedampft. Der erhaltene Rückstand wird in Diäthyläther und Wasser gelöst. Die organische Phase wird abgetrennt, 3 mal mit je 200 ml 2 n wässriger Natriumhydroxidlösung gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration des Gemisches und Abdampfen des Lösungsmittels aus dem Filtrat erhält man 2,4,5,6-Tetrafluor-

1 1,1'-biphenyl<sup>7</sup>-3-methanol in Form eines Öls.

	C	H
ber.:	60,94	3,15
gef.:	60,73	3,13

2,6-Difluor- und 2,4,6-Trifluor-1,1'-biphenyl<sup>7</sup>-5-methanol werden ebenfalls nach Methode I hergestellt.

#### 10 Methode J

2-Aethyl-1,1'-biphenyl<sup>7</sup>-3-methanol wird folgendermassen hergestellt:

Innerhalb von 45 Minuten werden 141,6 g (1,0 Mol) 3-Chlor-2-methylaniin unter Rühren zu einer Lösung von 175,6 g (1,5 Mol) Isoamylnitrit in 842 g (10,0 Mol) Benzol gegeben. Sodann wird das Reaktionsgemisch 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, 1 Stunde unter Rückfluss erwärmt und hierauf auf Raumtemperatur abgekühlt. Etwa 2 Liter n-Heptan werden zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Der Grossteil des Lösungsmittels wird unter verminderterem Druck aus dem Gemisch abdestilliert. Sodann schliesst sich eine Destillation unter Atmosphärendruck an, bis eine Kopftemperatur von 95°C erreicht ist. Der Kolbenrückstand wird in 2 Liter n-Heptan gelöst. Die Lösung wird durch 250 g Kieselgel filtriert. Das Filtrat wird der Säulenchromatographie an 250 g Kieselgel unter Elution mit n-Heptan unterworfen. Das erhaltene Öl wird an 250 g Kieselgel unter Elution mit n-Heptan rechromatographiert. Das erhaltene Öl wird in einer Kugelrohr-Destillationsvorrichtung (90°C/0,05 Torr) destilliert. Man erhält 23,5 g 3-Chlor-2-methyl-1,1'-biphenyl<sup>7</sup> in Form eines Öls.

Eine Lösung von 13,5 g (0,067 Mol) 3-Chlor-2-methyl-1,1'-biphenyl<sup>7</sup> und 11,8 g (0,067 Mol) N-Bromsuccinimid in 125 ml Tetrachlorkohlenstoff wird 6 1/2 Stunden mit einer 250 W-Bebrütungslampe bestrahlt und unter Rückfluss erwärmt. Anschliessend wird die Licht-Wärmequelle abgestellt und das Re-

1 aktionsgemisch etwa 64 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.  
Sodann wird das Reaktionsgemisch wieder 2 Stunden mit der  
Bebrütungslampe bestrahlt und erwärmt. Sodann wird das Gemisch  
abgekühlt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert. Der  
5 Filterkuchen wird 2 mal mit je 50 ml Tetrachlorkohlenstoff  
gewaschen. Das Filtrat wird mit gesättigter wässriger Natrium-  
chloridlösung gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat  
getrocknet und filtriert. Sodann wird das Filtrat unter ver-  
mindertem Druck eingedampft. Man erhält 2-Brommethyl-3-chlor-  
10 1,1'-biphenyl in Form eines Öls.

Eine Lösung von 18,7 g (0,067 Mol) 2-Brommethyl-3-chlor-  
1,1'-biphenyl und 9,3 g (0,067 Mol) Hexamethylentetramin  
in 200 ml Chloroform wird 22 1/2 Stunden unter Rückfluss er-  
wärmt. Sodann wird das Reaktionsgemisch abgekühlt. Der nach  
15 dem Abdampfen des Lösungsmittels unter verminderterem Druck er-  
haltene Rückstand wird mit 250 ml einer 1:1-Lösung von kon-  
zentrierter Essigsäure und Wasser versetzt. Das Gemisch wird  
etwa 22 Stunden unter Rückfluss erwärmt und sodann gekühlt.  
20 Anschliessend wird das Gemisch mit Natriumchlorid gesättigt  
und 4 mal mit je 200 ml Methylenchlorid extrahiert. Die Extrakte  
werden vereinigt, mit gesättigter wässriger Natriumchloridlö-  
sung und hierauf mit gesättigter wässriger Natriumhydrogen-  
carbonatlösung gewaschen und über wasserfreiem Kaliumcarbonat  
25 getrocknet. Das Gemisch wird filtriert. Das Filtrat wird un-  
ter verminderterem Druck eingedampft. Der erhaltene Rückstand  
wird der Säulenchromatographie an Kieselgel unterworfen, wo-  
bei zunächst mit Toluol/n-Heptan (9:1), dann mit Toluol/Methy-  
lenchlorid (1:1) und schliesslich mit Methylenchlorid eluiert  
30 wird. Man erhält 3,4 g 3-Chlor-1,1'-biphenyl-2-carboxalde-  
hyd in Form eines Öls.

1,3 g (0,020 Mol) n-Butyllithium werden unter trockenem Argon  
langsam unter Röhren zu einem eiskalten Gemisch von 7,3 g  
35 (0,0203 Mol) (Methyl)-triphenylphosphoniumbromid in 30 ml  
Tetrahydrofuran gegeben. Das Gemisch wird auf Raumtemperatur  
erwärmst, 2 Stunden gerührt und mit 4,4 g (0,0203 Mol) 3-Chlor-

- 1  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ -2-carboxaldehyd in 30 ml Tetrahydrofuran ver-  
setzt. Sodann wird das Reaktionsgemisch etwa 18 Stunden bei  
Raumtemperatur gerührt, 2 Stunden unter Rückfluss erwärmt und  
abgekühlt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch mit 300 ml  
5 Diäthyläther verdünnt und mit 100 ml Wasser gewaschen. Die or-  
ganische Phase wird über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrock-  
net, filtriert und eingedampft. Der erhaltene Rückstand ergibt  
bei der Destillation bei 88°C/0,05 Torr 2,3 g 3-Chlor-2-äthe-  
nyl- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ .
- 10 Durch Hydrierung von 2,3 g (0,0107 Mol) 3-Chlor-2-äthenyl-  
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  in 100 ml Methanol und 0,1 g 5 % Palladium-  
auf-Aktivkohle erhält man 2,3 g 3-Chlor-2-äthyl- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ .
- 15 Unter trockenem Stickstoff wird ein Gemisch aus 2,3 g (0,0106  
Mol) 3-Chlor-2-äthyl- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , 1,4 g (0,0016 Mol)  
Kupfercyanid und 1,2 g (0,016 Mol) Pyridin etwa 18 Stunden auf  
195°C erwärmt. Der nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf  
20 Raumtemperatur erhaltene Feststoff wird in 300 ml Methylenchlo-  
rid gelöst und mit 25-prozentigem wässrigem Ammoniak gewaschen.  
Die wässrige Phase wird mit 250 ml Methylenchlorid extrahiert.  
Die organischen Phasen werden vereinigt, über wasserfreiem Ma-  
gnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach dem Eindampfen des  
25 Filtrats erhält man festes 2-Äthyl- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ -3-carbo-  
nitril. Ein Gemisch aus 2,2 g (0,0106 Mol) Äthyl- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ -  
 $\text{C}_6\text{H}_5$ -3-carbonitril, 40 ml 10 n wässriger Natriumhydroxid-  
lösung und 40 ml Äthanol wird etwa 18 Stunden unter Rückfluss  
erwärmt. Sodann wird das Reaktionsgemisch abgekühlt. Der nach  
30 dem Abdampfen des Äthanols unter verminderterem Druck verblei-  
bende wässrige Anteil wird mit 100 ml Wasser verdünnt und so-  
dann 3 mal mit je 150 ml Methylenchlorid extrahiert. Die or-  
ganischen Phasen werden vereinigt, über wasserfreiem Magnesium-  
sulfat getrocknet und filtriert. Nach dem Eindampfen des Fil-  
35 trats erhält man 2,4 g 2-Äthyl- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ -3-carboxamid.

Eine Lösung von 2,1 g (0,0093 Mol) 2-Äthyl- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ -

1 3-carboxamid und 26,3 g (0,4 Mol) Kaliumhydroxid in 175 ml  
2-Hydroxyäthyläther wird etwa 18 Stunden auf 163°C erwärmt.  
Sodann wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und mit 150 ml  
Eiswasser verdünnt. Die Lösung wird mit konzentrierter Salz-  
5 säure angesäuert. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert  
und in Diäthyläther gelöst. Die Ätherlösung wird über wasser-  
freiem Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat  
wird eingedampft. Man erhält 2,2 g festes 2-Äthyl-/<sup>1,1'-bi-</sup>  
phenyl<sup>7</sup>-3-carbonsäure.

10 Eine Lösung von 2,1 g (0,0093 Mol) 2-Äthyl-/<sup>1,1'-bi phenyl</sup><sup>7</sup>-  
3-carbonsäure in 50 ml Tetrahydrofuran wird tropfenweise un-  
ter Röhren mit 1,6 g (0,0186 Mol) Boran-Tetrahydrofuran-Kom-  
plex versetzt. Das Reaktionsgemisch wird etwa 18 Stunden bei  
15 Raumtemperatur gerührt. Sodann werden langsam 6 ml Wasser zu-  
gesetzt. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels unter ver-  
mindertem Druck erhaltene Rückstand wird in Methylenechlorid  
gelöst. Die Lösung wird mit 1 n wässriger Natriumhydroxid-  
lösung gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet  
20 und filtriert. Das Filtrat wird unter verminderem Druck ein-  
gedampft. Man erhält 2,1 g 2-Äthyl-/<sup>1,1'-bi phenyl</sup><sup>7</sup>-3-methanol  
in Form eines Öls. Die IR- und NMR-Spektren stimmen mit den  
für die genannte Verbindung erwarteten Spektren überein.

25 Methode K

2-Chlor-/<sup>1,1'-bi phenyl</sup><sup>7</sup>-3-methanol wird folgendermassen her-  
gestellt:

30 Eine Lösung von 18,1 g (0,1 Mol) 3-Methyl-2-nitrobenzoësäure  
in 150 ml konzentrierter Schwefelsäure wird unter Röhren auf  
-5°C gekühlt. Sodann wird das Reaktionsgemisch portionsweise  
mit 7,5 g (0,115 Mol) Natriumazid versetzt. Nach beendeter  
Zugabe wird das Reaktionsgemisch 3 Stunden auf 55°C erwärmt  
und sodann 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend  
35 wird das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen. Die erhaltene  
Lösung wird mit konzentriertem Ammoniak alkalisch (pH-Wert 9)  
gemacht. Der gebildete Feststoff wird abfiltriert. Man erhält

1 15,1 g 3-Methyl-2-nitroanilin vom F. 105 bis 108,5°C.

Innerhalb von 2 Stunden werden 92,43 g (0,189 Mol) Isoamyl-nitrit unter Rühren zu einer Lösung von 60,0 g (0,394 Mol)

- 5 3-Methyl-2-nitroanilin in 352 ml Benzol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird etwa 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und sodann 5 Stunden auf 65°C erwärmt. Sodann wird das Reaktionsgemisch abgekühlt. Das nach dem Abdampfen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhaltene Öl wird mit n-Heptan verdünnt. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhaltene Öl wird 15 Minuten mit 100 g Kieselgel in 300 ml n-Heptan aufgeschlämmt und sodann 18 Stunden stehengelassen. Der nach dem Filtrieren der Aufschämmung erhaltene Filterkuchen wird mit Toluol gespült. Das Filtrat
- 10 15 wird der Säulenchromatographie an 500 g Kieselgel unter Elution mit Toluol/n-Heptan (15:85) unterworfen. Das erhaltene Öl wird an 480 g Kieselgel unter Elution mit Toluol/n-Heptan (15:85) rechromatographiert. Man erhält 3-Methyl-2-nitro-  
1,1'-biphenyl.

20

Innerhalb von 45 Minuten werden 25,4 g (0,119 Mol) 3-Methyl-2-nitro-1,1'-biphenyl portionsweise bei 30°C unter Rühren zu einer Lösung von 107,5 g (0,476 Mol) Zinn(II)-chlorid und 150 ml konzentrierter Salzsäure in einer zur Bildung einer

- 25 Lösung ausreichenden Menge Äthanol gegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch 17 Stunden unter Rückfluss erwärmt. Das Gemisch wird abgekühlt und mit 4 n wässriger Natriumhydroxidlösung alkalisch (pH-Wert 9 bis 10) gemacht, wodurch ein weißer Niederschlag entsteht. Der Niederschlag wird abfiltriert und
- 30 mit Wasser und Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach dem Eindampfen des Filtrats erhält man 3-Methyl-1,1'-biphenyl-2-amin als gelbes Öl.
- 35 Innerhalb von 5 Minuten wird eine Lösung von 5,8 g (0,0316 Mol) 3-Methyl-1,1'-biphenyl-2-amin in 15 ml wasserfreiem Acetonitril unter Rühren zu einem Gemisch aus 7,5 g (0,038 Mol)

1 wasserfreiem Kupfer(II)-chlorid und 5,55 g (0,0474 Mol) Iso-  
amylnitrit in 100 ml wasserfreiem Acetonitril gegeben. Das  
Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei Raumtemperatur, 2 Stunden  
bei 65°C und anschliessend 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt.  
5 Sodann wird das Gemisch mit 600 ml 2 n wässriger Salzsäure  
verdünnt und 2 mal mit je 150 ml Diäthyläther extrahiert. Die  
Extrakte werden vereinigt, mit 200 ml 2 n wässriger Salzsäure  
gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet.  
Das Gemisch wird filtriert. Das nach dem Eindampfen des Fil-  
10 trats unter verminderter Druck erhaltene Öl wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Man erhält 0,4 g 2-Chlor-  
3-methyl-1,1'-biphenyl.

Eine Lösung von 0,5 g (0,023 Mol) 2-Chlor-3-Methyl-1,1'-biphenyl in 8 ml Tetrachlorkohlenstoff wird mit einer 250  
15 W-Bebrütungslampe bestrahlt und unter Rückfluss erwärmt. Nach  
Zusatz einer geringen Menge an Benzoylperoxid wird das Reaktions-  
gemisch 10 Minuten unter Rückfluss erwärmt. Sodann werden ein  
zweiter Anteil an Benzoylperoxid (insgesamt 0,01 g) und hie-  
20 rauf 43 g (0,024 Mol) N-Bromsuccinimid zugesetzt. Das Reaktions-  
gemisch wird 16 Stunden unter Röhren bestrahlt, sodann abge-  
kühlt und filtriert. Der Filterkuchen wird mit Tetrachlorkohlenstoff gespült. Die vereinigten Filtrate werden mit einer  
wässrigen gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen. Die or-  
ganische Phase wird über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrock-  
net und filtriert. Das Filtrat wird unter verminderter Druck  
eingedampft. Man erhält 0,6 g 3-Brommethyl-2-chlor-1,1'-biphenyl in Form eines Öls.

30 Methode L

3-Brommethyl-2-fluor-1,1'-biphenyl wird folgendermassen  
hergestellt:

Eine Lösung von 7,5 g (0,041 Mol) 3-Methyl-1,1'-biphenyl-  
35 2-amin, das gemäss Methode K hergestellt worden ist, in 20 ml  
Tetrahydrofuran wird unter Röhren auf 5°C gekühlt. Sodann wird

1 eine Lösung von 40 ml Tetrafluorborsäure (48 bis 50-prozentige Lösung) in 20 ml Wasser zum kalten Reaktionsgemisch gegeben.  
Anschliessend werden 6,2 g (0,053 Mol) Isoamylnitrit zuge-  
tropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 15  
5 Minuten gerührt und filtriert. Der Filterkuchen wird nachei-  
nander mit jeweils 50 ml 5-prozentiger wässriger Tetrafluor-  
borsäure, kaltem Methanol und kaltem Diäthyläther gespült. So-  
dann wird der Filterkuchen zu 100 ml Toluol gegeben. Das Ge-  
mischt wird gerührt und auf 60°C erwärmt, bis sich der Fest-  
stoff löst und die Blasenentwicklung abklingt. Sodann wird  
10 das Gemisch 30 Minuten unter Rückfluss erwärmt. Nach 2-tägigem  
Stehenlassen bei Raumtemperatur scheidet sich ein Öl ab. Das  
Toluol wird vom Öl dekantiert und unter verminderter Druck  
eingedampft. Man erhält eine zweite Ölportion, die säulencho-  
15 matographisch an Kieselgel unter Elution mit Toluol/n-Heptan  
(6:94) gereinigt wird. Man erhält 2-Fluor-3-methyl-/1,1'-  
biphenyl7.

Eine Lösung von 1,5 g (0,00805 Mol) 2-Fluor-3-methyl-/1,1'-  
20 biphenyl7 in 25 ml Tetrachlorkohlenstoff wird unter Röhren mit  
einer 250 W-Bebrütungslampe bestrahlt und erwärmt. Das Reak-  
tionsgemisch wird mit 0,2 g Benoylperoxid und sodann mit 1,46 g  
(0,00805 Mol) N-Bromsuccinimid versetzt. Nach einer Gesamt-  
bestrahlungszeit von 21 Stunden wird das Reaktionsgemisch  
25 abgekühlt und filtriert. Der Filterkuchen wird mit Tetrachlor-  
kohlenstoff gespült. Die vereinigten Filtrate werden mit ge-  
sättigter wässriger Natriumchloridlösung gewaschen. Die or-  
ganische Phase wird über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrock-  
net und filtriert. Nach dem Abdampfen des Filtrats unter ver-  
30 mindertem Druck erhält man 2,03 g 3-Brommethyl-2-fluor-/1,1'-  
biphenyl7 in Form eines Öls.

Methode M

35 2-Brom-/1,1'-biphenyl7-3-methanol wird folgendermassen herge-  
stellt:

1 Eine Lösung von 75,0 g (0,493 Mol) 2-Methyl-6-nitroanilin und 40 ml Bromwasserstoffsäure (48-prozentige Lösung) in 135 ml Wasser wird unter Rühren auf 0°C gekühlt. Innerhalb von 1 Stunde wird eine Lösung von 36,2 g (0,51 Mol) Natriumnitrit in 60 ml Wasser zugesetzt. Das Gemisch wird durch eine Glasfritte abgenutscht. Das Filtrat wird in einem mit einem Trocken-eis/Aceton-Bad gekühlten Kolben gesammelt. Sodann wird das Filtrat in einen Tropftrichter gegeben, der mit einem mit Trockeneis/Aceton-Bad gekühlten Mantel versehen ist. Innerhalb von 5 Minuten wird diese Lösung unter Rühren zu einem Gemisch von 77,8 g (0,51 Mol) Kupfer(I)-bromid in 165 ml Bromwasserstoffsäure (48-prozentige Lösung) gegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch etwa 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, 2 Stunden unter Rückfluss erwärmt und sodann der Dampfdestillation unterworfen. Das Destillat wird mit Methylenechlorid extrahiert. Der Extrakt wird mit 2 n wässriger Natriumhydroxidlösung und anschliessend mit mehreren Portionen an gesättigter wässriger Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wird durch ein Phasentrennungs-Filterpapier gegeben. Nach Eindampfen unter verminderter Druck erhält man 17 g 1-Brom-2-methyl-6-nitrobenzol als Feststoff.

Eine Lösung von 16,2 g (0,075 Mol) 1-Brom-2-methyl-6-nitrobenzol in 200 ml Tetrachlorkohlenstoff wird unter Rühren mit einer 250 W-Bebrütungslampe bestrahlt und erwärmt. Sodann wird das unter Rückfluss siedende Gemisch mit 13,5 g (0,075 Mol) N-Bromsuccinimid versetzt. Nach 23-stündigem Rühren wird das Gemisch abgekühlt, filtriert und 2 mal mit je 200 ml gesättigter wässriger Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wird durch ein Phasentrennungs-Filterpapier gegeben. Das Filtrat wird unter verminderter Druck eingedampft. Man erhält 20 g 2-Brom-1-brommethyl-3-nitrobenzol.

Eine Lösung von 20,2 g (0,0685 Mol) 2-Brom-1-brommethyl-3-nitrobenzol, 10,08 g (0,103 Mol) Kaliumacetat und 1,5 g Tetra-

- 1 butylammoniumchlorid in 150 ml Acetonitril wird 6 Stunden unter Rückfluss erwärmt. Sodann wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, filtriert und mit Methylenchlorid extrahiert. Der nach dem Eindampfen des Extrakts erhaltene Rückstand wird wieder
- 5 in Methylenchlorid gelöst und 2 mal mit je 150 ml gesättigter wässriger Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wird durch ein Phasentrennungs-Filterpapier gegeben und zu einem dunklen Feststoff eingedampft. Dieser Feststoff wird säulenchromatographisch an Kieselgel unter Elution mit Toluol
- 10 gereinigt. Man erhält 9,6 g (2-Brom-3-nitrophenyl)-methylacetat als gelben Feststoff vom F. 60 bis 63°C.

Durch Hydrierung von 9,6 g (0,035 Mol) (2-Brom-3-nitrophenyl)-methylacetat mit 0,42 g Platinoxid, 2 ml Morpholin und 200 ml  
15 Methanol in einer Parr-Hydriervorrichtung bei einem Wasserstoffdruck von 3,4 kg/cm<sup>2</sup> erhält man 9,1 g (3-Amino-2-bromphenyl)-methylacetat in Form eines gelben Öls.

- 20 Eine Lösung von 8,5 g (0,035 Mol) (3-Amino-2-bromphenyl)-methylacetat in 31,1 ml Benzol wird unter Röhren unter Rückfluss erwärmt. Innerhalb von 40 Minuten wird das Reaktionsgemisch mit 8,03 ml (0,07 Mol) tert.-Butylnitrit versetzt. Sodann wird das Gemisch 4 Stunden unter Rückfluss erwärmt und hierauf 2 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Das Lösungsmittel  
25 wird unter verminderterem Druck aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wird mit 100 ml n-Heptan versetzt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels durch Destillation unter verminderterem Druck erhält man 10,2 g (2-Brom-1,1'-biphenyl-3-yl)-methylacetat in Form eines Öls.
- 30 Unter trockenem Stickstoff wird eine Lösung von 1,87 g (0,00612 Mol) Methyl-(2-brom-1,1'-biphenyl-3-yl)-methylacetat, 0,81 g (0,012 Mol) Kaliumhydroxid und 2 ml Wasser in 25 ml Methanol 3 Stunden unter Rückfluss erwärmt und sodann etwa 18 Stunden  
35 bei Raumtemperatur stehengelassen. Das Lösungsmittel wird unter verminderterem Druck aus dem Reaktionsgemisch abgedampft. Der

1 erhaltene Rückstand wird in 200 ml Methylenchlorid gelöst. Die Lösung wird 3 mal mit je 150 ml gesättigter wässriger Natrium-chloridlösung gewaschen. Die organische Phase wird durch ein Phasentrennungs-Filterpapier gegeben. Nach dem Eindampfen des  
5 Filtrats erhält man 1,58 g 2-Brom-1,1'-biphenyl-3-methanol  
in Form eines Öls.

$C_{13}H_9BrO:$	C	H
ber.: 10	59,33	4,21
gef.: 58,57	4,09	

15

20

25

30

35

Tabelle I

<u>Beispiel</u>	<u>Bezeichnung des Esters</u>
I	(4-Fluor- <u>1,1'-biphenyl</u> <sup>7</sup> -3-yl)-methyl-cis,trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
II	(6-Fluor- <u>1,1'-biphenyl</u> <sup>7</sup> -3-yl)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
III	(6-Fluor- <u>1,1'-biphenyl</u> <sup>7</sup> -3-yl)-methyl-trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
IV	(4-Chlor- <u>1,1'-biphenyl</u> <sup>7</sup> -3-yl)-methyl-cis,trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
V	(6-Chlor- <u>1,1'-biphenyl</u> <sup>7</sup> -3-yl)-methyl-cis,trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
VI	(6-Chlor- <u>1,1'-biphenyl</u> <sup>7</sup> -3-yl)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
VII	(6-Chlor- <u>1,1'-biphenyl</u> <sup>7</sup> -3-yl)-methyl-trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
VIII	(4-Brom- <u>1,1'-biphenyl</u> <sup>7</sup> -3-yl)-methyl-cis,trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
IX	(4-Brom- <u>1,1'-biphenyl</u> <sup>7</sup> -3-yl)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
X	(4-Brom- <u>1,1'-biphenyl</u> <sup>7</sup> -3-yl)-methyl-trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
XI	(2,4-Dichlor- <u>1,1'-biphenyl</u> <sup>7</sup> -3-yl)-methyl-cis,trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
XII	(2,4-Dichlor- <u>1,1'-biphenyl</u> <sup>7</sup> -3-yl)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat

1	<u>Beispiel</u>	<u>Bezeichnung des Esters</u>
	XIII	(2,4-Dichlor- <u>1,1'-biphenyl</u> -3-yl)-methyl-trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
5	XIV	(2,4-Difluor- <u>1,1'-biphenyl</u> -3-yl)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
10	XV	(3'-Methyl- <u>1,1'-biphenyl</u> -3-yl)-methyl-cis,trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
15	XVI	(2',3',4',5',6'-Pentafluor- <u>1,1'-biphenyl</u> -3-yl)-methyl-cis,trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
20	XVII	(2',3',4',5',6'-Pentafluor- <u>1,1'-biphenyl</u> -3-yl)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethyl-cyclopropancarboxylat
25	XVIII	(2',3',4',5',6'-Pentafluor- <u>1,1'-biphenyl</u> -3-yl)-methyl-trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethyl-cyclopropancarboxylat
30	XIX	(2'-Methyl- <u>1,1'-biphenyl</u> -3-yl)-methyl-cis,trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
35	XX	(3'-Chlor- <u>1,1'-biphenyl</u> -3-yl)-methyl-cis,trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
	XXI	(3'-Chlor- <u>1,1'-biphenyl</u> -3-yl)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
	XXII	(3'-Chlor- <u>1,1'-biphenyl</u> -3-yl)-methyl-trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
	XXIII	(2'-Fluor- <u>1,1'-biphenyl</u> -3-yl)-methyl-cis,trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
	XXIV	(3'-Fluor- <u>1,1'-biphenyl</u> -3-yl)-methyl-cis,trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat

	<u>Beispiel</u>	<u>Bezeichnung des Esters</u>
	XXV	(3'-Fluor- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
5	XXVI	(3'-Fluor- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
10	XXVII	(4'-Fluor- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-cis,trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
15	XXVIII	(4'-Fluor- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
20	XXIX	(4'-Fluor- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
25	XXX	(2'-Chlor- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-cis,trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
30	XXXI	(2'-Chlor- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
35	XXXII	(2'-Chlor- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
	XXXIII	(3'-Trifluormethyl- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-cis,trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
	XXXIV	(2'-Methoxy- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-cis,trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
	XXXV	(2'-Methoxy- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat

<u>Beispiel</u>	<u>Bezeichnung des Esters</u>
XXXVI	(2',4'-Dichlor- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-y1)-methyl-cis,trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
5 XXXVII	(2-Methyl- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-y1)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
10 XXXVIII	(2,4-Dimethyl- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-y1)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
15 XXXIX	(2,4-Dimethyl- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-y1)-methyl-trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
XL	(2,4,5,6-Tetrafluor- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-y1)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
20 XL I	(2,4,5,6-Tetrafluor- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-y1)-methyl-trans-3-(2,2-dibromäthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
25 XL II	(2-Äthyl- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-y1)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
30 XL III	(2-Chlor- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-y1)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
35 XL IV	(2-Fluor- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-y1)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
XL V	(2-Brom- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-y1)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
XL VI	( <u>/</u> 1,1'-Biphenyl-3-y1)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropancarboxylat
XL VII	(2-Methyl- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-y1)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropancarboxylat
XL VIII	(2,4-Dimethyl- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-y1)-methyl-2,2,3,3,-tetramethylcyclopropancarboxylat

<u>Beispiel</u>	<u>Bezeichnung des Esters</u>
XLIX	(2,4,5,6-Tetrafluor- <u>1,1'-biphenyl</u> -3-y1)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropancarboxylat
L	(2-Methyl- <u>1,1'-biphenyl</u> -3-y1)-methyl-2,2-dichlor-3,3-dimethylcyclopropancarboxylat
5 LI	(2,4-Dimethyl- <u>1,1'-biphenyl</u> -3-y1)-methyl-2,2-dichlor-3,3-dimethylcyclopropancarboxylat
LII	( <u>1,1'-Biphenyl</u> -3-y1)-methyl-1R,trans-3-(cyclopentylidenmethyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
10 LIII	(2-Methyl- <u>1,1'-biphenyl</u> -3-y1)-methyl-1R,trans-3-(cyclopentylidenmethyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
LIV	(2,4-Dimethyl- <u>1,1'-biphenyl</u> -3-y1)-methyl-1R,trans-3-(cyclopentylidenmethyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
15 LV	(2,4,5,6-Tetrafluor- <u>1,1'-biphenyl</u> -3-y1)-methyl-1R,trans-3-(cyclopentylidenmethyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
LVI	( <u>1,1'-Biphenyl</u> -3-y1)-methyl-cis,trans-3-(2-methyl-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
20 LVII	(2,4-Dimethyl- <u>1,1'-biphenyl</u> -3-y1)-methyl-cis,trans-3-(2-methyl-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
25 LVIII	( <u>1,1'-Biphenyl</u> -3-y1)-methyl-cis,trans-3-(2-chlor-2-phenyläthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
LIX	( <u>1,1'-Biphenyl</u> -3-y1)-methyl-4-chlor- $\alpha$ -(1-methyläthyl)-benzolacetat
30 LX	(2-Methyl- <u>1,1'-biphenyl</u> -3-y1)-methyl-4-chlor- $\alpha$ -(1-methyläthyl)-benzolacetat
LXI	(2,4-Dimethyl- <u>1,1'-biphenyl</u> -3-y1)-methyl-4-chlor- $\alpha$ -(1-methyläthyl)-benzolacetat
35 LXII	(2,4,5,6-Tetrafluor- <u>1,1'-biphenyl</u> -3-y1)-methyl-4-chlor- $\alpha$ -(1-methyläthyl)-benzolacetat

1	<u>Beispiel</u>	<u>Bezeichnung des Esters</u>
	LXIII	( <u>1,1'-Biphenyl</u> <sup>7</sup> -3-yl)-methyl-2,2-dichlor-1-(4-äthoxyphenyl)-cyclopropancarboxylat
	LXIV	(2,4,5,6-Tetrafluor- <u>1,1'-biphenyl</u> <sup>7</sup> -3-yl)-methyl-
5		2,2-dichlor-1-(4-äthoxyphenyl)-cyclopropancarboxylat
	LXV	(2,6-Dimethyl- <u>1,1'-biphenyl</u> <sup>7</sup> -3-yl)-methyl-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
10	LXVI	(2,2'-Dimethyl- <u>1,1'-biphenyl</u> <sup>7</sup> -3-yl)-methyl-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
	LXVII	(2-Fluor-2'-methyl- <u>1,1'-biphenyl</u> <sup>7</sup> -3-yl)-methyl-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
15		(2'-Fluor-2-methyl- <u>1,1'-biphenyl</u> <sup>7</sup> -3-yl)-methyl-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
	LXVIII	(2',5'-Difluor-2-methyl- <u>1,1'-biphenyl</u> <sup>7</sup> -3-yl)-methyl-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
20	LXIX	(2,4,5,6-Tetrafluor- <u>1,1'-biphenyl</u> <sup>7</sup> -3-yl)-methyl-3-(2-chlor-3,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
	LXX	(2,4,5,6-Tetrafluor- <u>1,1'-biphenyl</u> <sup>7</sup> -3-yl)-methyl-cis-3-(2-chlor-3,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
25	LXXI	(2,4,6-Trifluor- <u>1,1'-biphenyl</u> <sup>7</sup> -3-yl)-methyl-cis-3-(2-chlor-3,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
	LXXII	(2,4,6-Trifluor- <u>1,1'-biphenyl</u> <sup>7</sup> -3-yl)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
30		(2,4,5,6-Tetrafluor- <u>1,1'-biphenyl</u> <sup>7</sup> -3-yl)-methyl-cis-3-(3-chlor-2,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
	LXXIII	(2,4,5,6-Tetrafluor- <u>1,1'-biphenyl</u> <sup>7</sup> -3-yl)-methyl-cis-3-(3-chlor-2,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
35	LXXIV	(2,4,6-Trifluor- <u>1,1'-biphenyl</u> <sup>7</sup> -3-yl)-methyl-cis-3-(3-chlor-2,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat

<u>Beispiel</u>	<u>Bezeichnung des Esters</u>
LXXV	(2,6-Difluor- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-2,2-dichlor-1-(4-äthoxyphenyl)-cyclopropancarboxylat
LXXVI	(2,6-Difluor- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-1R-cis-3-(2,2-dibromäthenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat
5	
LXXXVII	(2,4,6-Trifluor- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-1R-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclo-propancarboxylat
10	
LXXVIII	(2,4,6-Trifluor- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-1R-cis-3-(2,2-dibromäthenyl)-2,2-dimethylcyclo-propancarboxylat
15	
LXXIX	(2,6-Difluor- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
20	
LXXX	(2,6-Difluor- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-1R-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat
25	
LXXXI	(2,6-Difluor- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-cis-3-(2-methyl-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat
30	
LXXXII	(2,6-Difluor- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-1R-trans-3-(cyclopentylidenmethyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
35	
LXXXIII	(2,4,6-Trifluor- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-1R-trans-3-(cyclopentylidenmethyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
40	
LXXXIV	(2,4,6-Trifluor- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropancarboxylat
45	
LXXXV	2,6-Difluor- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-4-chlor- $\alpha$ -(1-methyläthyl)-benzolacetat
50	
LXXXVI	(2,4,5,6-Tetrafluor- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-cis-3-(2-methyl-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
55	
LXXXVII	(2,4,6-Trifluor- <u>/</u> 1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-cis-3-(2-methyl-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat

	<u>Beispiel</u>	<u>Bezeichnung des Esters</u>
1	LXXXVIII	(2,6-Difluor- <u>/</u> 1,1'-biphenyl <u>7</u> -3-y1)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropancarboxylat
5	LXXXIX	(2,4,5,6-Tetrafluor- <u>/</u> 1,1'-biphenyl <u>7</u> -3-y1)-methyl-2,2-dichlor-3,3-dimethylcyclopropancarboxylat
10	XC	(2,6-Difluor- <u>/</u> 1,1'-biphenyl <u>7</u> -3-y1)-methyl-2,2-dichlor-3,3-dimethylcyclopropancarboxylat
15	XCI	(2,4,6-Trifluor- <u>/</u> 1,1'-biphenyl <u>7</u> -3-y1)-methyl-2,2,-dichlor-3,3-dimethylcyclopropancarboxylat
20	XCII	(2,4,6-Trifluor- <u>/</u> 1,1'-biphenyl <u>7</u> -3-y1)-methyl-2,2-dichlor-1-(4-äthoxyphenyl)-cyclopropancarboxylat
25	XCIII	2,4,6-Trifluor- <u>/</u> 1,1'-biphenyl <u>7</u> -3-y1)-methyl-4-chlor- $\alpha$ -(1-methyläthyl)-benzolacetat
30	XCIV <sup>a</sup>	(2-Methyl- <u>/</u> 1,1'-biphenyl <u>7</u> -3-y1)-methyl-cis-3-(1,2-dibrom-2,2-dichloräthyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat (Isomere I und II)
35	XCV <sup>a</sup>	(2-Methyl- <u>/</u> 1,1'-biphenyl <u>7</u> -3-y1)-methyl-cis-3-(1,2-dibrom-2,2-dichloräthyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat (Isomer I)
40	XCVI <sup>a</sup>	(2-Methyl- <u>/</u> 1,1'-biphenyl <u>7</u> -3-y1)-methyl-cis-3-(1,2-dibrom-2,2-dichloräthyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat (Isomer II)
45	XCVII <sup>a</sup>	(2,4-Dimethyl- <u>/</u> 1,1'-biphenyl <u>7</u> -3-y1)-methyl-1R,cis-3-(1,2-dibrom-2,2-dichloräthyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat (Isomere I und II)
50	XCVIII <sup>a</sup>	(2-Methyl- <u>/</u> 1,1'-biphenyl <u>7</u> -3-y1)-methyl-1R,cis-3-(1,2-dibrom-2,2-dichloräthyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat (Isomere I und II)
55	XVIX	(2-Methyl- <u>/</u> 1,1'-biphenyl <u>7</u> -3-y1)-methyl-2-(2-chlor-4-trifluormethylphenylamino)-3-methylbutanoat
60	C	(2,4-Dimethyl- <u>/</u> 1,1'-biphenyl <u>7</u> -3-y1)-methyl-2-(2-chlor-4-trifluormethylphenylamino)-3-methylbutanoat

<sup>a</sup> Diastereoisomere werden als Isomere I und II bezeichnet.

1

Tabelle II

		<u>Alkohol- oder Bromid- Zwischenprodukt</u>	<u>Kenndaten des Esters</u>	<u>Elementaranalyse</u>					
5	Bei- spiel	Methode zur Her- stellung	NMR-Spektrum, nur 3-Ylmethyl-Protonen, alle (s, 3H)	% cis	% trans	C	H	ber.: C	gef.: H
10	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
15	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
20	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				
25	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
30	XIX	P		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
35	XXV	C		100					
	XXVI	C			100				

1

Tabelle II (Forts.)

	<u>Alkohol- oder Bromid-</u> <u>Zwischenprodukt</u>	<u>Kenndaten des Esters</u>	<u>Elementaranalyse</u>
	Methode NMR-Spektrum, nur 3- Bei- zur Her- Ylmethyl-Protonen, spiel stellg. alle (s,3H)	%cis % trans	ber.: gef.: C H C H
5	XXVII C	27 73	
10	XXVIII C		
	XXIX C	100	64,13 4,80 64,42 4,69
10	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
15	XXXV B	100	
	XXXVI B	63 37	56,79 4,08 57,36 4,73
	XXXVII G 4,70	100	
	XXXVIII H 4,70	100	68,49 6,00 68,17 5,80
	XXXIX H	100	68,49 6,00 65,04 6,00
20	XL I 4,82	100	56,40 3,60 56,19 3,88
	XL I	100	47,04 3,01 46,67 2,91
	XLII J 4,80	100	68,49 5,99 70,09 6,21
	XLIII K 4,50	100	61,56 4,67 56,68 4,41
	XLIV L 4,52	100	64,13 4,87 63,70 4,60
	XLV M 4,83	100	55,53 4,22 56,30 4,72
25	XLVI *		81,79 7,84 82,11 7,65
	XLVII G		81,95 8,13 84,14 8,46
	XLVIII H		82,10 8,39 81,47 8,27
	XLIX I		66,31 5,24 66,23 5,03
	L G		66,13 5,54 66,19 5,46
30	LI H		66,85 5,88 67,15 5,83
	LII *	100	87,16 8,19 84,78 8,05
	LIII G	100	83,38 8,07
	LIV H	100	83,46 8,29 83,55 8,23
35	LV I	100	69,44 5,59 70,03 5,77

1

Tabelle II (Forts.)

5	Bei- spiel	Methode zur Her- stellung.	<u>Alkohol- oder Bromid- Zwischenprodukt</u>	Kenndaten des Esters				Elementaranalyse			
								ber.:		gef.:	
				% cis	% trans	C	H	C	H	C	H
	LVI	*				82,60	7,83	81,90	7,78		
10	LVII	H		45	55	82,83	8,34	83,24	8,11		
	LVIII	*		40	60	77,78	6,04	76,84	6,08		
	LIX	*				76,08	6,11	75,91	6,16		
	LX	G				76,42	6,41	76,80	6,86		
	LXI	H				76,74	6,69	76,65	6,41		
	LXII	I				63,94	4,24	64,36	4,00		
	LXIII	*				68,03	5,02	68,28	4,79		
15	LXIV	I				58,49	3,53	58,68	3,67		
	LXX	I		100		54,96	3,35	55,01	3,48		
	LXXI	I		100		57,10	3,70	57,40	3,91		
	LXXII	I		100		58,76	3,99	58,46	4,05		
	LXXIII	I		100		54,96	3,35	56,19	4,22		
20	LXXIV	I		100		57,09	3,69	57,60	3,62		
	LXXV	I				62,78	4,42	69,20	4,49		
	LXXVI	I		100		50,43	3,62	51,31	3,89		
	LXXVII	I		100		58,76	3,99	58,04	4,28		
	LXXVIII	I		100		48,68	3,30	52,12	4,13		

25

\* 1,1'-Biphenyl7-3-ylmethanol wurde gemäss G.S. Hammond und C.E. Reeder, J. Am. Chem. Soc., Bd. 80, (1958), S. 573 hergestellt.

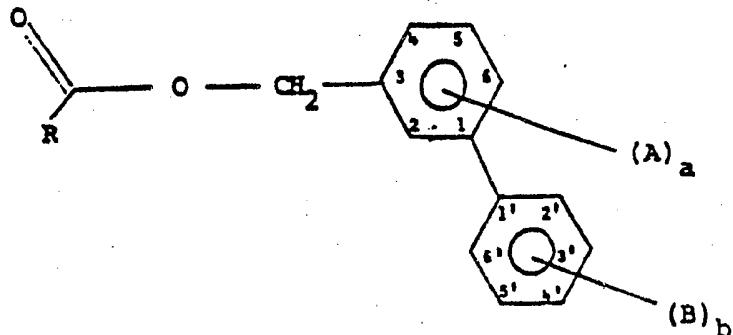
30

35

1

Tabelle II (Forts.)Kenndaten des Esters (Forts.)NMR-Spektrum

5



10

Bei-  
spiel

15	I	1,17(s,3H); 1,23(s,3H); 1,27(s,3H); 1,30(s,3H); 1,57-2,38(m,4H); 5,23(bs,4H); 5,52-5,65(d,1H); 6,17-6,33(dd,1H); 6,95-7,65(m,16H)
20	II	1,22(s,3H); 1,25(s,3H); 1,77-2,17(m,2H); 5,08(s,2H); 6,15-6,30(dd,1H); 6,92-7,57(m,8H)
25	III	1,17(s,3H); 1,27(s,3H); 1,65-1,58(d,1H); 2,12-2,35(dd,1H); 5,10(s,2H); 5,48-5,60(d,1H); 6,91-7,53(m,8H)
30	IV	1,15(s,3H); 1,20(s,3H); 1,25(s,3H); 1,27(s,3H); 1,63-2,39(m,4H); 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)
35	V	1,13(s,3H); 1,20(s,3H); 1,23(s,3H); 1,27(s,3H); 1,40-2,35(m,4H); 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	1,21(s,3H); 1,27(s,3H); 1,77-2,20(m,2H); 5,10(s,2H); 6,17-6,33(dd,1H); 7,13-7,52(m,8H)
	VII	1,17(s,3H); 1,27(s,3H); 1,58-1,68(d,1H); 2,13-2,37(dd,1H); 5,13(s,2H); 5,55-5,67(d,1H); 7,03-7,42(m,8H)
	VIII	1,17(s,3H); 1,23(s,3H); 1,25(s,3H); 1,28(s,2H); 1,63-2,40(m,4H); 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	

Tabelle II (Forts.)Kenndaten des Esters (Forts.)NMR-Spektrum5      Bei-  
spiel

X	1,18(s,3H); 1,30(s,3H); 1,66-1,73(d,2H); 2,18-2,42(dd,2H); 5,30(s,2H); 5,57-5,70(d,1H); 7,25-7,72(m,8H)
XI	1,15(s,3H); 1,20(s,3H); 1,25(s,3H); 1,28(s,3H); 1,58-2,37(m,4H); 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	1,20(s,3H); 1,26(s,3H); 1,77-2,18(m,2H); 5,50(s,2H); 6,21-6,37(dd,1H); 7,13-7,43(m,7H)
XIII	1,16(s,3H); 1,30(s,3H); 1,59-1,67(d,1H); 2,17-2,39(dd,1H); 5,52(s,2H); 5,55-5,70(d,1H); 7,13-7,50(m,7H)
XIV	1,18(s,3H); 1,25(s,3H); 1,72-2,14(m,2H); 5,18-5,25(t,2H); 6,17-6,28(dd,1H); 6,74-7,55(m,7H)
XV	1,13(s,3H); 1,20(s,3H); 1,26(s,3H); 1,28(s,3H); 1,57-2,36(m,4H); 2,36(s,6H); 5,09(s,2H); 5,13(s,2H); 5,45-5,60(d,1H); 6,17-6,37(dd,1H); 6,95-7,50(m,16H)
XVI	1,17(s,3H); 1,24(s,6H); 1,27(s,3H); 1,57-2,33(m,4H); 5,13(s,4H); 5,47-5,60(d,1H); 6,10-6,25(dd,1H); 6,78-7,46(m,8H)
XVII	1,23(s,6H); 1,78-2,18(m,2H); 5,17(s,2H); 6,15-6,30(dd,1H); 7,03-7,51(m,4H)
XVIII	1,17(s,3H); 1,30(s,3H); 1,57-1,67(d,1H); 2,10-2,33(dd,1H); 5,17(s,2H); 5,50-5,63(d,1H); 6,83-7,48(m,4H)
XIX	1,17(s,3H); 1,20(s,3H); 1,23(s,3H); 1,25(s,3H); 1,57-2,35(m,4H); 2,25(s,6H); 5,10(s,2H); 5,15(s,2H); 5,48-5,61(d,1H); 6,15-6,30(dd,1H); 7,07-7,51(m,16H)
XX	1,17(s,3H); 1,23(s,3H); 1,26(s,3H); 1,30(s,3H); 1,62-2,40(m,4H); 5,17(s,2H); 5,21(s,2H); 5,57-5,68(d,1H); 6,22-6,38(dd,1H); 7,23-7,63(m,16H)
XXI	1,23(s,3H); 1,26(s,3H); 1,80-2,20(m,2H); 5,18(s,2H); 6,20-6,37(dd,1H); 7,23-7,60(m,8H)
XXII	1,17(s,3H); 1,32(s,3H); 1,63-1,73(d,1H); 2,17-2,40(dd,1H); 5,22(s,2H); 5,57-5,70(d,1H); 7,25-7,60(m,8H)

1

Tabelle II (Forts.)Kenndaten des Esters (Forts.)NMR-Spektrum5      Bei-  
          spiel

XXIII	1,17(s,3H); 1,23(bs,6H); 1,25(s,3H); 1,58-2,23(m,4H); 5,13(bs,4H); 5,48-5,63(d,1H); 6,13-6,30(dd,1H); 6,81-7,48(m,16H)
XXIV	1,13(s,3H); 1,20(s,3H); 1,23(s,3H); 1,27(s,3H); 1,57-2,34(m,4H); 5,10(s,2H); 5,13(s,2H); 5,47-5,61(d,1H); 6,15-6,30(dd,1H); 6,77-7,45(m,8H)
XXV	
XXVI	1,17(s,3H); 1,30(s,3H); 1,63-1,71(d,1H); 2,18-2,42(dd,1H); 5,22(s,2H); 5,57-5,71(d,1H); 6,83-7,57(m,8H)
XXVII	1,13(s,3H); 1,20(s,3H); 1,23(s,3H); 1,26(s,3H); 1,57-2,33(m,4H); 5,07(s,2H); 5,12(s,2H); 5,44-5,58(d,1H); 6,10-6,27(dd,1H); 6,85-7,55(m,16H)
XXVIII	
XXIX	1,17(s,3H); 1,32(s,3H); 1,63-1,71(d,1H); 2,17-2,40(dd,1H); 5,21(s,2H); 5,54-5,70(d,1H); 6,93-7,63(m,8H)
XXX	1,16(s,3H); 1,22(s,3H); 1,25(s,3H); 1,28(s,3H); 1,60-2,39(m,4H); 5,17(s,2H); 5,20(s,2H); 5,53-5,68(d,1H); 6,20-6,37(dd,1H); 7,17-7,58(m,16H)
XXXI	1,22(s,3H); 1,23(s,3H); 1,76-2,20(m,2H); 5,17(s,2H); 6,20-6,36(dd,1H); 7,15-7,43(m,8H)
XXXII	1,17(s,3H); 1,30(s,3H); 1,62-1,72(d,1H); 2,17-2,40(dd,1H); 5,22(s,2H); 5,57-5,70(d,1H); 7,27-7,43(m,8H)
XXXIII	1,17(s,3H); 1,23(s,3H); 1,27(s,3H); 1,30(s,3H); 1,62-2,40(m,4H); 5,19(s,2H); 5,23(s,2H); 5,55-5,70(d,1H); 6,23-6,37(dd,1H); 7,23-7,83(m,16H)
XXXIV	1,13(s,3H); 1,22(s,3H); 1,58-2,33(m,4H); 3,73(s,6H); 5,08(s,2H); 5,12(s,2H); 5,45-5,60(d,1H); 6,13-6,30(d,1H); 6,77-7,46(m,16H)
XXXV	1,18(s,3H); 1,27(s,3H); 1,68-2,16(m,2H); 3,73(s,6H); 5,13(s,2H); 6,23-6,40(dd,1H); 6,80-7,50(m,7H)

35

1

Tabelle II (Forts.)

Kenndaten des Esters (Forts.)

NMR-Spektrum

5 Bei-  
spiel

XXXVI	1,15(s,3H); 1,25(s,3H); 1,27(s,3H); 1,30(s,3H); 1,60-2,39(m,4H); 5,15(s,2H); 5,18(s,2H); 5,53-5,67(d,1H); 6,18-6,34(dd,1H); 7,17-7,53(m,7H)
XXXVII	1,24(s,3H); 1,27(s,3H); 1,68-2,21(m,2H); 2,21(s,1H); 5,19(s,2H); 6,18-6,33(dd,1H); 7,19-8,40(m,8H)
XXXVIII	1,20(s,3H); 1,25(s,3H); 1,68-2,00(m,2H); 2,23(s,3H); 2,40(s,3H); 5,27(s,2H); 6,23-6,37(dd,1H); 7,07-7,57(m,7H)
XXXIX	1,18(s,3H); 1,32(s,3H); 1,59-2,45(m,2H); 2,30(s,3H); 2,45(s,3H); 5,32(s,2H); 5,53-5,68(dd,1H); 7,17-7,37(m,7H)
XL	1,23(s,3H); 1,27(s,3H); 1,52-2,32(m,2H); 5,23(s,2H); 6,17-6,32(dd,1H); 7,43(s,5H)
XLI	1,18(s,3H); 1,28(s,3H); 1,6-1,68(d,1H); 2,09-2,32(dd,1H); 5,27(s,2H); 6,10-6,22(d,1H); 7,43(s,5H)
XLII	1,23(s,3H); 1,28(s,3H); 1,73-2,30(m,2H); 5,27(s,2H); 6,23-6,40(dd,1H); 7,10-7,50(m,8H)
XLIII	1,30(s,6H); 1,88-2,27(m,2H); 5,25(s,2H); 6,22-6,35(dd,1H); 7,20-7,37(m,8H)
XLIV	1,23(s,3H); 1,27(s,3H); 1,70-2,60(m,2H); 5,23-5,27(d,2H); 6,21-6,37(dd,1H); 7,03-7,37(m,8H)
XLV	1,20(s,3H); 1,23(s,3H); 1,87-2,25(m,2H); 5,30(s,2H); 6,23-6,37(dd,1H); 7,22-7,4(m,8H)
XLVI	1,17(s,6H); 1,30(s,7H); 5,13(s,2H); 7,23-7,67(m,9H)
XLVII	0,95(s,6H); 1,03(s,6H); 1,53(s,1H); 2,19(s,3H); 5,13(s,2H); 7,06-7,47(m,8H)
XLVIII	1,17(s,6H); 1,30(s,7H); 2,27(s,3H); 2,43(s,3H); 5,27(s,2H); 7,17-7,37(m,7H)
XLIX	1,17(s,6H); 1,25(s,7H); 5,20(s,2H); 7,43(s,5H)
L	1,47(s,3H); 1,50(s,3H); 2,19(s,1H); 2,23(s,3H); 5,27(s,2H); 7,17-7,43(m,8H)

1

Tabelle II (Forts.)Kenndaten des Esters (Forts.)NMR-Spektrum5 Bei-  
spiel

LI	1,43(s,3H); 1,50(s,3H); 2,15(s,1H); 2,28(s,3H); 2,45(s,3H); 5,33(s,2H); 7,07-7,45(m,7H)
LII	1,13(s,3H); 1,30(s,3H); 1,44-1,80(m,6H); 1,97-2,40(m,4H); 4,90-5,42(m,1H); 5,20(s,2H); 7,17-7,67(m,9H)
LIII	1,13(s,3H); 1,33(s,3H); 1,64-1,82(m,6H); 1,93-2,35(m,4H); 2,24(s,3H); 4,93-5,43(m,1H); 5,20(s,2H); 7,10-7,43(m,8H)
LIV	1,13(s,3H); 1,28(s,3H); 1,40-1,83(m,6H); 1,93-2,46(m,4H); 2,27-2,43(d,6H); 4,87-5,40(m,1H); 5,27(s,2H); 7,07-7,47(m,7H)
LV	1,13(s,3H); 1,27(s,3H); 1,37-2,50(m,10H); 4,83-5,47(m,1H); 5,23(s,2H); 7,42(s,5H)
LVI	1,10(s,3H); 1,20(s,3H); 1,25(s,3H); 1,27(s,3H); 1,40-2,40(m,4H); 1,70(bs,12H); 4,78-5,50(m,2H); 5,13(s,2H); 5,17(s,2H); 7,13-7,67(m,18H)
LVII	1,07-1,30(m,12H); 1,2-2,2(m,4H); 1,6-1,8(m,12H); 5,23(s,2H); 5,27(s,2H); 7,10-7,50(m,16H)
LVIII	1,18(s,3H); 1,22(s,3H); 1,33(s,3H); 1,37(s,3H); 1,53-2,73(m,4H); 5,13(s,2H); 5,20(s,2H); 5,63-5,90(dd,1H); 6,30-6,53(m,1H); 7,13-7,67(m,28H)
LIX	0,63-1,07(dd,6H); 2,0-2,5(m,1H); 3,13-3,30(d,1H); 5,13(s,2H); 7,23-7,53(m,9H)
LX	0,65-1,08(dd,6H); 1,93-2,57(m,1H); 2,06(s,3H); 3,13-3,30(d,1H); 5,18(s,2H); 7,17-7,47(m,12H)
LXI	0,63-0,75(d,3H); 0,97-1,08(d,3H); 2,15-2,33(d,6H); 2,0-2,66(m,1H); 3,10-3,27(d,1H); 5,27(s,2H); 7,1-7,5(m,11H)
LXII	0,66-1,07(dd,6H); 2,0-2,63(m,1H); 3,10-3,23(d,1H); 5,23(bs,2H); 7,25-7,40(m,9H)
LXIII	1,27-1,50(t,3H); 1,94-2,10(d,1H); 2,51-2,67(d,1H); 3,77-4,16(q,2H); 5,21(s,2H); 6,77-7,44(m,13H)
LXIV	1,27-1,50(t,3H); 1,97-2,05(d,1H); 2,50-2,63(d,1H); 3,83-4,20(q,2H); 5,27(s,2H); 6,68-7,40(m,9H)

Tabelle II (Forts.)

Kenndaten des Esters (Forts.)

NMR-Spektrum

5	<u>Bei-</u> <u>spiel</u>	
	LXX	1,30(s,6H); 1,77-2,34(m,2H); 5,23-5,28(m,2H); 6,83(d,1H); 7,47(s,5H)
10	LXXI	1,30(s,6H); 1,90-2,37(m,1H); 5,12-5,27(m,2H); 6,63-7,00(m,1H); 6,63-7,00(dt,1H); 7,43(s,5H)
	LXXII	1,23(s,3H); 1,27(s,3H); 1,75-2,20(m,2H); 5,18-5,25(m,2H); 6,20-6,33(d,1H); 6,63-7,00(dt,1H); 7,43(s,5H)
15	LXXIII	1,28(s,6H); 1,83-2,37(m,2H); 5,22-5,30(m,2H); 5,70-6,37(q,1H); 6,62-6,98(dt,1H); 7,42(s,5H)
	LXXV	1,27-1,52(t,3H); 1,77-2,67(q,2H); 3,83-4,20(q,2H); 5,23(bs,2H); 6,77-7,47(m,1H)
	LXXVI	1,23(s,3H); 1,27(s,3H); 1,78-2,00(m,2H); 5,20(bs,2H); 6,68-6,98(m,3H); 7,42(s,5H)
20	LXXVII	1,23(s,3H); 1,27(s,3H); 1,77-2,23(m,2H); 5,18-5,27(m,2H); 6,20-6,33(d,1H); 6,63-7,00(m,1H); 7,43(s,5H)
	LXXVIII	1,23(s,3H); 1,27(s,3H); 1,75-2,12(m,2H); 5,18-5,25(m,2H); 6,63-6,98(m,1H); 6,63-6,98(m,1H); 7,41(s,5H)
25	XCIV	1,20-1,23(d,3H); 1,39-1,41(d,3H); 1,82-2,10(m,2H); 2,20-2,23(d,3H); 4,97-5,73(m,1H); 5,22-5,27(d,2H); 7,17-7,48(m,8H).
	XCV	1,23(s,3H); 1,40(s,3H); 1,85-2,10(m,2H); 2,33(s,3H); 5,23(s,2H); 5,40-5,57(dd,1H); 7,17-7,33(m,8H).
	XCVI	1,23(s,3H); 1,43(s,3H); 1,87-2,05(m,2H); 2,27(s,3H); 5,00-5,23(m,1H); 5,30(s,2H); 7,20-7,33(m,8H).
30	XCVII	1,20-1,23(d,3H); 1,40-1,45(d,3H); 1,70-2,07(m,2H); 2,27-2,37(m,3H); 2,43-2,48(d,3H); 5,10-5,60(m,1H); 5,32-5,37(d,2H); 7,13-7,35(m,7H).
	XCVIII	1,20-1,23(d,3H); 1,40-1,43(d,3H); 1,82-2,10(m,2H); 2,20-2,37(m,3H); 5,07-5,57(m,1H); 5,20-5,27(d,2H); 7,26-7,33(m,8H).
35	XCIX	0,97-1,67(dd,6H); 2,18(s,3H); 3,87-4,13(dd,1H); 5,07-5,25(m,1H); 5,28(s,2H); 6,55-6,70(d,1H); 7,20-7,55(m,8H).
	C	1,00-1,15(dd,6H); 2,22(s,3H); 2,43(s,3H); 3,93-4,18(dd,1H); 5,15-5,30(m,1H); 5,47(s,2H); 6,67-6,82(d,1H); 7,27-7,70(m,7H).

1 Bei der normalen Verwendung werden die insektiziden und aka-  
rizen Wirkstoffe der Erfindung zusammen mit Zusatzstoffen  
oder Verdünnungsmitteln verwendet. Im allgemeinen werden sie  
zu entsprechenden Präparaten verarbeitet, die für das gewünsch-  
te Anwendungsverfahren geeignet sind und die eine insektizid  
oder akarizid wirkende Menge an mindestens einem 1,1'-bi-  
phenyl-3-ylmethyl-pyrethroidester enthalten. Die erfindungsgemäss  
eingesetzten Wirkstoffe können wie die meisten übrigen  
pestiziden Wirkstoffe zusammen mit für landwirtschaftliche Zwecke  
geeigneten oberflächenaktiven Mitteln und Trägern, die übli-  
cherweise zur Erleichterung der Dispersion von Wirkstoffen ver-  
wendet werden, vermischt werden, wobei die bekannte Tatsache  
zu berücksichtigen ist, dass Formulierung und Art der Anwendung  
eines insektiziden oder akariziden Mittels die Aktivität des  
Materials beeinflussen kann. Die erfindungsgemäss verwendeten  
Ester können beispielsweise als Spritzmittel (Sprühmittel),  
Stäubemittel oder Granulate auf den Bereich, auf dem eine Unge-  
zieferbekämpfung vorgenommen werden soll, aufgebracht werden,  
wobei die Art der Anwendung je nach dem Verlauf des Befalls  
und je nach der Umgebung variiert. Somit können die erfindungsgemässen  
Mittel in Form von Granulaten grosser Teilchengrösse,  
als pulverförmige Stäubemittel, als benetzbare Pulver, als  
emulgierbare Konzentrate, als Lösungen und dergleichen vor-  
liegen.

25

Granulate können poröse oder nicht-poröse Teilchen, wie Atta-  
pulgit-Ton oder Sand, die als Trägerstoffe für die Ester dienen,  
enthalten. Die Granulatteilchen sind relativ gross und weisen  
beispielsweise einen Durchmesser von etwa 400 bis 2500 µm auf.  
30 Die Teilchen werden entweder aus einer Lösung mit dem Ester  
imprägniert oder mit dem Ester beschichtet, wobei gelegentlich  
Haftmittel verwendet werden. Die Granulate enthalten im allge-  
meinen 1 bis 15 und vorzugsweise 3 bis 10 Prozent der insektizid  
wirkenden Verbindung.

35

1 Stäubemittel sind Gemische der Ester mit fein verteilten Feststoffen wie Talcum, Attapulgit-Ton, Kieselgur, Pyrophyllit, Kreide, Diatomeenerde, Calciumphosphat, Calcium- und Magnesiumcarbonat, Schwefel, Mehle und andere organische und anorganische  
5 Feststoffe, die als Trägerstoffe für den insektiziden Wirkstoff dienen. Diese fein verteilten Feststoffe haben eine durchschnittliche Teilchengröße von weniger als etwa 50 µm. Ein typisches Stäubemittel, das zur Bekämpfung von Insekten und Milben geeignet ist, enthält 10 Teile (2,4-Difluor-1,1'-biphenyl-3-10 yl)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat, 30 Teile Bentonit-Ton und 60 Teile Talcum.

Als erfindungsgemäße Mittel kommen auch flüssige Granulate in Frage, die durch Lösung oder Emulgierung der Ester in entsprechenden Flüssigkeiten hergestellt werden. Feste Konzentrate werden durch Vermischen der Ester mit Talcum, Ton und anderen bekannten Trägerstoffen, die bei der Herstellung von Pestiziden üblich sind, hergestellt. Bei den Konzentraten handelt es sich um Mittel, die als insektizid oder akarizid wirkende Menge etwa 20 5 bis 50 Prozent 1,1'-Biphenyl-3-ylmethyl-pyrethroidester, beispielsweise (2'-Methyl-1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat, und 95 bis 50 Prozent inertes Material, das oberflächenaktive Dispergier-, Emulgier- und Netzmittel umfasst, enthalten. Die Konzentrate werden mit Wasser oder anderen Flüssigkeiten zur Anwendung als Spritzmittel oder mit zusätzlichen festen Trägerstoffen zur Anwendung als Stäubemittel verdünnt.

Beispiele für Trägerstoffe für feste Konzentrate (auch als be-30 netzbare Pulver bezeichnet) sind Fuller-Erden, Ton, Siliciumdioxid und andere stark absorbierende Mittel, die leicht durch anorganische Verdünnungsmittel benetzt werden. Ein festes Konzentrat zur Bekämpfung von Insekten und Milben enthält beispielsweise jeweils 1,5 Teile Natriumlignosulfonat und Natriumlauryl-35 sulfat als Netzmittel, 25 Teile (2'-Fluor-1,1'-biphenyl-3-

1 yl)-methyl-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat und .72 Teile Bentonit-Ton.

Zu geeigneten flüssigen Konzentraten gehören emulgierbare Konzentrate, die homogene flüssige oder breiartige Mittel darstellen, die leicht in Wasser oder anderen flüssigen Trägerstoffen dispergiert werden können. Sie können ausschliesslich aus dem Ester zusammen mit einem flüssigen oder festen Emulgiermittel bestehen oder sie können auch einen flüssigen Trägerstoff, wie Xylol, schweres aromatisches Naphtha, Isophoron und andere relativ nicht-flüchtige organische Lösungsmittel, enthalten. Zur Anwendung werden diese Konzentrate in Wasser oder anderen flüssigen Trägerstoffen dispergiert und im allgemeinen als Spritzmittel auf zu behandelnde Bereiche aufgebracht.

15

Beispiele für oberflächenaktive Netz-, Dispergier- und Emulgiermittel, die in den pestiziden Mitteln Anwendung finden, sind Alkyl- und Alkylarylsulfonate und -sulfate und deren Natriumsalze; Alkylamidsulfonate, einschliesslich Fettmethyltauride; Alkylarylpolyätheralkohole, sulfatierte höhere Alkohole, Polyvinylalkohole; Polyäthylenoxide; sulfonierte tierische und pflanzliche Öle; sulfonierte Petroleumöle; Fettsäureester von mehrwertigen Alkoholen und Äthylenoxid-Additionsprodukte dieser Ester; sowie Additionsprodukte von langkettigen Mercaptanen und Äthylenoxid. Ferner gibt es eine Reihe von weiteren handelsüblichen Typen von geeigneten oberflächenaktiven Mitteln. Falls eingesetzt, liegt das oberflächenaktive Mittel im allgemeinen in einer Menge von etwa 1 bis 15 Gewichtsprozent des insektiziden und akariziden Mittels vor.

30

Weitere geeignete Formulierungen sind einfache Lösungen des Wirkstoffs in einem Lösungsmittel, in dem es in der gewünschten Konzentration vollkommen löslich ist. Beispiele hierfür sind Aceton und andere organische Lösungsmittel.

35

Zur Anwendung wird der insektizide oder akarizide 1,1'-Biphenyl-3-ylmethyl-pyrethroidester im erfindungsgemäßen Mittel im allgemeinen auf etwa 0,001 bis etwa 2 Gewichtsprozent verdünnt. Ferner können zahlreiche Varianten von bekannten Spritz- und Stäubemitteln angewendet werden, indem man die herkömmlichen Wirkstoffe dieser bekannten Mittel durch die erfindungsgemäß verwendeten Ester ersetzt.

Die insektiziden und akariziden Mittel der Erfindung können zusätzlich andere Wirkstoffe enthalten, beispielsweise andere Insektizide, Nematizide, Akarizide, Fungizide, Pflanzenwuchsregler, Düngemittel und dergleichen. Beim Einsatz dieser Mittel zur Bekämpfung von Insekten und Milben ist es lediglich erforderlich, dass eine wirksame Menge eines 1,1'-Biphenyl-3-ylmethyl-pyrethroidesters auf die Stelle, wo eine Bekämpfung erwünscht ist, oder auf oder in den Boden in der Nähe der zu schützenden Pflanze vor, während oder nach dem Pflanzen bzw. Aussäen auf- bzw. eingebracht wird. Für die meisten Anwendungszwecke beträgt eine insektizid oder akarizid wirkende Menge an 1,1'-Biphenyl-3-ylmethyl-pyrethroidester etwa 74 bis 4000 g pro Hektar und vorzugsweise 150 bis 3000 g pro Hektar.

Vorzugsweise liegt der Gehalt der 1,1'-Biphenyl-3-ylmethyl-ester I in den erfindungsgemäßen insektiziden und akariziden Mitteln im Bereich von 0,001 bis 95 Gew.-%.

Die insektizide und akarizide Aktivität der 1,1'-Biphenyl-3-ylmethyl-pyrethroidester von Tabelle I wird folgendermassen durch Aufbringen auf die Stelle, an der eine Bekämpfung erwünscht ist, bewertet:

0,25 g Ester werden in 20 ml Aceton gelöst. Diese Lösung wird in 180 ml Wasser, das 1 Tropfen Isooctylphenylpolyäthoxyäthanol enthält, dispergiert. Aliquotanteile dieser Lösung mit einem Gehalt an 1250 ppm Ester werden mit entsprechenden Mengen Wasser verdünnt, so dass man Testlösungen mit geringeren Wirkstoffanteilen erhält.

Folgende Testorganismen und Testverfahren werden angewendet:  
Die Aktivität gegen Epilachna varivestis Muls. und Spodoptera

1 eridania Cram. wird bewertet, indem man Blätter der ge-  
fleckten Feldbohne in die Testlösung eintaucht und die Blätter  
nach dem Trocknen mit entsprechenden nicht-ausgewachsenen In-  
sekten infiziert. Die Aktivität gegen Acyrthosiphon pisum  
5 Harris wird an Saubohnenpflanzen bewertet, deren Blätter  
vor dem Befall mit ausgewachsenen Aphiden in die Testlösung  
eingetaucht worden sind. Die Aktivität gegen Tetranychus urticae  
Koch wird an Pflanzen der gefleckten Feldbohne bewertet, die  
nach dem Befall mit ausgewachsenen Milben in die Testlösung  
10 eingetaucht worden sind. Die Aktivität gegen Oncopeltus fasci-  
atus Dallas und gegen Conotrachelus nenuphar Herbst wird  
bewertet, indem man die Testlösungen auf Glasteller oder Glas-  
gefässe, die die ausgewachsenen Insekten enthalten, sprüht.  
Sämtliche Organismen werden bei den Tests 48 Stunden bei ei-  
15 ner Temperatur von 26,7°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit  
von 50 Prozent belassen. Anschliessend wird die Anzahl der  
toten und lebenden Insekten oder Milben festgestellt und der  
prozentuale Anteil an getöteten Insekten oder Milben berech-  
net. Die Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengestellt.

20

Eine Anzahl der in den insektiziden und akariziden Mitteln  
der Erfindung enthaltenen Wirkstoffe wird auch im Hinblick auf  
ihre topische Anwendung gegen verschiedene Insektspezies  
untersucht, wobei bekannte Anwendungstechniken zum Einsatz  
25 kommen. Beispielsweise wird die Verbindung von Beispiel XXXVII  
auf ihre Wirkung gegen Larven von Spodoptera eridania Cram. und andere Spezies untersucht. Der LD<sub>50</sub>-Wert beträgt 25 ng/ In-  
sekt für Spodoptera eridania Cram..

30 1,1'-Biphenyl-3-ylmethyl-pyrethroidester werden folgender-  
massen auf ihre systemische insektizide Wirkung untersucht:  
Sämlinge von Vicia faba var. Windsor und Phaseolus vulgaris,  
die eine Höhe von 5 bis 6 cm erreicht haben, werden aus den  
Keimbehältern in 7,6 cm-Kunststofftöpfen, die Erdreich aus 3  
35 Teilen Sand und 1 Teil Torfmull enthalten, verpflanzt. An-  
schliessend lässt man die Pflanzen sich 2 Tage erholen, um

- 1 sicherzustellen, dass das zu untersuchende Insektizid nicht über beschädigte Wurzeln in die Pflanzen gelangt. Vor der Anwendung des zu untersuchenden Insektizids wird der Boden der Versuchspflanzen befeuchtet, aber nicht mit Wasser gesättigt.
- 5 Die Töpfe der Versuchspflanzen werden in 9,5 cm-Untersetzer gestellt. Jeweils 25 ml Lösung mit einem Gehalt an 146 ppm (Gew./Vol. - 8 kg/ha) des zu untersuchenden Insektizids werden gleichmäßig über die Bodenfläche der Versuchspflanzen geschüttet, wobei darauf geachtet wird, dass Blätter oder
- 10 Stengel nicht befeuchtet werden. Die Lösung der zu untersuchenden Insektizide mit einem Gehalt an 146 ppm wird hergestellt, indem man 37 mg des Insektizids in 250 ml einer Vorratslösung von 10 Prozent Aceton in Wasser, die 1 Tropfen Octylphenoxyäthoxyäthanol pro 100 ml Vorratslösung ent-
- 15 hält, löst. Man lässt das zu untersuchende Insektizid 3 Tage einwirken, wonach die Pflanzen mit den entsprechenden Insekten infiziert werden.

- 2 Pflanzen von *Vicia faba* var. *Windsor* werden pro Anwendung des zu untersuchenden Insektizids jeweils in 1400 ml-Papierbecher gebracht. Es wird jeweils mit 10 Erbsenaphiden (*Acyrthosiphon pisum* Harris) infiziert und sodann mit einem Kunststoffdeckel abgedeckt. Nach einer 2-tägigen Fütterungsdauer wird die Insektenmortalität festgestellt. 2 Blätter von jeweils 2 Pflanzen der gefleckten Feldbohne werden pro Anwendung des zu untersuchenden Insektizids entfernt und in 240 ml-Papierbecher gebracht. Jeder Becher wird mit jeweils 10 Schädlingen, nämlich *Spodoptera eridania* Cram., *Epilachna vari vestis* Muls. oder *Trichoplusia ni* Hubner, infiziert und so dann mit einem Kunststoffdeckel bedeckt. Nach einer 2-tägigen Fütterungsdauer wird die Mortalität ermittelt. Weitere Untersuchungen über die systemische insektizide Aktivität werden auf die vorgenannte Weise durchgeführt, indem man die Anwendungsart des zu untersuchenden Insektizids ändert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle IV zusammengestellt.

1

Tabelle IIIAktivität von 1,1'-Biphenyl-3-ylmethyl-pyrethroidestern

5	Verbindung von Beispiel	Konz. ppm	Prozentualer Anteil der getöteten Schädgl.	
			Epilachna varivestis Muls.	Spodoptera eridania / Cram. /
	I	1250	100	100
	II	1250	100	100
	III	1250	100	100
10	IV	1250	100	100
	V	1250	100	100
	VI	1250	100	100
	VII	1250	100	100
	VIII	1250	100	100
15	IX	1250	100	100
	X	1250	100	100
	XI	1250	100	100
	XII	1250	100	100
	XIII	1250	100	100
20	XIV	1250	100	100
	XV	1250	100	100
	XVI	1250	11	100
	XVII	1250	100	100
	XVIII	1250	100	100
25	XIX	512	100	100
	XX	1250	94	100
	XXIII	512	100	100
	XXIV	1250	100	100
	XXVII	1250	100	100
	XXX	1250	100	100
30	XXXIII	1250	71	100
	XXXIV	1250	100	100
	XXXVI	512	100	100

1

Tabelle III (Forts.)Prozentualer Anteil der getöteten Schädlinge

5	Verbindung von Beispiel	Acyrthosiphon pisum / Harris/	Tetra- nychus urticae Koch	Oncopeltus fasciatus / Dallas/	Conotrachelus nenuphar / Herbst/
	I	100	95,7	100	100
	II	100	96,6	100	
	III	100	0	100	
10	IV	100	21	95,4	29
	V	100	61	100	
	VI	100	96	100	
	VII	100	8	100	
	VIII	100	0	100	100
15	IX	100	76	50	0
	X	100	0	100	15
	XI	100	100	100	
	XII	100	100	100	
	XIII	100	100	100	
20	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		
25	XX	100	0	91	30
	XXIII	100 <sup>a</sup>	94 <sup>a</sup>		
	XXIV	100	96,1	100	
	XXVII	100	78	100	
	XXX	100	74	100	100
30	XXXIII	100	0	100	
	XXXIV	100	100	100	
	XXXVI	89	0		
35		<sup>a</sup> 500 ppm			

1

Tabelle III (Forts.)Prozentualer Anteil der getöteten Schädlinge

5	Verbindung von Beispiel	Konz. ppm	Epilachna vari- vestis Muls.	Spodoptera eridania / Cram. /	Acyrthosiphon pisum / Harris /	Tetrany- cus urti- cae Koch
	XXXVII	64	100	100	100	100
	XXXVIII	64	90	100	40	100
	XXXIX	64	100	100	100	
10	XL	64	100	100	100	0
	XLI	64	100	100	100	0
	XLII	64	100	100	100	0
	XLIII	64	0	100	70	
	XLIV	64	100	100	100	100
	XLV	64	95	100	100	52
15	XLVI	64	100	100	95	75
	XLVII	64	70	100	100	0
	XLVIII	64	45	55	5	
	XLIX	64	100	100	90	100
	L	64		100		0
20	LI	500		100	100	0
	LII	500		100	100	0
	LIII	500		100	100	0
	LIV	500		100	100	0
	LV	500		100	90	0
25	LVI	312	63	100	72	
	LVII	500		100	70	0
	LVIII	312	100	85	93	0
	LIX	312	50	100	25	
	LX	64		95	30	
30	LXI	64	75	100	60	0
	LXII	64	85	60	100	
	LXI	64	100	100	0	
	LXIV	64	100	25	100	
	LXX	16	100	100	100	12
35	LXXI	500		100	100	100
	LXXIII	500		100	100	100
	LXXIV	64	100	100	100	0

1

Tabelle III (Forts.)Prozentualer Anteil der getöteten Schädlinge

			<u>Epilachna vari-</u> <u>vestis Muls.</u>	<u>Spodoptera</u> <u>eridania</u> <u>/ Cram. /</u>	<u>Acyrthosiphon</u> <u>pisum</u> <u>/ Harris /</u>	<u>Tetrahy-</u> <u>cus urti-</u> <u>cae Koch</u>
5	Verbindung von Beispiel	Konz. ppm				
LXXXVI		500		100	95	0
LXXXVII		500		100	85	0
LXXXVIII		500		100	65	0
LXXXIX		500		100	100	0
10	XC	500		100	100	0
XCI		500		100	70	0
XCII		500		100	100	0
XCIII		500		100	50	0
XCIV		500		100	100	100
15	XCV	500		100	70	60
XCVI		500		100	100	100
XCVII		500		100	100	0
XCVIII		500		100	100	0
XCIX		64	100		40	66
20	C	1250		95	100	100

25

30

35

L

1

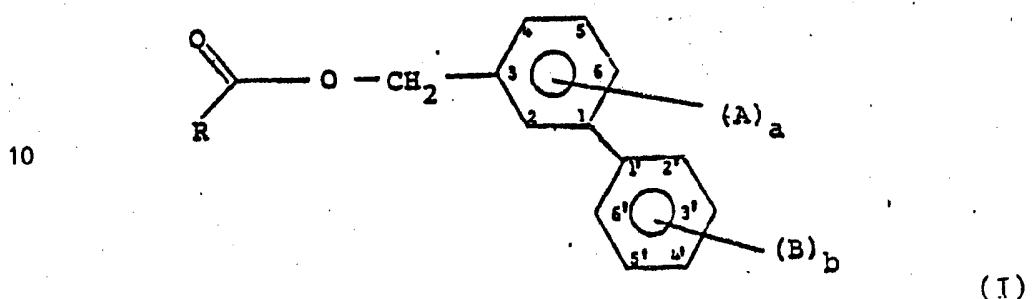
Tabelle IV

Systemische Aktivität von  $1,1'$ -Biphenyl-3-ylmethyl-pyrethroidestern

Verbindung von Beispiel	Konz. ppm	Prozentualer Anteil der getöteten Schädlinge			
		Acyrthosi- phon pisum / Harris /	Epilachna varivestis Muls.	Spodoptera eridania / Cram. /	Trichoplusia ni / Hubner /
XL	146	100	0	0	
XLI	146	95	0	0	
	2000		35		50
LXX	500	100	50		94
	146	100	0	0	
LXXI	2000		35		0
	1000	80	10		
LXXII	2000		40	50	
	1000	35		50	
LXXIII	2000		0	50	
	1000	60		50	
LXXIV	146	15	0	80	
	500				0
LXXV	146	65	0	0	
LXXVI	146	90	5	0	
LXXVII	146	90	45	0	
LXXVIII	146	100	100	0	
LXXIX	2000		25	0	
	1000	0	15		
LXXX	146	100	0	0	
LXXXI	146	30	0	0	
LXXXII	146	50	0	0	
LXXXIII	146	0	5	0	
LXXXIV	146	10	0	0	
LXXXV	146	85	0	0	

Erfindungsanspruch

1. Insektizide und akarizide Mittel, gekennzeichnet durch  
 einen Gehalt an mindestens einem substituierten 1,1'-Biphenyl-3-ylmethyl-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat  
 5 der allgemeinen Formel I



15 in der

(1) b den Wert 0 und a einen Wert von 1 bis 4 hat,  
 R aus der Gruppe 3-(2,2-Dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropyl und 3-(2,2-Dibromäthenyl)-2,2-dimethylcyclopropyl ausgewählt ist, a nicht den Wert 1 hat und,

20 wenn a den Wert 2 hat,

A 2- und 4-Substituenten, die voneinander unabhängig aus der Gruppe Fluor-, Chlor- und Bromatome und niedere Alkylreste ausgewählt sind, mit der Maßgabe, daß nur ein Substituent ein Chlor- oder Bromatom oder einen von der Methylgruppe abweichenden Alkylrest darstellen kann, oder 2- und 6-Substituenten, die aus der Gruppe Fluor- und Chloratome und Methylgruppen ausgewählt sind, mit der Maßgabe, daß nur ein Substituent ein Fluoratom darstellen kann,

25 bedeutet und,

30 wenn a den Wert 3 oder 4 hat,

A die gleiche Bedeutung hat wie in dem Fall, in dem a den Wert 2 hat, mit einem oder 2 zusätzlichen Fluoratomen; oder

35 R aus der Gruppe 2,2,3,3-Tetramethylcyclopropyl, 2,2-Dichlor-3,3-dimethylcyclopropyl, 3-Cyclopentylidenmethyl-2,2-dimethylcyclopropyl, 3-(2-Methyl-1-propenyl)-

1 2,2-dimethylcyclopropyl und 3-(1,2-Dibrom-2,2-dichlor-  
äthyl)-2,2-dimethylcyclopropyl ausgewählt ist und  
wenn a den Wert 1 hat

5 A ein Fluor-, 2-Chlor- oder 2-Bromatom oder eine  
2-Methyl- oder 2-Aethylgruppe bedeutet,

wenn a den Wert 2 hat,

A ein Fluoratom oder 2- oder 4-Substituenten, die  
voneinander unabhängig aus der Gruppe Fluor- und Chlor-  
atom und Methylgruppen ausgewählt sind, bedeutet und,

10 wenn a den Wert 3 oder 4 hat,

A ein Fluoratom bedeutet oder die gleiche Bedeu-  
tung wie in dem Fall hat, in dem a den Wert 1 oder  
2 hat, mit einem oder zwei zusätzlichen Fluor-  
atomen; oder

15

R aus der Gruppe 3-1-(2-Chlor-2-phenyl)-äthenyl1-2,2-  
dimethylcyclopropyl, 1-(4-Chlorphenyl)-2-methylpropyl,  
2,2-Dichlor-1-(4-äthoxyphenyl)-cyclopropyl und 2-(2-  
Chlor-4-trifluormethylphenylamino)-3-methylpropyl aus-  
gewählt ist, a einen Wert von 2 bis 4 hat und A ein  
20 Fluoratom bedeutet; oder R aus der Gruppe 3-(2-Chlor-  
3,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropyl und  
3-(3-Chlor-2,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclo-  
propyl ausgewählt ist, a den Wert 3 oder 4 hat und A  
25 ein Fluoratom bedeutet; oder

(2) a den Wert 0 und b den Wert 2 hat,

30 R aus der Gruppe 3-(2,2-Dichloräthenyl)-2,2-dimethyl-  
cyclopropyl und 3-(2,2-dibromäthenyl)-2,2-dimethyl-  
cyclopropyl ausgewählt ist und

B 2'- und 4'-Substituenten, die voneinander unabhängig aus  
der Gruppe Fluor-, Chlor- und Bromatome ausgewählt sind,  
bedeutet, mit der Maßgabe, daß nur einer der Substituenten  
ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom bedeutet; oder

35

- und unabhängig voneinander
- 1 (3) a und b jeweils/einen Wert von 1 bis 4 haben,  
R aus der Gruppe 3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropyl und 3-(2,2-Dibromäthenyl)-2,2-dimethylcyclopropyl ausgewählt ist und
- 5 A ein Fluoratom oder einen 2-Substituenten aus der Gruppe Chlor- und Bromatom und niederer Alkylrest mit 0 bis 3 Fluoratomen bedeutet und B ein Fluoratom oder einen 2'-Substituenten aus der Gruppe Chloratom und Methylrest mit 0 bis 3 Fluoratomen bedeutet,
- 10 im Gemisch mit für landwirtschaftliche Zwecke geeigneten Trägerstoffen.
- 15 2. Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß b den Wert 0 hat, A ein Fluoratom bedeutet, a den Wert 3 oder 4 hat und R aus der Gruppe 3-(2-Chlor-3,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropyl und 3-(3-Chlor-2,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropyl ausgewählt ist.
- 20
- 25 3. Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, dass unter einem niederen Alkylrest die Methyl- oder Äthylgruppe zu verstehen ist.
4. Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, dass b den Wert 0 und a einen Wert von 1 bis 4 hat, R aus der Gruppe 2,2,3,3-Tetramethylcyclopropyl, 2,2-Dichlor-3,3-dimethylcyclopropyl, 3-Cyclopentylidenmethyl-2,2-dimethylcyclopropyl, 3-(2-Methyl-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropyl und 3-(1,2-Dibrom-2,2-dichloräthyl)-2,2-dimethylcyclopropyl ausgewählt ist und,
- 30
- 35

- 1 wenn a den Wert 1 hat,  
A ein Fluor-, 2-Chlor- oder 2-Bromatom oder eine 2-Methyl- oder 2-Äthylgruppe bedeutet,
- wenn a den Wert 2 hat,  
5 A Fluoratome, 2- und 4-Chloratome oder 2- und 4-Methylgruppen bedeutet und
- wenn a den Wert 3 oder 4 hat,  
A Fluoratome bedeutet.
- 10 5. Mittel nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, dass a den Wert 1 hat und A eine 2-Methylgruppe bedeutet.
6. Mittel nach Punkt 5, gekennzeichnet durch einen Gehalt an  
(2-Methyl-1,1'-biphenyl<sup>7</sup>-3-y1)-methyl-2,2,3,3-tetramethyl-  
15 cyclopropancarboxylat.
7. Mittel nach Punkt 5, gekennzeichnet durch einen Gehalt an  
(2-Methyl-1,1'-biphenyl<sup>7</sup>-3-y1)-methyl-3-cyclopentyliden-methyl-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat.
- 20 8. Mittel nach Punkt 5, gekennzeichnet durch einen Gehalt an  
(2-Methyl-1,1'-biphenyl<sup>7</sup>-3-y1)-methyl-3-(2-methyl-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat.
- 25 9. Mittel nach Punkt 5, gekennzeichnet durch einen Gehalt an  
(2-Methyl-1,1'-biphenyl<sup>7</sup>-3-y1)-methyl-3-(1,2-dibromo-2,2-dichloräthyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat.
10. Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an  
30 (2-Methyl-1,1'-biphenyl<sup>7</sup>-3-y1)-methyl-2-(2-chlor-4-trifluormethylphenylamino)-3-methylbutanoat.
- 35 11. Mittel nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, dass a den Wert 2 hat und A 2- und 4-Methylgruppen bedeutet.

- 6 0 0 4 0
12. Mittel nach Punkt 11, gekennzeichnet durch einen Gehalt an (2,4-Dimethyl-1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropancarboxylat.
- 5 13. Mittel nach Punkt 11, gekennzeichnet durch einen Gehalt an (2,4-Dimethyl-1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-2,2-dichlor-3,3-dimethylcyclopropancarboxylat.
- 10 14. Mittel nach Punkt 11, gekennzeichnet durch einen Gehalt an (2,4-Dimethyl-1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-3-cyclopentyli-denmethyl-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat.
- 15 15. Mittel nach Punkt 11, gekennzeichnet durch einen Gehalt an (2,4-Dimethyl-1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-3-(2-methyl-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat.
16. Mittel nach Punkt 11, gekennzeichnet durch einen Gehalt an (2,4-Dimethyl-1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-3-(1,2-dibrom-2,2-dichloräthyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat.
- 20 17. Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an (2,4-Dimethyl-1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-2-(2-chlor-4-trifluormethylphenylamino)-3-methylbutanoat.
- 25 18. Mittel nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, dass a den Wert 4 hat und A Fluoratome bedeutet.
19. Mittel nach Punkt 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an (2,4,5,6-Tetrafluor-1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-cis-3-(2-chlor-3,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat.
- 30

1 20. Mittel nach Punkt 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an  
(2,4,6-Trifluor-1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-cis-3-(2-  
chlor-3,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-  
carboxylat.

5

10 21. Mittel nach Punkt 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an  
(2,4,5,6-Tetrafluor-1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-cis-3-  
(3-chlor-2,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopro-  
pancarboxylat.

15 22. Mittel nach Punkt 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an  
(2,4,6-Trifluor-1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-cis-3-(3-  
chlor-2,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-  
carboxylat.

20 23. Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an  
(2,6-Difluor-1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-2,2-dichlor-1-  
(4-äthoxyphenyl)-cyclopropancarboxylat.

25 24. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten und Milben, gekenn-  
zeichnet dadurch, daß man auf die Fläche, auf der die Be-  
kämpfung durchgeführt werden soll, eine zur Bekämpfung aus-  
reichende Menge von mindestens einem der Mittel gemäß  
Punkt 1 bis 23 aufbringt.

30 25. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten, die sich von Kul-  
turpflanzen ernähren, gekennzeichnet dadurch, daß man  
eine ausreichende Menge mindestens eines Mittels nach  
Punkt 2 auf oder in den Boden in die Nähe der Pflanze  
vor, während oder nach dem Pflanzen bzw. Aussäen auf- bzw.  
einbringt.

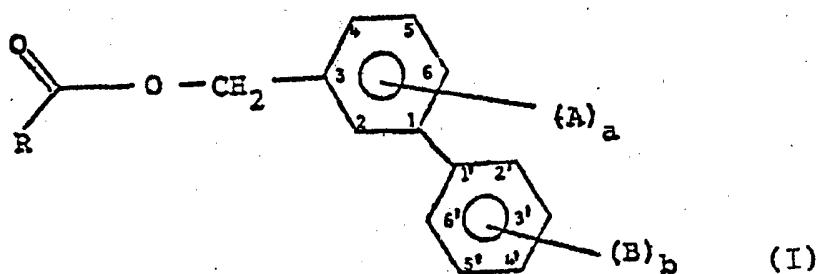
35

1 26. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten, die sich von Kul-  
turpflanzen ernähren, gekennzeichnet dadurch, daß man  
eine ausreichende Menge eines Mittels nach Punkt 23 auf  
oder in den Boden in die Nähe der Pflanze vor, während  
5 oder nach dem Pflanzen bzw. Aussäen auf- bzw. einbringt.

27. Verwendung der substituierten [1,1'-Biphenyl]-3-ylmethyl-  
2,2-dimethylcyclopropancarboxylatderivate der allgemeinen  
Formel I

10

15



in denen die Reste a, b, A, B und R die in den jeweiligen  
Punkten 1 bis 23 angegebene Bedeutung haben, gekennzeich-  
net dadurch, daß sie zur Bekämpfung von Insekten und

20 Milben eingesetzt werden.

25

30

35