



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäÙ § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

ISSN 0433-6461

(11)

202 098

Int.Cl.³

3(51) A 01 N 53/00

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(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 $\underline{1,1'}$ -
Biphenyl7-3-ylmethylestern.

25 Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Anwendung der vorliegenden Erfindung erfolgt auf dem Ge-
biet der Schädlingsbekämpfungsmittel zur Bekämpfung von In-
sekten 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 organi-
sche Ester handelt, wurden verschiedene synthetische Modifi-
kationen an den Carbonsäureresten und Alkoholresten an beiden
Seiten der Esterbindung vorgenommen. Viele synthetische Pyre-

L

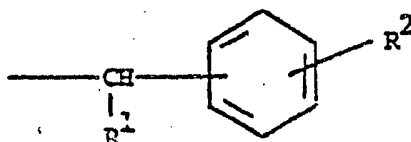
25.AUG.1982*031031

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^1 ein Wasserstoffatom, einen Alkynylrest, eine Methyl-
oder Cyanogruppe und R^2 eine Phenoxy-, Benzyl- oder Phenyl-
thiogruppe bedeutet. Spezielle Beispiele für entsprechende
Alkohole sind 3-Phenoxybenzylalkohol und α -Cyano-3-phenoxy-
benzylalkohol.

25

Gemäss M. Elliott, Bull. Wld. Hlth. Org., Bd. 44 (1970), S.
315 ist es "für eine starke pyrethrinähnliche 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-
30 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 $-CH_2-$, $-O-$ oder $-CO-$
35 oder eine sterisch äquivalente Verknüpfung, so dass ein un-
gesättigtes Zentrum F (eine Doppel- oder Dreifachbindung,
ein konjugiertes System von Doppelbindungen oder ein aromati-

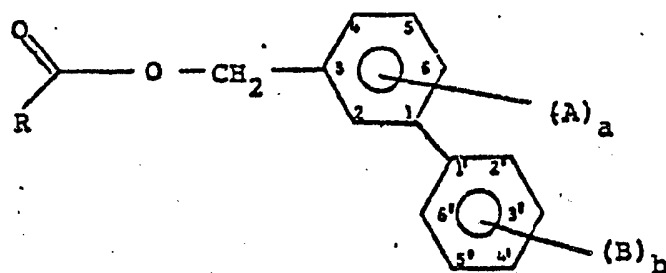
- 1 scher Ring) eine zu der durch C, D und E definierten Richtung gegenläufige Position annehmen kann". Die Alkoholreste in den aktivsten Pyrethroidestern, die gegenwärtig im Handel von Bedeutung sind, enthalten alle eine Verknüpfungseinheit E, beispielsweise -O- in den vorstehend erwähnten repräsentativen Alkoholen. Aus der US-PS 4 130 657 geht hervor, dass die Verknüpfungseinheit E nicht erforderlich ist und dass $[1,1'$ -Biphenyl]-3-ylmethyl-3-(2,2-dihalogenäthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylate, bei denen Halogen ein Chlor- oder
- 10 Bromatom bedeutet, eine insektizide und akarizide Wirkung aufweisen. Ferner geht aus der US-PS 4 214 004 hervor, dass $[1,1'$ -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 ebenfalls eine ausgeprägte insektizide und akarizide Wirkung aufweisen, 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 Bekämpfung von Insekten und Milben bereitzustellen, die sich durch hohe Wirksamkeit und gute Stabilität auszeichnen.
- 30 Gegenstand der Erfindung sind demnach insektizide und akarizide Mittel, die gekennzeichnet sind durch einen Gehalt an mindestens einem substituierten $[1,1'$ -Biphenyl]-3-ylmethyl-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat der allgemeinen Formel I



(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)-
2,2-dimethylcyclopropyl und 3-(1,2-Dibrom-2,2-dichlor-
35 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-
20 pe 3-(2-Chlor-3,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-di-
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
10 Chloratom und Methylrest mit 0 bis 3 Fluoratomen bedeutet,

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.

25 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.

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-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 wenn a den Wert 1 hat,

35 A ein Fluor-, 2-Chlor- oder 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-Methyl-
 gruppen 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-[1,1'-
 biphenyl]-3-yl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan-
 carboxylat,

- 15 (2-Methyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-methyl-3-cyclopentyliden-
 methyl-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat,
 (2-Methyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-methyl-3-(2-methyl-1-
 propenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat,
 (2-Methyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-methyl-3-(1,2-dibrom-2,2-
 20 dichloräthyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat oder
 (2-Methyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-methyl-2-(2-chlor-4-tri-
 fluormethylphenylamino)-3-methylbutanoat.

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

- Aus letztgenannter Gruppe sind insbesondere Mittel bevorzugt,
 die gekennzeichnet sind durch einen Gehalt an (2,4-Dimethyl-
 30 [1,1'-biphenyl]-3-yl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclo-
 propancarboxylat,
 (2,4-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-methyl-2,2-dichlor-3,3-
 dimethylcyclopropancarboxylat,
 (2,4-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-methyl-3-cyclopentyliden-
 35 methyl-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat,

- 1 (2,4-Dimethyl-(\square 1,1'-biphenyl)-3-yl)-methyl-3-(2-methyl-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat,
 (2,4-Dimethyl-(\square 1,1'-biphenyl)-3-yl)-methyl-3-(1,2-dibrom-2,2-dichloräthyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat oder
 5 (2,4-Dimethyl-(\square 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.

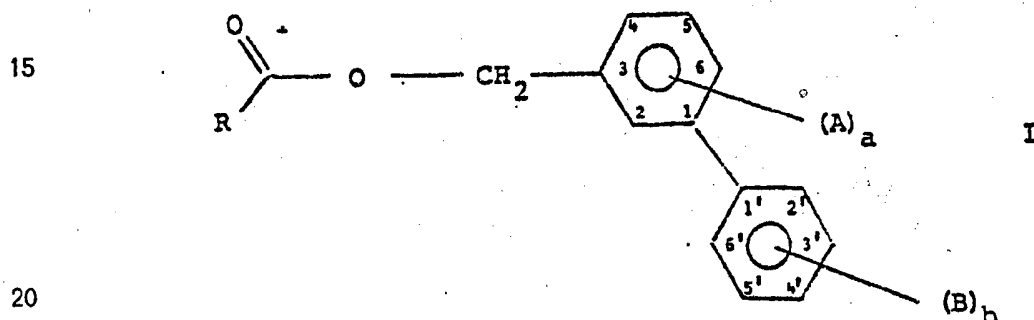
- Insbesondere sind Mittel bevor-
 zugt, die gekennzeichnet sind durch einen Gehalt an
 (2,4,5,6-Tetrafluor-(\square 1,1'-biphenyl)-3-yl)-methyl-cis-3-
 15 (2-chlor-3,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat,
 (2,4,6-Trifluor-(\square 1,1'-biphenyl)-3-yl)-methyl-cis-3-(2-chlor-3,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat,
 20 (2,4,5,6-Tetrafluor-(\square 1,1'-biphenyl)-3-yl)-methyl-cis-3-(3-chlor-2,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat,
 (2,4,6-Trifluor-(\square 1,1'-biphenyl)-3-yl)-methyl-cis-3-(3-chlor-2,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat oder
 25 (2,6-Difluor-(\square 1,1'-biphenyl)-3-yl)-methyl-2,2-dichlor-1-(4-äthoxyphenyl)-cyclopropanecarboxylat.

- Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Be-
 30 kämpfung 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



in denen die Reste a, b, A, B, und R die vorstehend angegebene
 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 rei-
 ne optische Isomere eine biologische Aktivität in unterschied-
 lichem Ausmass entfalten. Die Ausdrücke "1,1'-Biphenyl7-3-
 5 ylmethyl-pyrethroidester" oder "substituiertes 1,1'-Biphenyl7-
 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 gerad-
 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 be-
 deutet Fluor-, Chlor- oder Bromatome.

15

Unter den insektizid und akarizid wirkenden 1,1'-Biphenyl7-
 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
 20 beschriebenen Verbindungen. Andere aktive Ester dieser Art sind
 (1,1'-Biphenyl7-3-yl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan-
 carboxylat, (1,1'-Biphenyl7-3-yl)-methyl-2,2-dichlor-3,3-
 dimethylcyclopropancarboxylat, (1,1'-Biphenyl7-3-yl)-methyl-
 3-cyclopentylidenmethyl-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat,
 25 (1,1'-Biphenyl7-3-yl)-methyl-3-(2-methyl-1-propenyl)-2,2-
 dimethylcyclopropancarboxylat, (1,1'-Biphenyl7-3-yl)-methyl-
 3-(2-chlor-2-phenyläthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat,
 (1,1'-Biphenyl7-3-yl)-methyl-4-chlor- α -(1-methyläthyl)-benzol-
 30 acetat und (1,1'-Biphenyl7-3-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 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 Dichlor-äthenylverbindungen 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'-biphenyl-3-yl)-methyl-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat und (2'-Methyl-1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat. 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'-biphenyl-3-yl)-methyl-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat 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'-biphenyl-3-yl)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat und (2,4-Difluor-1,1'-biphenyl-3-yl)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat.

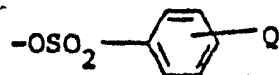
- 1 Unter den Verbindungen, bei denen b den Wert 0 hat und R aus der Gruppe II ausgewählt ist, sind die (2-Methyl- $\text{--}\overline{1},1'$ -biphenyl $\overline{7}$ -3-yl)-methyl-, (2,4-Dimethyl- $\text{--}\overline{1},1'$ -biphenyl $\overline{7}$ -3-yl)-methyl- und (2,4,5,6-Tetrafluor- $\text{--}\overline{1},1'$ -biphenyl $\overline{7}$ -3-yl)-methyl- ester bevorzugt. Besonders bevorzugte substituierte $\text{--}\overline{1},1'$ -Biphenyl $\overline{7}$ -3-ylmethyl-cyclopropancarboxylate dieser Art sind (2,4-Dimethyl- $\text{--}\overline{1},1'$ -biphenyl $\overline{7}$ -3-yl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropancarboxylat, (2,4-Dimethyl- $\text{--}\overline{1},1'$ -biphenyl $\overline{7}$ -3-yl)-methyl-2,2-dichlor-3,3-dimethylcyclopropancarboxylat, (2,4-Dimethyl- $\text{--}\overline{1},1'$ -biphenyl $\overline{7}$ -3-yl)-methyl-3-cyclopentylidenmethyl-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat und (2,4-Dimethyl- $\text{--}\overline{1},1'$ -biphenyl $\overline{7}$ -3-yl)-methyl-3-(2-methyl-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat.
- 15 $\text{--}\overline{1},1'$ -Biphenyl $\overline{7}$ -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)_a oder (B)_b den vorstehenden Definitionen entspricht. Beispiele für derartige Ester sind (2-Methyl- $\text{--}\overline{1},1'$ -biphenyl $\overline{7}$ -3-yl)-methyl-, (2,4-Dimethyl- $\text{--}\overline{1},1'$ -biphenyl $\overline{7}$ -3-yl)-methyl- und (2,4,5,6-Tetrafluor- $\text{--}\overline{1},1'$ -biphenyl $\overline{7}$ -3-yl)-methyl-3-(2-chlor-2-phenyläthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat; (2-Methyl- $\text{--}\overline{1},1'$ -biphenyl $\overline{7}$ -3-yl)-methyl-, (2,4-Dimethyl- $\text{--}\overline{1},1'$ -biphenyl $\overline{7}$ -3-yl)-methyl- und (2,4,5,6-Tetrafluor- $\text{--}\overline{1},1'$ -biphenyl $\overline{7}$ -3-yl)-methyl-4-chlor- α -(1-methyläthenyl)-benzolacetat; sowie (2-Methyl- $\text{--}\overline{1},1'$ -biphenyl $\overline{7}$ -3-yl)-methyl-, (2,4-Dimethyl- $\text{--}\overline{1},1'$ -biphenyl $\overline{7}$ -3-yl)-methyl- und (2,4,5,6-Tetrafluor- $\text{--}\overline{1},1'$ -biphenyl $\overline{7}$ -3-yl)-methyl-2,2-dichlor-1-(4-äthoxyphenyl)-cyclopropancarboxylat.
- 30 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- $\underline{\text{1,1'}}$ -biphenyl $\underline{\text{7-3-yl}}$)-
 methyl-cis-3-(2-chlor-3,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-dimethyl-
 cyclopropancarboxylat, (2,4,5,6-Tetrafluor- $\underline{\text{1,1'}}$ -biphenyl $\underline{\text{7-3-yl}}$)-methyl-trans-3-(2,2-dibromäthenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-
 5 carboxylat, 2,4,5,6-Tetrafluor- $\underline{\text{1,1'}}$ -biphenyl $\underline{\text{7-3-yl}}$)-methyl-
 cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat,
 (2,4,6-Trifluor- $\underline{\text{1,1'}}$ -biphenyl $\underline{\text{7-3-yl}}$)-methyl-cis-3-(2-chlor-
 3,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat,
 (2,4,6-Trifluor- $\underline{\text{1,1'}}$ -biphenyl $\underline{\text{7-3-yl}}$)-methyl-cis-3-(2,2-
 10 dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat, (2,4,5,6-
 Tetrafluor- $\underline{\text{1,1'}}$ -biphenyl $\underline{\text{7-3-yl}}$)-methyl-cis-3-(3-chlor-2,3,3-
 trifluor-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat,
 (2,4,6-Trifluor- $\underline{\text{1,1'}}$ -biphenyl $\underline{\text{7-3-yl}}$)-methyl-cis-3-(3-chlor-
 2,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat,
 15 (2,6-Difluor- $\underline{\text{1,1'}}$ -biphenyl $\underline{\text{7-3-yl}}$)-methyl-2,2-dichlor-1-(4-
 äthoxyphenyl)-cyclopropancarboxylat, (2,6-Difluor- $\underline{\text{1,1'}}$ -bi-
 phenyl $\underline{\text{7-3-yl}}$)-methyl-1R-cis-3-(2,2-dibromäthenyl)-2,2-dimethyl-
 cyclopropancarboxylat, (2,4,6-Trifluor- $\underline{\text{1,1'}}$ -biphenyl $\underline{\text{7-3-yl}}$)-
 methyl-1R-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-
 20 carboxylat und (2,4,6-Trifluor- $\underline{\text{1,1'}}$ -biphenyl $\underline{\text{7-3-yl}}$)-methyl-
 1R-cis-3-(2,2-dibromäthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat.

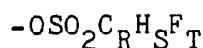
Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Bekämpfung von
 Insekten oder Milben, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man
 25 auf die Fläche, auf der die Bekämpfung durchgeführt werden soll,
 eine insektizid oder akarizid wirkende Menge eines $\underline{\text{1,1'}}$ -Bi-
 phenyl $\underline{\text{7-3-yl}}$ methyl-pyrethroidesters der allgemeinen Formel I
 aufbringt. Ferner werden $\underline{\text{1,1'}}$ -Biphenyl $\underline{\text{7-3-yl}}$ methyl-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 $\underline{1,1'}$ -
 Biphenyl-3-ylmethyl-pyrethroidester werden hergestellt, in-
 dem man ein Carbonylhalogenid, z.B. ein Chlorid RCOCl , in dem
 R aus den vorstehenden Gruppen I, II, III oder IV ausgewählt
 5 ist; eine Säure RCOOH , einen Ester RCOOR' , wobei R' zweck-
 mässigerweise einen $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylrest bedeutet; ein Anhydrid
 RCOOR'' , wobei R'' einen $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylcarbonylrest, einen $\text{C}_1\text{-C}_6$ -
 Alkylrest oder einen Arylsulfonylrest bedeutet; oder ein Nitril RCN mit
 einem entsprechenden $\underline{1,1'}$ -Biphenyl-3-methanol umsetzt. Eine
 10 andere Möglichkeit zur Herstellung der erfindungsgemäss verwen-
 deten Wirkstoffe besteht in der Umsetzung eines Salzes 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 $\underline{1,1'}$ -Biphenyl-3-
 15 3-ylmethyl-Verbindung, in der das Benzylkohlenstoffatom eine
 austretende Gruppe aufweist, die leicht durch Carboxylat-
 anionen ersetzt wird. Entsprechende austretende Grup-
 pen sind bekannt. Beispiele dafür sind Halogen, insbesondere
 Brom und Chlor; Carboxylat, insbesondere Acetat; Sulfonat, wie

20



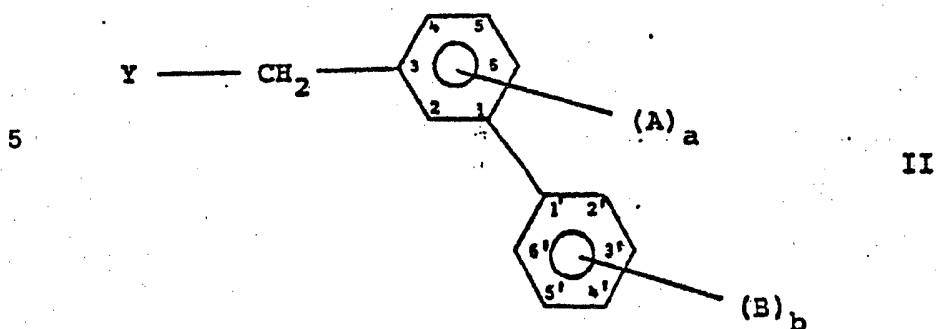
- in der Q Halogen, insbesondere ein Bromatom, einen C_{1-6} -Alkyl-
 rest (z.B. p-Toluolsulfonat), eine Nitrogruppe oder ein Wasser-
 25 stoffatom bedeutet, und



- 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;
 30 und $-\text{NR}_3\text{X}$, wobei R ein $\text{C}_1\text{-C}_6$ -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
 erfindungsgemässe Verfahren für die Herstellung der in den
 35 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-dimethyl-
cyclopropan-carbonsäure 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-di-
methylcyclopropyl-, 3-Cyclopentylidenmethyl-2,2-dimethylcyclo-
propyl-, 3-(2,2-Dimethyläthenyl)-2,2-dimethylcyclopropyl-,
3-(2-Chlor-2-phenyläthenyl)-2,2-dimethylcyclopropyl-, 4-Chlor-
10 α -(1-methyläthyl)-phenylmethyl- oder 2,2-Dichlor-1-(4-äthoxy-
phenyl)-cyclopropylgruppe bedeutet, sind in folgenden Druck-
schriften 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-di-
methylcyclopropan-carbonsäure und 3-(3-Chlor-2,3,3-trifluor-
methyl-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure sind in
der US-PS 4 238 505 beschrieben. 3-(1,2-Dibrom-2,2-dichloräthyl)-
20 2,2-dimethylcyclopropan-carboxylate sind in der US-PS 4 179 575
beschrieben, während die US-PS 4 226 802 2-(2-Chlor-4-trifluor-
methylphenylamino)-3-methylbutanoate beschreibt. Auf diese Druck-
schriften wird hier Bezug genommen.
- 25 Die reinen cis- oder trans-Cyclopropan-carboxylate werden entwe-
der durch Umsetzung reiner cis- oder reiner trans-Cyclopropan-
carbonsäurederivate mit entsprechenden 1,1'-Biphenyl-3-yl-
methyl-Verbindungen oder durch Auftrennen von cis,trans-Ge-
mischen unter Anwendung chromatographischer Verfahren herge-
30 stellt. 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.
- 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



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 unab-
hängige 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-Substi-
tuenten aus der Gruppe Fluor- oder Chloratome und Methyl-
25 gruppen bedeutet und,
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 Fluor-
atomen;

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 un-
abhängige 2'- und 4'-Substituenten aus der Gruppe Fluor-,

L

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
10 aus der Gruppe Chloratom und Methylgruppe mit 0 bis 3 Fluoratomen bedeutet.

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.

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/7-3-ylmethyl- und 2,4-Dimethyl-/1,1'-biphenyl/7-3-ylmethyl-Verbindungen.

35

Die /1,1'-Biphenyl/7-3-ylmethyl-Zwischenprodukte lassen sich nach einem oder mehreren der nachstehend beschriebenen Verfahren

- 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-
methylbromid in den entsprechenden Alkohol umgewandelt werden,
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 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 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
 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, 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 vermindertem Druck eingedampft. 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 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 Filtrat wird unter vermindertem 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 vermindertem 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 vermindertem Druck abgedampft und der Rückstand zwi-
schen Wasser und Diäthyläther ausgeschüttelt. Die Ätherphase
wird mit 2 Portionen 2-prozentiger wässriger Salzsäure, 2 Por-

1 tionen Wasser, 2 Portionen 10-prozentiger Natriumcarbonat-
 lösung, 2 Portionen Wasser und 1 Portion wässriger gesättigter
 Natriumchloridlösung in der angegebenen Reihenfolge gewaschen.
 Die gewaschene Ätherlösung wird über Magnesiumsulfat getrocknet.
 5 Der nach dem Abdampfen des Äthers unter vermindertem Druck
 erhaltene ölige Rückstand wird säulenchromatographisch an Kie-
 selgel 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
 10 (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-toluolsulfo-
 15 nat-Verbindungen verwendet werden. Im allgemeinen werden 3-
 Chlormethylverbindungen durch Chlorierung der 3-Methylverbin-
 dung mit N-Chlorsuccinimid, mit Thionylchlorid oder Chlor
 unter Bestrahlung oder mit Sulfonylchlorid und einem Peroxid,
 wie Benzoylperoxid, oder durch Behandlung des entsprechenden
 20 1,1'-Biphenyl-3-methanols mit Thionylchlorid hergestellt.
 Das entsprechende 3-Methylmethansulfonat oder 3-Methyl-p-toluol-
 sulfonat wird durch Behandlung des 3-Methanols mit Methansul-
 fonylchlorid bzw. p-Toluolsulfonylchlorid hergestellt.

25 Methode B

3-Brommethyl-1,1'-biphenyl-Verbindungen, insbesondere solche
 mit B-Substituenten, werden im allgemeinen durch eine Erweite-
 rung der Knoevenagel-Kondensation von Äthylacetoacetat mit
 substituierten Benzaldehyden hergestellt. Die erhaltenen α - β -
 30 ungesättigten Methylketone werden mit Natriumborhydrid zum
 Alkohol reduziert, der mit Schwefel oder Palladium-auf-Aktiv-
 kohle gleichzeitig dehydratisiert und dehydriert wird, wonach
 sich eine Behandlung mit N-Bromsuccinimid anschliesst.

35 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 vermindertem Druck abgedampft. Man erhält Äthyl- α ,
 α -diacetyl- β -(2-fluorphenyl)-glutarat.

Das Äthyl- α , α -diacetyl- β -(2-fluorphenyl)-glutarat wird unter
10 vermindertem Druck auf 160 bis 180°C/ 10 bis 15 Torr 1 Stunde
erwärmt, 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 vermindertem
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 Äthanols
unter vermindertem Druck erhaltene Rückstand wird mit Diäthyl-
äther extrahiert. Der Ätherextrakt wird über Natriumsulfat
getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird unter vermindertem
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 vermindertem 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

10 Stunden auf 180 bis 230°C erwärmt. Sodann wird das Reaktionsgemisch etwa 60 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen und anschliessend unter vermindertem Druck destilliert. Man erhält 2'-Fluor-3-methyl-1,1'-biphenyl7.

- 15 Ein Gemisch aus 1,1 g (0,006 Mol) 2'-Fluor-3-methyl-1,1'-biphenyl7 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'-biphenyl7 entstehen. Das NMR-Spektrum des Produkts stimmt mit dem Spektrum, das für
- 20 die genannte Verbindung zu erwarten ist, überein.

Zusätzlich zu den 1,1'-Biphenyl7-3-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'-biphenyl7.

Methode C

- 30 Eine andere Möglichkeit zur Herstellung von am B-Ring substituierten 3-Brommethyl-1,1'-biphenyl7-Verbindungen besteht in der Umsetzung eines entsprechend substituierten Phenylmagnesiumbromids mit 3-Methylcyclohexanon unter anschliessender
- 35 Dehydratisierung und Dehydrierung mit Schwefel oder Palladiumauf-Kohlenstoff, wodurch man ein substituiertes 3-Methyl-1,1'-biphenyl7 erhält, das sodann mit N-Bromsuccinimid behandelt wird.

1 Beispielsweise werden 6,4 g (0,26 Mol) Magnesiumspäne mit ei-
 5 ner Flamme getrocknet. Nach dem Abkühlen des die Späne ent-
 haltenden Glasbehälters werden 50 g (0,26 Mol) 3-Bromchlor-
 benzol in 50 ml Diäthyläther zugesetzt. Nach beginnender Re-
 10 aktion werden weitere 200 ml Diäthyläther zugesetzt. Das Reak-
 tionsgemisch 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 Diäthyläther versetzt. Nach beendeter Umsetzung wird
 15 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 Di-
 äthyläther extrahiert. Der vereinigte Extrakt wird 2 mal mit
 je 100 ml einer wässrigen gesättigten Natriumchloridlösung
 20 gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, über Natrium-
 sulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird unter ver-
 mindertem 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
 25 g 1-(3-Chlorphenyl)-3-methylcyclohexan-1-ol.

Ein Gemisch aus 25,0 g (0,11 Mol) 1-(3-Chlorphenyl)-3-methyl-
 cyclohexan-1-ol und 7,1 g (0,22 Mol) Schwefel wird 4 1/2
 25 Stunden auf 250°C erwärmt. Sodann wird das Reaktionsgemisch
 etwa 60 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen und an-
 schliessend unter vermindertem 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 vermindertem
 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.

7,0 g (0,035 Mol) 3'-Chlor-3-methyl-1,1'-biphenyl und 6,4 g
 35 (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'-biphenyl7)-3-methanol wird
folgendermassen hergestellt: 2,3 g (0,009 Mol) Methyl-3-jod-
benzoat und 2,0 g (0,009 Mol) 2,3,4,5,6-Pentafluorphenyl-kupfer
werden unter Argon zu 50 ml Toluol gegeben. Das Reaktions-
gemisch wird 2 Stunden unter Rückfluss erwärmt und sodann auf
10 Raumtemperatur gekühlt. Anschliessend wird das Gemisch filtriert.
Der nach dem Eindampfen des Filtrats unter vermindertem Druck
erhaltene Feststoff wird aus Methanol umkristallisiert. Man
erhält 2,6 g Methyl-(2',3',4',5',6'-pentafluor-1,1'-biphenyl7)-
3-carboxylat vom F. 104 bis 106°C.

15 Eine Suspension von 0,5 g Lithiumaluminiumhydrid in 50 ml wasser-
freiem Tetrahydrofuran, gekühlt auf -78°C, wird unter Rühren
tropfenweise mit 2,6 g (0,009 Mol) Methyl-(2',3',4',5',6'-
pentafluor-1,1'-biphenyl7)-3-carboxylat in 50 ml wasser-
20 freiem Tetrahydrofuran versetzt. Nach beendeter Zugabe wird
das Reaktionsgemisch unter Erwärmen auf Raumtemperatur gerührt.
Sodann wird tropfenweise eine Lösung von 10 Prozent Wasser in
Tetrahydrofuran zugegeben, um das überschüssige Lithiumalu-
miniumhydrid zu zersetzen. Anschliessend werden weitere 50 ml
25 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
30 wird filtriert. Nach dem Eindampfen des Filtrats unter ver-
mindertem Druck erhält man 3,0 g (2',3',4',5',6'-Pentafluor-
1,1'-biphenyl7)-3-methanol in Form eines Öls, das beim Stehen-
lassen erstarrt. Das IR-Spektrum stimmt mit der angenommenen
Struktur überein.

35

Methode E

3-Brommethyl-3'-methyl-1,1'-biphenyl7 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 Benzoyl-
peroxid 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 Rüh-
ren tropfenweise mit 26,9 g (0,11 Mol) 4,5-Dihydro-4,4-di-
methyl-2-(3-bromphenyl)-oxazol in 50 ml wasserfreiem Tetra-
15 hydrofuran versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktions-
gemisch 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 Rühren
zu einer Lösung von 18,1 g (0,11 Mol) 2-Bromtoluol 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 rührt das Reaktionsgemisch 16 Stunden. Anschliessend
25 wird das Reaktionsgemisch etwa 24 Stunden unter Rückfluss er-
wärmt. Sodann wird das Gemisch abgekühlt und in 500 ml Wasser
gegossen. Die erhaltene Emulsion wird durch Eingliessen geringer
Mengen des Gemisches in 1000 ml-Portionen Wasser gebrochen.
Jede Portion wird 2 mal mit je 200 ml Toluol extrahiert. Die
30 vereinigten Toluolextrakte werden unter vermindertem Druck
eingedampft. Man erhält 25 g eines öligen Rückstands. Die ver-
einigten wässrigen Phasen werden in 3 Teile geteilt. Jeder
Teil wird mit 10 ml 6 n Salzsäure versetzt und mit Toluol ex-
trahiert. Die vereinigten Extrakte werden unter vermindertem
35 Druck eingedampft. Man erhält weitere 8,8 g eines öligen Rück-
stands. Die Rückstände werden vereinigt. Verunreinigungen wer-
den durch Destillation unter Verwendung eines Kugelrohr-Destil-

1 lationssystem 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 Schwe-
felsäure in 250 ml Äthanol wird 16 Stunden unter Rückfluss er-
wärmt. 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 vermindertem Druck erhaltene Rückstand wird in 150 ml
Methylenchlorid aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird
unter vermindertem 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
erwärmt 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 vermindertem Druck eingedampft. Man erhält 3,1 g
(2'-Methyl-1,1'-biphenyl7)-3-methanol in Form eines öligen
Rückstands. Das IR-Spektrum des Produkts stimmt mit der ange-
35 nommenen Struktur überein.

1

5

10

20

25

30

35

- 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-methylanilin-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) Natriumnitrit in Wasser versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 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 werden 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 Chloroform extrahiert. Der Chloroformextrakt wird mit einer wässrigen
20 gesättigten Natriumhydrogensulfitlösung und sodann mit Wasser gewaschen. Die Chloroformphase wird getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingedampft. Man erhält 15,2 g 3-Jod-2-methylbenzylalkohol als dunklen Feststoff.

25 In einen Photoreaktor werden 5,0 g (0,02 Mol) 3-Jod-2-methylbenzylalkohol 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 Scheidetrichter gebracht. Der Photoreaktor wird mit jeweils etwa 20 ml Wasser, Chloroform und Aceton gewaschen. Die Waschflüssigkeiten werden in den Scheidetrichter gegeben. Die organische
35 Phase wird mit wässriger 0,5 m Natriumthiosulfatlösung und sodann mit einer wässrigen gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wird getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck zu einem öligen

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-
5 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-Dimethylbenzoesäure 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-nitrobenzoe-
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-nitrobenzoesäure 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 vermindertem 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 4 n
Salzsäure versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und
mit 100 ml wässriger 2 n Salzsäure gewaschen, über wasserfreiem
15 Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel
wird aus dem Filtrat unter vermindertem 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 vermindertem Druck eingedampft. Man erhält 3-(Amino-2,6-
dimethylphenyl)-methylacetat in Form eines Öls.

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-
30 geben. Die erhaltene Lösung wird unter vermindertem 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 28,8g
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
- 5 2,4-Dimethyl-1,1'-biphenyl-7-3-methylacetat in Form eines Feststoffs.
- 10

- 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
- 15 und 25 ml Methanol wird 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhaltene Rückstand wird mit etwa 60 ml gesättigter wässriger Natriumchloridlösung und mit 30 ml Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt. Die wässrige
- 20 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 vermindertem Druck erhält man ein Öl. Dieses Öl wird säulenchromatographisch an Kieselgel unter Elution mit
- 25 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

$C_{15}H_{15}O$:	C	H
ber.:	84,87	7,59
gef.:	84,25	7,62

Beispiel 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 Rühren unter trockenem Stickstoff auf die Rückflusstemperatur erwärmt. 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 versetzt. Sodann wird das Reaktionsgemisch 1 1/2 Stunden unter Rückfluss erwärmt, auf Raumtemperatur gekühlt und mit Diäthyläther verdünnt. Die Ätherlösung wird nacheinander mit jeweils 20 ml Wasser, 2-prozentiger wässriger Salzsäure, Wasser, 2-
 10 prozentiger wässriger Salzsäure, 5-prozentiger wässriger Natriumcarbonatlösung, Wasser, 5-prozentiger wässriger Natriumcarbonatlösung, Wasser und gesättigter wässriger Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Lösung wird über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach dem Ab-
 15 dampfen des Lösungsmittels unter vermindertem 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-yl)-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 folgendermassen 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 Zugabe wird das Gemisch 2 3/4 Stunden unter Rückfluss erwärmt. Sodann wird 1 Liter n-Heptan zugesetzt. Hierauf wird Lösungsmittel aus dem Reaktionskolben abdestilliert, bis eine Kopf-
 35 temperatur von 101°C erreicht ist. Der Kolbenrückstand wird abgekühlt und der Säulenchromatographie an Kieselgel unterworfen, wobei zunächst mit n-Heptan und dann mit Toluol eluiert

1 wird. Man erhält 2,3,4,6-Tetrafluor-1,1'-biphenyl7 vom F. 89 bis 90°C.

Eine Lösung von 23,0 g (0,102 Mol) 2,3,4,6-Tetrafluor-1,1'-
5 biphenyl7 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
10 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
15 wässrige Phase wird abgetrennt und 3 mal mit je 300 ml Diäthyläther extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck eingedampft. Der erhaltene feste Rückstand wird aus Toluol/n-Heptan (1:1) umkristallisiert. Man erhält 2,4,5,6-
20 Tetrafluor-1,1'-biphenyl7-3-carbonsäure vom F. 189 bis 190,5°C.

21,6 g (0,08 Mol) 2,4,5,6-Tetrafluor-1,1'-biphenyl7-3-carbonsäure werden unter Rühren unter trockenem Argon in 150 ml Tetrahydrofuran gelöst. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb
25 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
30 gerührt. Sodann wird das Gemisch über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird unter vermindertem 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 Natriumhydroxid-
35 lösung 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-3-methanol in Form eines Öls.

$C_{13}H_8F_4O$:	C	H
ber.:	60,94	3,15
5 gef.:	60,73	3,13

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

10 Methode J

2-Äthyl-1,1'-biphenyl-3-methanol wird folgendermassen hergestellt:

Innerhalb von 45 Minuten werden 141,6 g (1,0 Mol) 3-Chlor-2-
 15 methylanilin 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 Reaktions-
 20 gemisch gegeben. Der Grossteil des Lösungsmittels wird unter vermindertem 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
 25 250 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)
 30 destilliert. Man erhält 23,5 g 3-Chlor-2-methyl-1,1'-biphenyl in Form eines Öls.

Eine Lösung von 13,5 g (0,067 Mol) 3-Chlor-2-methyl-1,1'-biphenyl und 11,8 g (0,067 Mol) N-Bromsuccinimid in 125 ml
 35 Tetrachlorkohlenstoff wird 6 1/2 Stunden mit einer 250 W-Bebrütungsampe 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) Hexamethylenetetramin
in 200 ml Chloroform wird 22 1/2 Stunden unter Rückfluss er-
15 wärmt. Sodann wird das Reaktionsgemisch abgekühlt. Der nach
dem Abdampfen des Lösungsmittels unter vermindertem 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 vermindertem 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 Rühren zu einem eiskalten Gemisch von 7,3 g
35 (0,0203 Mol) (Methyl)-triphenylphosphoniumbromid in 30 ml
Tetrahydrofuran gegeben. Das Gemisch wird auf Raumtemperatur
erwärmt, 2 Stunden gerührt und mit 4,4 g (0,0203 Mol) 3-Chlor-

- 1 1,1'-biphenyl-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-1,1'-biphenyl.
- 10 Durch Hydrierung von 2,3 g (0,0107 Mol) 3-Chlor-2-äthenyl-
1,1'-biphenyl in 100 ml Methanol und 0,1 g 5 % Palladium-
auf-Aktivkohle erhält man 2,3 g 3-Chlor-2-äthyl-1,1'-biphe-
nyl.
- 15 Unter trockenem Stickstoff wird ein Gemisch aus 2,3 g (0,0106
Mol) 3-Chlor-2-äthyl-1,1'-biphenyl, 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-1,1'-biphenyl-3-carbo-
nitril. Ein Gemisch aus 2,2 g (0,0106 Mol) Äthyl-1,1'-bi-
phenyl-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 vermindertem 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-1,1'-biphenyl-3-carboxamid.

Eine Lösung von 2,1 g (0,0093 Mol) 2-Äthyl-1,1'-biphenyl-

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
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-1,1'-bi-
phenyl7-3-carbonsäure.

10 Eine Lösung von 2,1 g (0,0093 Mol) 2-Äthyl-1,1'-biphenyl7-
3-carbonsäure in 50 ml Tetrahydrofuran wird tropfenweise un-
ter Rühren 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 Methylenchlorid
gelöst. Die Lösung wird mit 1 n wässriger Natriumhydroxid-
lösung gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet
20 und filtriert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck ein-
gedampft. Man erhält 2,1 g 2-Äthyl-1,1'-biphenyl7-3-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-1,1'-biphenyl7-3-methanol wird folgendermassen her-
gestellt:

30 Eine Lösung von 18,1 g (0,1 Mol) 3-Methyl-2-nitrobenzoesäure
in 150 ml konzentrierter Schwefelsäure wird unter Rühren 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 ver-
- 10 dünnt. 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 Aufschlämmung erhaltene Filterkuchen wird mit Toluol gespült. Das Filtrat
- 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 vermindertem Druck erhaltene Öl wird säulenchroma-
tographisch 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'-
15 biphenyl in 8 ml Tetrachlorkohlenstoff wird mit einer 250
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 Rühren bestrahlt, sodann abge-
kühlt und filtriert. Der Filterkuchen wird mit Tetrachlor-
kohlenstoff gespült. Die vereinigten Filtrate werden mit einer
wässrigen gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen. Die or-
25 ganische Phase wird über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrock-
net und filtriert. Das Filtrat wird unter vermindertem 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:

- 35 Eine Lösung von 7,5 g (0,041 Mol) 3-Methyl-1,1'-biphenyl-
2-amin, das gemäss Methode K hergestellt worden ist, in 20 ml
Tetrahydrofuran wird unter Rühren 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-
misch wird gerührt und auf 60°C erwärmt, bis sich der Fest-
10 stoff löst und die Blasenentwicklung abklingt. Sodann wird
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 vermindertem Druck
eingedampft. Man erhält eine zweite Ölportion, die säulenchro-
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 Rühren mit
einer 250 W-Bebrütungslampe bestrahlt und erwärmt. Das Reak-
tionsgemisch wird mit 0,2 g Benuoylperoxid 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
5 in 60 ml Wasser zugesetzt. Das Gemisch wird durch eine Glas-
fritte 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 Trok-
keneis/Aceton-Bad gekühlten Mantel versehen ist. Innerhalb von
10 5 Minuten wird diese Lösung unter Rühren zu einem Gemisch von
77,8 g (0,51 Mol) Kupfer(I)-bromid in 165 ml Bromwasserstoff-
säure (48-prozentige Lösung) gegeben. Nach beendeter Zugabe
wird das Gemisch etwa 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt,
2 Stunden unter Rückfluss erwärmt und sodann der Dampfdestilla-
15 tion unterworfen. Das Destillat wird mit Methylenchlorid ex-
trahiert. Der Extrakt wird mit 2 n wässriger Natriumhydroxid-
lösung und anschliessend mit mehreren Portionen an gesättigter
wässriger Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Pha-
se wird durch ein Phasentrennungs-Filterpapier gegeben. Nach
20 Eindampfen unter vermindertem 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-nitro-
benzol in 200 ml Tetrachlorkohlenstoff wird unter Rühren mit
25 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 ge-
sättigter wässriger Natriumchloridlösung gewaschen. Die or-
30 ganische Phase wird durch ein Phasentrennungs-Filterpapier
gegeben. Das Filtrat wird unter vermindertem 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-
35 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/cm² erhält man 9,1 g (3-Amino-2-bromphenyl)-methylacetat in Form eines gelben Öls.

- Eine Lösung von 8,5 g (0,035 Mol) (3-Amino-2-bromphenyl)-methylacetat in 31,1 ml Benzol wird unter Rühren 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 vermindertem Druck aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wird mit 100 ml n-Heptan versetzt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels durch Destillation unter vermindertem Druck erhält man 10,2 g (2-Brom-1,1'-biphenyl7)-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'-biphenyl7 -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 vermindertem 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'-biphenyl7-3-methanol
in Form eines Öls.

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

15

20

25

30

35

L

Tabelle I

Beispiel	Bezeichnung des Esters
I	(4-Fluor- $\text{—}\overline{1},1'$ -biphenyl $\overline{7}$ -3-yl)-methyl-cis,trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat
II	(6-Fluor- $\text{—}\overline{1},1'$ -biphenyl $\overline{7}$ -3-yl)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat
III	(6-Fluor- $\text{—}\overline{1},1'$ -biphenyl $\overline{7}$ -3-yl)-methyl-trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat
IV	(4-Chlor- $\text{—}\overline{1},1'$ -biphenyl $\overline{7}$ -3-yl)-methyl-cis,trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat
V	(6-Chlor- $\text{—}\overline{1},1'$ -biphenyl $\overline{7}$ -3-yl)-methyl-cis,trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat
VI	(6-Chlor- $\text{—}\overline{1},1'$ -biphenyl $\overline{7}$ -3-yl)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat
VII	(6-Chlor- $\text{—}\overline{1},1'$ -biphenyl $\overline{7}$ -3-yl)-methyl-trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat
VIII	(4-Brom- $\text{—}\overline{1},1'$ -biphenyl $\overline{7}$ -3-yl)-methyl-cis,trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat
IX	(4-Brom- $\text{—}\overline{1},1'$ -biphenyl $\overline{7}$ -3-yl)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat
X	(4-Brom- $\text{—}\overline{1},1'$ -biphenyl $\overline{7}$ -3-yl)-methyl-trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat
XI	(2,4-Dichlor- $\text{—}\overline{1},1'$ -biphenyl $\overline{7}$ -3-yl)-methyl-cis,trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat
XII	(2,4-Dichlor- $\text{—}\overline{1},1'$ -biphenyl $\overline{7}$ -3-yl)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat

1	<u>Beispiel</u>	<u>Bezeichnung des Esters</u>
	XIII	(2,4-Dichlor- $\text{—}\overline{1,1'$ -biphenyl $\overline{7-3-yl}$)-methyl-trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat
5	XIV	(2,4-Difluor- $\text{—}\overline{1,1'$ -biphenyl $\overline{7-3-yl}$)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat
	XV	(3'-Methyl- $\text{—}\overline{1,1'$ -biphenyl $\overline{7-3-yl}$)-methyl-cis,trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat
10	XVI	(2',3',4',5',6'-Pentafluor- $\text{—}\overline{1,1'$ -biphenyl $\overline{7-3-yl}$)-methyl-cis,trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat
	XVII	(2',3',4',5',6'-Pentafluor- $\text{—}\overline{1,1'$ -biphenyl $\overline{7-3-yl}$)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethyl-cyclopropan-carboxylat
15	XVIII	(2',3',4',5',6'-Pentafluor- $\text{—}\overline{1,1'$ -biphenyl $\overline{7-3-yl}$)-methyl-trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethyl-cyclopropan-carboxylat
20	XIX	(2'-Methyl- $\text{—}\overline{1,1'$ -biphenyl $\overline{7-3-yl}$)-methyl-cis,trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat
	XX	(3'-Chlor- $\text{—}\overline{1,1'$ -biphenyl $\overline{7-3-yl}$)-methyl-cis,trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat
25	XXI	(3'-Chlor- $\text{—}\overline{1,1'$ -biphenyl $\overline{7-3-yl}$)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat
	XXII	(3'-Chlor- $\text{—}\overline{1,1'$ -biphenyl $\overline{7-3-yl}$)-methyl-trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat
30	XXIII	(2'-Fluor- $\text{—}\overline{1,1'$ -biphenyl $\overline{7-3-yl}$)-methyl-cis,trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat
35	XXIV	(3'-Fluor- $\text{—}\overline{1,1'$ -biphenyl $\overline{7-3-yl}$)-methyl-cis,trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat

1	<u>Beispiel</u>	<u>Bezeichnung des Esters</u>
	XXV	(3'-Fluor- $\underline{\text{1,1'}}$ -biphenyl $\underline{\text{7-3-yl}}$)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
5	XXVI	(3'-Fluor- $\underline{\text{1,1'}}$ -biphenyl $\underline{\text{7-3-yl}}$)-methyl-trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
	XXVII	(4'-Fluor- $\underline{\text{1,1'}}$ -biphenyl $\underline{\text{7-3-yl}}$)-methyl-cis,trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
10	XXVIII	(4'-Fluor- $\underline{\text{1,1'}}$ -biphenyl $\underline{\text{7-3-yl}}$)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
	XXIX	(4'-Fluor- $\underline{\text{1,1'}}$ -biphenyl $\underline{\text{7-3-yl}}$)-methyl-trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
15	XXX	(2'-Chlor- $\underline{\text{1,1'}}$ -biphenyl $\underline{\text{7-3-yl}}$)-methyl-cis,trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
	XXXI	(2'-Chlor- $\underline{\text{1,1'}}$ -biphenyl $\underline{\text{7-3-yl}}$)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
	XXXII	(2'-Chlor- $\underline{\text{1,1'}}$ -biphenyl $\underline{\text{7-3-yl}}$)-methyl-trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
25	XXXIII	(3'-Trifluormethyl- $\underline{\text{1,1'}}$ -biphenyl $\underline{\text{7-3-yl}}$)-methyl-cis,trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
	XXXIV	(2'-Methoxy- $\underline{\text{1,1'}}$ -biphenyl $\underline{\text{7-3-yl}}$)-methyl-cis,trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
30	XXXV	(2'-Methoxy- $\underline{\text{1,1'}}$ -biphenyl $\underline{\text{7-3-yl}}$)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
35		

	<u>Beispiel</u>	<u>Bezeichnung des Esters</u>
1	XXXVI	(2',4'-Dichlor- $\text{--}\overline{1,1'}$ -biphenyl $\overline{7-3}$ -yl)-methyl-cis,trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
5	XXXVII	(2-Methyl- $\text{--}\overline{1,1'}$ -biphenyl $\overline{7-3}$ -yl)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
	XXXVIII	(2,4-Dimethyl- $\text{--}\overline{1,1'}$ -biphenyl $\overline{7-3}$ -yl)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
10	XXXIX	(2,4-Dimethyl- $\text{--}\overline{1,1'}$ -biphenyl $\overline{7-3}$ -yl)-methyl-trans-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
15	XL	(2,4,5,6-Tetrafluor- $\text{--}\overline{1,1'}$ -biphenyl $\overline{7-3}$ -yl)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
	XLI	(2,4,5,6-Tetrafluor- $\text{--}\overline{1,1'}$ -biphenyl $\overline{7-3}$ -yl)-methyl-trans-3-(2,2-dibromäthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
20	XLII	(2-Äthyl- $\text{--}\overline{1,1'}$ -biphenyl $\overline{7-3}$ -yl)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
	XLIII	(2-Chlor- $\text{--}\overline{1,1'}$ -biphenyl $\overline{7-3}$ -yl)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
25	XLIV	(2-Fluor- $\text{--}\overline{1,1'}$ -biphenyl $\overline{7-3}$ -yl)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
30	XLV	(2-Brom- $\text{--}\overline{1,1'}$ -biphenyl $\overline{7-3}$ -yl)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
	XLVI	($\text{--}\overline{1,1'}$ -Biphenyl $\overline{7-3}$ -yl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropancarboxylat
	XLVII	(2-Methyl- $\text{--}\overline{1,1'}$ -biphenyl $\overline{7-3}$ -yl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropancarboxylat
35	XLVIII	(2,4-Dimethyl- $\text{--}\overline{1,1'}$ -biphenyl $\overline{7-3}$ -yl)-methyl-2,2,3,3,-tetramethylcyclopropancarboxylat

1	<u>Beispiel</u>	<u>Bezeichnung des Esters</u>
	XLIX	(2,4,5,6-Tetrafluor- $\text{--}\text{1,1'}$ -biphenyl $\text{--}7\text{-yl}$)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropancarboxylat
	L	(2-Methyl- $\text{--}\text{1,1'}$ -biphenyl $\text{--}7\text{-yl}$)-methyl-2,2-
5		dichlor-3,3-dimethylcyclopropancarboxylat
	LI	(2,4-Dimethyl- $\text{--}\text{1,1'}$ -biphenyl $\text{--}7\text{-yl}$)-methyl-2,2-
		dichlor-3,3-dimethylcyclopropancarboxylat
	LII	($\text{--}\text{1,1'}$ -Biphenyl $\text{--}7\text{-yl}$)-methyl-1R,trans-3-(cyclopentylidenmethyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
10	LIII	(2-Methyl- $\text{--}\text{1,1'}$ -biphenyl $\text{--}7\text{-yl}$)-methyl-1R,trans-3-(cyclopentylidenmethyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
	LIV	(2,4-Dimethyl- $\text{--}\text{1,1'}$ -biphenyl $\text{--}7\text{-yl}$)-methyl-1R,trans-3-(cyclopentylidenmethyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
15		
	LV	(2,4,5,6-Tetrafluor- $\text{--}\text{1,1'}$ -biphenyl $\text{--}7\text{-yl}$)-methyl-1R,trans-3-(cyclopentylidenmethyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
	LVI	($\text{--}\text{1,1'}$ -Biphenyl $\text{--}7\text{-yl}$)-methyl-cis,trans-3-(2-methyl-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
20		
	LVII	(2,4-Dimethyl- $\text{--}\text{1,1'}$ -biphenyl $\text{--}7\text{-yl}$)-methyl-cis,trans-3-(2-methyl-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
25	LVIII	($\text{--}\text{1,1'}$ -Biphenyl $\text{--}7\text{-yl}$)-methyl-cis,trans-3-(2-chlor-2-phenyläthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
	LIX	($\text{--}\text{1,1'}$ -Biphenyl $\text{--}7\text{-yl}$)-methyl-4-chlor- α -(1-methyläthyl)-benzolacetat
30	LX	(2-Methyl- $\text{--}\text{1,1'}$ -biphenyl $\text{--}7\text{-yl}$)-methyl-4-chlor- α -(1-methyläthyl)-benzolacetat
	LXI	(2,4-Dimethyl- $\text{--}\text{1,1'}$ -biphenyl $\text{--}7\text{-yl}$)-methyl-4-chlor- α -(1-methyläthyl)-benzolacetat
35	LXII	(2,4,5,6-Tetrafluor- $\text{--}\text{1,1'}$ -biphenyl $\text{--}7\text{-yl}$)-methyl-4-chlor- α -(1-methyläthyl)-benzolacetat

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

1	<u>Beispiel</u>	<u>Bezeichnung des Esters</u>
	LXXV	(2,6-Difluor- — — 1,1'-biphenyl — 7-3-yl)-methyl-2,2-dichlor-1-(4-äthoxyphenyl)-cyclopropancarboxylat
5	LXXVI	(2,6-Difluor- — — 1,1'-biphenyl — 7-3-yl)-methyl-1R-cis-3-(2,2-dibromäthenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat
	LXXVII	(2,4,6-Trifluor- — — 1,1'-biphenyl — 7-3-yl)-methyl-1R-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclo-propancarboxylat
10	LXXVIII	(2,4,6-Trifluor- — — 1,1'-biphenyl — 7-3-yl)-methyl-1R-cis-3-(2,2-dibromäthenyl)-2,2-dimethylcyclo-propancarboxylat
	LXXIX	(2,6-Difluor- — — 1,1'-biphenyl — 7-3-yl)-methyl-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopropancar-boxylat
15	LXXX	(2,6-Difluor- — — 1,1'-biphenyl — 7-3-yl)-methyl-1R-cis-3-(2,2-dichloräthenyl)-2,2-dimethylcyclopro-pancarboxylat
	LXXXI	(2,6-Difluor- — — 1,1'-biphenyl — 7-3-yl)-methyl-cis-3-(2-methyl-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat
20	LXXXII	(2,6-Difluor- — — 1,1'-biphenyl — 7-3-yl)-methyl-1R-trans-3-(cyclopentylidenmethyl)-2,2-dimethylcyclo-propancarboxylat
25	LXXXIII	(2,4,6-Trifluor- — — 1,1'-biphenyl — 7-3-yl)-methyl-1R-trans-3-(cyclopentylidenmethyl)-2,2-dimethyl-cyclopropancarboxylat
	LXXXIV	(2,4,6-Trifluor- — — 1,1'-biphenyl — 7-3-yl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropancarboxylat
30	LXXXV	2,6-Difluor- — — 1,1'-biphenyl — 7-3-yl)-methyl-4-chlor- α -(1-methyläthyl)-benzolacetat
	LXXXVI	(2,4,5,6-Tetrafluor- — — 1,1'-biphenyl — 7-3-yl)-me-thyl-cis-3-(2-methyl-1-propenyl)-2,2-dimethyl-cyclopropancarboxylat
35	LXXXVII	(2,4,6-Trifluor- — — 1,1'-biphenyl — 7-3-yl)-methyl-cis-3-(2-methyl-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclo-propancarboxylat

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

^a Diastereoisomere werden als Isomere I und II bezeichnet.

Tabelle II

5	Bei- spiel	Methode zur Her- stellg.	Alkohol- oder Bromid- Zwischenprodukt	NMR-Spektrum, nur 3- Ylmethyl-Protonen, alle (s,3H)	Kenndaten des Esters					
					%cis	% trans	Elementaranalyse			
							ber.:		gef.:	
							C	H	C	H
	I	A		4,60	32	68	64,13	4,87	64,23	4,87
	II	A		4,60	100		64,13	4,87	64,37	5,02
	III	A				100	64,13	4,87	64,14	4,99
10	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
15	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				
20	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
25	XIX	F			33	67	67,86	5,71	67,64	5,72
	XX	C		4,47	50	50	61,56	4,67	60,70	4,56
	XXI	C			100		61,56	4,67	61,43	4,91
	XXII	C				100				
	XXIII	B		4,50	50	50	64,13	4,80	64,42	4,69
	XXIV	C		4,48	46	54	64,13	4,87	63,99	4,63
30	XXV	C			100					
	XXVI	C				100				

Tabelle II (Forts.)

Alkohol- oder Bromid- Zwischenprodukt			Kenndaten des Esters						
5	Bei- spiel	Methode zur Her- stellg.	NMR-Spektrum, nur 3- Ylmethyl-Protonen, alle (s,3H)	Elementaranalyse					
				%cis	% trans	ber.:		gef.:	
C	H	C	H						
	XXVII	C		27	73				
	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
	XLI	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

Tabelle II (Forts.)

		<u>Alkohol- oder Bromid- Zwischenprodukt</u>		<u>Kenndaten des Esters</u>					
5	Bei- spiel	Methode zur Her- stellg.	NMR-Spektrum, nur 3- Ylmethyl-Protonen, alle (s,3H)	%cis	% trans	<u>Elementaranalyse</u>			
						ber.:		gef.:	
						C	H	C	H
10	LVI	*				82,60	7,83	81,90	7,78
	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
	LXIV	I				58,49	3,53	58,68	3,67
	LXV	I		100		54,96	3,35	55,01	3,48
15	LXVI	I		100		57,10	3,70	57,40	3,91
	LXVII	I		100		58,76	3,99	58,46	4,05
	LXVIII	I		100		54,96	3,35	56,19	4,22
	LXIX	I		100		57,09	3,69	57,60	3,62
	LXX	I				62,78	4,42	69,20	4,49
	LXXI	I		100		50,43	3,62	51,31	3,89
	LXXII	I		100		58,76	3,99	58,04	4,28
	LXXIII	I		100		48,68	3,30	52,12	4,13

25

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

30

35

Tabelle II (Forts.)

Kenndaten des Esters (Forts.)

NMR-Spektrum

5		
10		
15	Bei- spiel	
	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)
	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)
20	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)
	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)
25	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)
30	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)
35	IX	

Tabelle II (Forts.)

Kenndaten des Esters (Forts.)

NMR-Spektrum

5	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)
10	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)
15	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)
20	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)
25	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)
30	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)
35	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)

Tabelle II (Forts.)

Kenndaten des Esters (Forts.)

NMR-Spektrum

5	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)
10	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)
15	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)
20	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)
25	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)
30	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		

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)
10	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)
15	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)
20	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)
25	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)
30	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)
35		

1

5 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	Bei- spiel	
	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)
	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)
10	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)
	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)
15	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)
	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)
20	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)
	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).
25	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).
	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).
30	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 akariziden Wirkstoffe der Erfindung zusammen mit Zusatzstoffen oder Verdünnungsmitteln verwendet. Im allgemeinen werden sie zu entsprechenden Präparaten verarbeitet, die für das gewünschte Anwendungs-
5 verfahren 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 pesitziden Wirkstoffe zusammen mit für landwirtschaftliche Zwecke
10 geeigneten oberflächenaktiven Mitteln und Trägern, die üblicherweise zur Erleichterung der Dispersion von Wirkstoffen verwendet werden, vermischt werden, wobei die bekannte Tatsache zu berücksichtigen ist, dass Formulierung und Art der Anwendung eines insektiziden oder akariziden Mittels die Aktivität des
15 Materials beeinflussen kann. Die erfindungsgemäss verwendeten Ester können beispielsweise als Spritzmittel (Sprühmittel), Stäubemittel oder Granulate auf den Bereich, auf dem eine Ungezieferbekämpfung vorgenommen werden soll, aufgebracht werden, wobei die Art der Anwendung je nach dem Verlauf des Befalls
20 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 vorliegen.
- 25 Granulate können poröse oder nicht-poröse Teilchen, wie Attapulgit-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 μ m 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 allgemeinen 1 bis 15 und vorzugsweise 3 bis 10 Prozent der insektizid wirkenden Verbindung.

1 Stäubemittel sind Gemische der Ester mit fein verteilten Fest-
stoffen wie Talcum, Attapulgit-Ton, Kieselgur, Pyrophyllit,
Kreide, Diatomeenerde, Calciumphosphat, Calcium- und Magnesium-
carbonat, Schwefel, Mehle und andere organische und anorganische
5 Feststoffe, die als Trägerstoffe für den insektiziden Wirkstoff
dienen. Diese fein verteilten Feststoffe haben eine durchschnitt-
liche Teilchengrösse von weniger als etwa 50 μ m. Ein typisches
Stäubemittel, das zur Bekämpfung von Insekten und Milben ge-
eignet 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 ent-
15 sprechenden 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 Disper-
gier-, Emulgier- und Netzmittel umfasst, enthalten. Die Konzen-
25 trate 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, Siliciumdio-
xid und andere stark absorbierende Mittel, die leicht durch an-
organische Verdünnungsmittel benetzt werden. Ein festes Konzen-
trat zur Bekämpfung von Insekten und Milben enthält beispiels-
weise jeweils 1,5 Teile Natriumlignosulfonat und Natriumlauryl-
35 sulfat als Netzmittel, 25 Teile (2'-Fluor-1,1'-biphenyl-3-

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

1 Zur Anwendung wird der insektizide oder akarizide 1,1'-Biphenyl7-3-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'-Biphenyl7-3-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'-Biphenyl7-3-ylmethyl-pyrethroidester etwa 74 bis 4000 g pro Hektar und vorzugsweise 150 bis 3000 g pro Hektar.

Vorzugsweise liegt der Gehalt der 1,1'-Biphenyl7-3-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'-Biphenyl7-3-ylmethyl-pyrethroidester von Tabelle I wird folgendermassen durch Aufbringen auf die Stelle, an der eine Bekämpfung erwünscht ist, bewertet:

30 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 gefleckten Feldbohne in die Testlösung eintaucht und die Blätter nach dem Trocknen mit entsprechenden nicht-ausgewachsenen Insekten infiziert. Die Aktivität gegen *Acyrtosiphon 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 fasciatus* /Dallas und gegen *Conotrachelus nenuphar* /Herbst wird bewertet, indem man die Testlösungen auf Glasteller oder Glasgefässe, 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 berechnet. 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 Insektenspezies 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 LD₅₀-Wert beträgt 25 ng/Insekt für *Spodoptera eridania* /Cram.
- 30 /1, '-Biphenyl-3-ylmethyl-pyrethroidester werden folgendermassen 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-Kunststofftöpfe, die Erdreich aus 3
- 35 Teilen Sand und 1 Teil Torfmull enthalten, verpflanzt. Anschliessend 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 Octylphenoxypolyäthoxyäthanol 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
- 20 des zu untersuchenden Insektizids jeweils in 1400 ml-Papierbecher gebracht. Es wird jeweils mit 10 Erbsenaphiden (*Acyrtosiphon pisum* [Harris] infiziert und sodann mit einem Kunststoffdeckel abgedeckt. Nach einer 2-tägigen Fütterungsdauer wird die Insektenmortalität festgestellt. 2 Blätter von je-
- 25 weils 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 varivestis* Muls. oder *Trichoplusia ni* [Hubner], infiziert und so-
- 30 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 Ergeb-
- 35 nisse dieser Versuche sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle III

Aktivität von /-1,1'-Biphenyl-3-ylmethyl-pyrethroidestern

5	<u>Verbindung von Beispiel</u>	<u>Konz. ppm</u>	<u>Prozentualer Anteil der getöteten Schädlg.</u>	
			<u>Epilachna varivestis Muls.</u>	<u>Spodoptera eridania / Cram.7</u>
	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

Tabelle III (Forts.)

Prozentualer Anteil der getöteten Schädlinge

5	Verbindung von Beispiel	Acyrtosiphon 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 ^a	94 ^a		
	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	^a 500 ppm				

Tabelle III (Forts.)

Prozentualer Anteil der getöteten Schädlinge						
5	Verbindung von Beispiel	Konz. ppm	Epilachna vari- vestis Muls.	Spodoptera eridania / Cram. /	Acyrtosiphon pisum / Harris /	Tetrany- cus urti- cae Koch
10	XXXVII	64	100	100	100	100
	XXXVIII	64	90	100	40	100
	XXXIX	64	100	100	100	
	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
	XLVI	64	100	100	95	75
15	XLVII	64	70	100	100	0
	XLVIII	64	45	55	5	
	XLIX	64	100	100	90	100
	L	64		100		0
	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
	LVI	312	63	100	72	
25	LVII	500		100	70	0
	LVIII	312	100	85	93	0
	LIX	312	50	100	25	
	LX	64		95	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
	LXXI	500		100	100	100
35	LXXIII	500		100	100	100
	LXXIV	64	100	100	100	0

Tabelle III (Forts.)

Prozentualer Anteil der getöteten Schädlinge

	Verbindung von Beispiel	Konz. ppm	Epilachna vari- vestis Muls.	Spodoptera eridania / Cram. /	Acyrtosiphon pisum / Harris /	Tetrany- cus urti- cae Koch
5	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

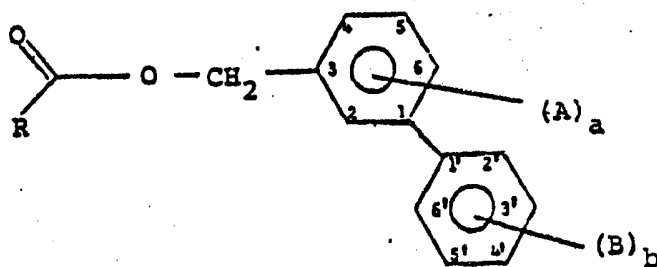
Tabelle IV

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

		Prozentualer Anteil der getöteten Schädlinge				
	Verbindung von Beispiel	Konz. ppm	Acyrtiosi- phon pisum /Harris/	Epilachna varivestis Muls.	Spodoptera eridania /Cram./	Trichoplu- sia ni /Hubner/
10	XL	146	100	0	0	
	XLI	146	95	0	0	
		2000		35		50
	LXX	500	100	50		94
15		146	100	0	0	
	LXXI	2000		35	0	
		1000	80	10		
	LXXII	2000		40	50	
		1000	35		50	
	LXXIII	2000		0	50	
20		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	
25	LXXVIII	146	100	100	0	
	LXXIX	2000		25	0	
		1000	0	15		
	LXXX	146	100	0	0	
30	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 $\underline{1,1'}$ -Biphenyl-3-ylmethyl-2,2-dimethylcyclopropanocarboxylat der allgemeinen Formel I



(I)

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, 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, 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 Fluoratomen; oder

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-Äthylgruppe 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-/(2-Chlor-2-phenyl)-äthenyl-2,2-
dimethylcyclopropyl, 1-(4-Chlorphenyl)-2-methylpropyl,
2,2-Dichlor-1-(4-äthoxyphenyl)-cyclopropyl und 2-(2-
20 Chlor-4-trifluormethylphenylamino)-3-methylpropyl aus-
gewählt ist, a einen Wert von 2 bis 4 hat und A ein
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-
25 propyl ausgewählt ist, a den Wert 3 oder 4 hat und A
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-dimethyl-
 cyclopropyl und 3-(2,2-Dibromäthenyl)-2,2-dimethyl-
 cyclopropyl 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 Fluor-
 atom oder einen 2'-Substituenten aus der Gruppe
 Chloratom und Methylrest mit 0 bis 3 Fluoratomen
 10 bedeutet,

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
 20 ist.

3. Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, dass unter
 einem niederen Alkylrest die Methyl- oder Äthylgruppe zu
 25 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-dimethyl-
 cyclopropyl, 3-Cyclopentylidenmethyl-2,2-dimethylcyclopro-
 30 pyl, 3-(2-Methyl-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropyl und
 3-(1,2-Dibrom-2,2-dichloräthyl)-2,2-dimethylcyclopropyl aus-
 gewählt ist und,

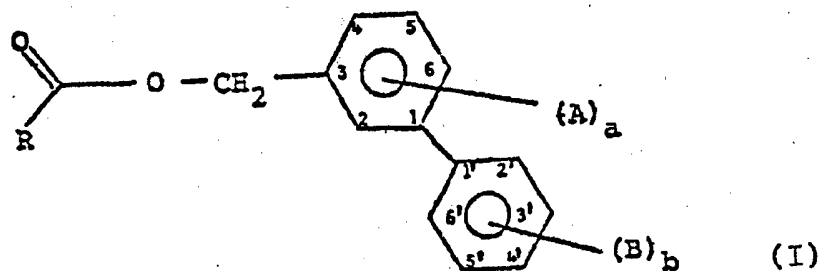
- 1 wenn a den Wert 1 hat,
A ein Fluor-, 2-Chlor- oder 2-Bromatom oder eine 2-Methyl- oder 2-Äthylgruppe bedeutet,
wenn a den Wert 2 hat,
5 A Fluoratome, 2- und 4-Chloratome oder 2- und 4-Methylgruppen bedeutet und
wenn a den Wert 3 oder 4 hat,
A Fluoratome bedeutet.
- 10 5. Mittel nach Punkt 4, gekennzeichnet 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'-biphenyl7-3-yl)-methyl-2,2,3,3-tetramethyl-
15 cyclopropancarboxylat.
7. Mittel nach Punkt 5, gekennzeichnet durch einen Gehalt
an (2-Methyl-/1,1'-biphenyl7-3-yl)-methyl-3-cyclopentyliden-
methyl-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat.
20
8. Mittel nach Punkt 5, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
(2-Methyl-/1,1'-biphenyl7-3-yl)-methyl-3-(2-methyl-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat.
- 25 9. Mittel nach Punkt 5, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
(2-Methyl-/1,1'-biphenyl7-3-yl)-methyl-3-(1,2-dibrom-2,2-dichloräthyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat.
- 30 10. Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
(2-Methyl-/1,1'-biphenyl7-3-yl)-methyl-2-(2-chlor-4-trifluormethylphenylamino)-3-methylbutanoat.
11. Mittel nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, dass a den
Wert 2 hat und A 2- und 4-Methylgruppen bedeutet.
35

- 1 12. Mittel nach Punkt 11, gekennzeichnet durch einen Gehalt an (2,4-Dimethyl- $\overline{\text{1}}$ -1'-biphenyl $\overline{\text{7}}$ -3-yl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropancarboxylat.
- 5 13. Mittel nach Punkt 11, gekennzeichnet durch einen Gehalt an (2,4-Dimethyl- $\overline{\text{1}}$ -1'-biphenyl $\overline{\text{7}}$ -3-yl)-methyl-2,2-dichlor-3,3-dimethylcyclopropancarboxylat.
- 10 14. Mittel nach Punkt 11, gekennzeichnet durch einen Gehalt an (2,4-Dimethyl- $\overline{\text{1}}$ -1'-biphenyl $\overline{\text{7}}$ -3-yl)-methyl-3-cyclopentylidenmethyl-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat.
- 15 15. Mittel nach Punkt 11, gekennzeichnet durch einen Gehalt an (2,4-Dimethyl-($\overline{\text{1}}$ -1'-biphenyl $\overline{\text{7}}$ -3-yl)-methyl-3-(2-methyl-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat.
16. Mittel nach Punkt 11, gekennzeichnet durch einen Gehalt an (2,4-Dimethyl- $\overline{\text{1}}$ -1'-biphenyl $\overline{\text{7}}$ -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- $\overline{\text{1}}$ -1'-biphenyl $\overline{\text{7}}$ -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.
- 30 19. Mittel nach Punkt 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an (2,4,5,6-Tetrafluor- $\overline{\text{1}}$ -1'-biphenyl $\overline{\text{7}}$ -3-yl)-methyl-cis-3-(2-chlor-3,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat.

- 1 20. Mittel nach Punkt 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
(2,4,6-Trifluor-1,1'-biphenyl7-3-yl)-methyl-cis-3-(2-
chlor-3,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-
carboxylat.
5
21. Mittel nach Punkt 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
(2,4,5,6-Tetrafluor-1,1'-biphenyl7-3-yl)-methyl-cis-3-
10 (3-chlor-2,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopro-
pancarboxylat.
22. Mittel nach Punkt 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
(2,4,6-Trifluor-1,1'-biphenyl7-3-yl)-methyl-cis-3-(3-
15 chlor-2,3,3-trifluor-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropan-
carboxylat.
23. Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
(2,6-Difluor-1,1'-biphenyl7-3-yl)-methyl-2,2-dichlor-1-
20 (4-äthoxyphenyl)-cyclopropancarboxylat.
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-
25 reichende Menge von mindestens einem der Mittel gemäß
Punkt 1 bis 23 aufbringt.
25. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten, die sich von Kul-
turpflanzen ernähren, gekennzeichnet dadurch, daß man
30 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.

26. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten, die sich von Kulturpflanzen 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 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



in denen die Reste a, b, A, B und R die in den jeweiligen Punkten 1 bis 23 angegebene Bedeutung haben, gekennzeichnet dadurch, daß sie zur Bekämpfung von Insekten und Milben eingesetzt werden.