



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 30.XI.1964 (P 106 447)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.IV.1968

Kl. 12 o, 25

MKP C 07 c 69/74



Współtwórcy wynalazku: inż. Takeaki Kato, inż. Kenzo Ueda, inż. Sadao Horie, inż. Toshio Mizutani, inż. Keimei Fujimoto, inż. Yositosi Okuno

Właściciel patentu: Sumitomo Chemical Company, Ltd., Osaka (Japonia)

Sposób wytwarzania estrów kwasu cyklopropanokarboksylowego

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych estrów kwasów cyklopropanokarboksylowych o wzorze ogólnym 1, w którym R^1 oznacza atom wodoru, rodnik metylowy, etylowy, propylowy lub izopropylowy oraz rodniki o wzorze ogólnym 2, w którym X oznacza rodnik metylowy lub metoksyłowy, n oznacza liczbę całkowitą od 0 do 2, R^2 oznacza atom wodoru, rodnik metylowy, etylowy, propylowy i izopropylowy, a R^3 oznacza rodnik metylowy i metoksykarbonyłowy.

Grupa nowych estrów kwasów cyklopropanokarboksylowych, zwłaszcza estrów kwasu chryzantemokarboksylowego, odznacza się wysoką aktywnością owadobójczą wobec owadów domowych i rolnych, przy niskiej toksyczności wobec ciepłokrwistych zwierząt i roślin, przy czym wytwarzanie ich w skali przemysłowej jest bardzo ekonomiczne.

Ekstrakt pyretum od dawna jest stosowany jako środek owadobójczy, bezpieczny w wyniku swej nieszkodliwości dla ciepłokrwistych zwierząt. Niedawno zsyntetyzowano i zastosowano do użytku jako środek owadobójczy alletrynę, będącą analogiem efektywnych składników wyciągu pyretum, mianowicie pyretryny i cyneryny. Składniki te są bardzo wartościowymi produktami wskutek swej wysokiej aktywności owadobójczej, zwłaszcza wskutek ich gwałtownego działania na owady oraz niedoprowadzania wcale lub tylko w małym stopniu do powstawania odporności w

2

owadach wobec nich. Jednakże stosowanie ich jest w pewnej mierze ograniczone wskutek skomplikowanych stadiów w procesie ich wytwarzania i bardzo wysokich kosztów produkcyjnych.

5 Badania nad różnymi estrami kwasów cyklopropanokarboksylowych doprowadziły do znalezienia nowej grupy estrów kwasów cyklopropanokarboksylowych posiadających wysoką aktywność owadobójczą, przy nieszkodliwości dla ciepłokrwistych zwierząt, które można wytwarzać z łatwo dostępnych materiałów w prosty sposób. Związkami tymi są estry maleinoimidometylowe kwasów chryzantemokarboksylowych. Właściwości tych związków podobne są do właściwości pyretryny, cyneryny i alletryny, chociaż reszta alkoholowa tych pierwszych związków jest znacznie prostsza w porównaniu do reszty tego ostatniego i składa się z atomów węgla, wodoru, tlenu i azotu, podczas gdy tego ostatniego — z węgla, tlenu i wodoru.

15 Według wynalazku nowe estry kwasów cyklopropanokarboksylowych o wzorze 1, w którym R^1 , R^2 i R^3 mają wyżej podane znaczenie wytworzą się przez estryfikowanie pochodnej imidu maleinowego o wzorze ogólnym 3, w którym R^1 i R^2 mają wyżej podane znaczenie, a A oznacza grupę wodorotlenową lub atom chlorowca, z kwasem cyklopropanokarboksylowym o wzorze ogólnym 4, w którym R^3 ma wyżej podane znaczenie.

20 Pochodnymi imidów kwasu maleinowego stoso-

wanymi w procesie według wynalazku są imidy kwasu N-/hydroksymetylo/-maleinowego, które można wytwarzać z bezwodnika maleinowego, imidu kwasu maleinowego lub jego podstawionej pochodnej w znany sposób. Na przykład imid kwasu

N-/hydroksymetylo/-dwumetylomaleinowego można wytwarzać przez reakcję imidu kwasu dwumetylomaleinowego z formaldehydem lub z jego niskocząsteczkowym polimerem w znanych konwencjonalnych warunkach metylowania w obecności lub w nieobecności alkalicznego katalizatora, takiego jak wodorotlenek sodowy i węglan potasowy w rozpuszczalniku takim, jak woda, benzen i toluen. Podobnie można wytwarzać różne imidy kwasu N-/hydroksymetylo/-metylo-maleinowego, takie jak imid kwasu N-/hydroksymetylo/-monometylo-maleinowego, imid kwasu N-/hydroksymetylo/-metyloetylo-maleinowego, imid kwasu N-/hydroksymetylo/-dwuetylo-maleinowego, imid kwasu N-/hydroksymetylo/-metylo-n-propylomaleinowego, imid kwasu N-/hydroksymetylo/-metylo-izopropylomaleinowego, N-/hydroksymetylo/-fenylo-maleinowego, N-/hydroksymetylo/-1-metylo-2-fenylomaleinowego, imid kwasu N-/hydroksymetylo/-1-etylo-2-fenylomaleinowego, N-/hydroksymetylo/-1-izopropylomaleinowego, imid kwasu N-/hydroksymetylo/-1-metylo-2-2', 4'-dwumetylofenilo/-maleinowego, imid kwasu N-(hydroksymetylo/1-etylo-2-/p-tolilo/-maleinowego, imid kwasu N-/hydroksymetylo/-1-metylo-2-(p-anizylo/-maleinowego i tym podobne związki.

Kwasem cyklopropanokarboksylowym, stosowanym w sposobie według wynalazku może być albo kwas chryzantemowy (kwas chryzantemomonokarboksylowy, w którego wzorze ogólnym 4 R³ oznacza CH₃) lub kwas pyretrowy w którego wzorze ogólnym 4 R³ oznacza COOCH₃, stanowiący ester monometylowy kwasu chryzantemodwukarboksylowego. Związki te są resztami kwasowymi pyretryny, cyneryny i alletryny i można je syntetyzować w znany sposób.

Reakcję estryfikacji według wynalazku prowadzi się różnymi sposobami. I tak imid kwasu N-/hydroksymetylo/-maleinowego ogrzewa się z kwasem cyklopropanokarboksylowym w obecności mocnego kwasu, takiego jak aromatyczny kwas sulfonowy i kwas siarkowy, w organicznym rozpuszczalniku, zdolnym do wrzenia azeotropowo z wodą, ażeby można było usuwać wodę powstającą podczas estryfikacji z układu reakcyjnego. Można również ogrzewać imid z estrem niższego alkilu i kwasu cyklopropanokarboksylowego, w obecności zasadowego katalizatora, takiego jak sól, potas, alkoholan sodowy lub potasowy, przy czym usuwa się w sposób ciągły niższy alkohol, tworzący się podczas transestryfikacji z układu reakcyjnego.

W takim przypadku odpowiednim jest ester metylowy, etylowy, n-propylowy i izopropylowy. W najkorzystniejszej postaci estryfikacji ester taki traktuje się halogenkiem kwasu cyklopropanokarboksylowego w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, korzystnie w obecności czynnika odszczepiającego chlorowódor, takiego jak pirydyna, trójetylamina i inna trzeciorzędowa amina, ażeby podczas estryfikacji następowało oddzielanie soli

kwasu chlorowcowodorowego w ciągu krótkiego okresu czasu.

W tym przypadku najkorzystniejszym jest chlorek kwasowy, choć również można stosować bromek i jodek kwasowy. Halogenek można ogrzewać do wrzenia z bezwodnikiem kwasu cyklopropanokarboksylowego w ciągu kilku godzin w obojętnym rozpuszczalniku, ażeby otrzymać ester i wolny kwas cyklopropanokarboksylowy, który następnie odzyskuje się i przeprowadza znowu w bezwodnik, np. przez traktowanie bezwodnikiem octowym w celu ponownego użycia.

Można również do estryfikacji stosować pochodną imidu kwasu N-/hydroksymetylo/-maleinowego przez przeprowadzenie jej w halogenek o wzorze ogólnym 3, w którym R¹ i R² mają znaczenie podane wyżej, a A oznacza atom chlorowca, za pomocą chlorku tionylu lub tróchloru fosforu itd. W tym przypadku halogenek ogrzewa się z solą metalu alkalicznego lub solą amonową kwasu cyklopropanokarboksylowego w obojętnym rozpuszczalniku, ażeby otrzymać ester z wydzieleniem jednocześnie soli metalu alkalicznego lub soli amonowej; albo halogenek ogrzewa się z wolnym kwasem w obojętnym rozpuszczalniku w obecności czynnika odszczepiającego chlorowcowódor, takiego jak trzeciorzędowe aminy. We wzorze 3 A może oznaczać chlor, brom i jod z czego dwa pierwsze chlorowce są w praktyce najkorzystniejsze. Jako metale alkaliczne w praktyce najodpowiedniejszy jest sól i potas.

Wiadomo, że opisany wyżej kwas cyklopropanokarboksylowy występuje w postaci różnych stereoizomerów i izomerów optycznych, i to zarówno kwas jak i jego pochodne.

Sposób według wynalazku jest opisany bardziej szczegółowo w oparciu o następujące przykłady, które mają na celu wyjaśnienie wynalazku, nie stanowiąc ograniczenia jego zakresu.

Przykład I. Mieszaninę 14,1 g imidu kwasu N-/hydroksymetylo/-monometylomaleinowego, 32 g bezwodnika kwasu chryzantemowego (trans) i 60 g suchego toluenu ogrzewano do wrzenia w ciągu 3 godzin. Masę reakcyjną przemyto 3% roztworem wodnym wodorotlenku sodowego, w temperaturze poniżej 10°C, ażeby usunąć ubocznie utworzony kwas chryzantemowy. Następnie masę reakcyjną przemywano nasyconym roztworem chlorku sodowego, wysuszono nad siarczanem sodowym i przeprowadzono przez kolumnę z tlenku glinowego dla oczyszczenia i odparowano w próżni. Otrzymano 24,8 g imidu kwasu N-/chryzantemooksymetylo/-metylomaleinowego o wzorze 5 w postaci bezbarwnej, lepkiej cieczy.

Analiza: znaleziono C=66,02; H=7,26; N=5,00% wyliczone

(jako C₁₆H₂₁NO₄): C=65,95; H=7,27; N=4,81%.

Przykład II. 15,5 g imidu kwasu N-/hydroksymetylo/-dwumetylomaleinowego rozpuszczono w mieszaninie 50 ml suchego toluenu i 12 g suchej pirydyny.

Roztwór 19,2 g chlorku trans-chryzantemoilu w 50 ml suchego toluenu wkroplono do roztworu, zamknięto szczelnie i pozostawiono na noc. Wytrącony chlorowódorek pirydyny rozpuszczono

przez dodanie 30 ml wody do mieszaniny reakcyjnej i powstałe dwie warstwy oddzielono od siebie. Organiczną warstwę przemyto 5% kwasem solnym, nasyconym roztworem kwaśnego węglanu sodowego i wysuszono nad siarczanem sodowym, a następnie oczyszczono przeprowadzając przez kolumnę z tlenku glinowego.

Po odparowaniu rozpuszczalnika w próżni i przekrystalizowaniu pozostałości z mieszaniny n-heksanu i benzenu otrzymano 22,5 g imidu kwasu N-/chryzantemooksymetylo/-dwumetylomaleinowego o wzorze 6, o temperaturze topnienia 74–78,5°C.

Analiza: znaleziono: C=66,88; H=7,56; N=4,66%
wyliczono

(jako $C_{17}H_{23}NO_4$): C=66,86; H=7,59; N=4,59.

Przykład III. 18,8 g imidu kwasu N-/chlorometylo/-metylo-etylomaleinowego, 16,8 g kwasu cis i trans-chryzantemowego i 12 g trójetiloaminy rozpuszczono w 200 ml suchego acetonu i ogrzewano do wrzenia w ciągu 5 godzin podczas mieszania. Po reakcji, wytrącony chlorowodorek trójetiloaminy oddzielono od mieszaniny reakcyjnej przez odsączenie i przemyto acetonem.

Połączony przesącz i ciecz z przemycania odparowano w próżni w celu odpędzenia rozpuszczalnika, a pozostałość rozpuszczono w toluenie. Roztwór przemyto wodą i wysuszono nad siarczanem sodowym i przeprowadzono przez kolumnę z tlenku glinu, ażeby oczyścić, po czym odparowano w próżni. Pozostałość stanowił bezbarwny, lepki, ciekły produkt imid kwasu N-/chryzantemooksymetylo/-metylomaleinowego, o wzorze 7, w ilości 28,1 g.

Analiza: znaleziono: C=67,64; H=7,89; N=4,44%
wyliczono

(jako $C_{18}H_{25}NO_4$): C=67,69; H=7,89; N=4,39%.

Przykład IV. W sposób opisany w przykładzie III, 20,2 g imidu kwasu N-/chlorometylo/-dwuetylomaleinowego wprowadzono w reakcję z 16,8 g kwasu trans-chryzantemowego w obecności 12 g trójetiloaminy w acetonie i otrzymano 27,7 g bezbarwnego, lepkiego, ciekłego imidu kwasu N-/chryzantemooksymetylo/-dwuetylomaleinowego o wzorze 8.

Analiza: znaleziono: C=68,59; H=8,15; N=4,18%
wyliczono

(jako $C_{19}H_{27}NO_4$): C=68,44; H=8,16; N=4,20%.

Przykład V. W sposób opisany w przykładzie II, 18,3 g imidu kwasu N-/hydroksymetylo/-metylo-n-propylomaleinowego wprowadzono w reakcję z 19,2 g chlorku trans-chryzantemoilu i otrzymano 29,1 g bezbarwnego, lepkiego, ciekłego imidu kwasu N-/hydroksymetylo/-żetylo-n-propylomaleinowego o wzorze 9, n_D^{21} 1,5025.

Analiza: znaleziono: C=68,31; H=8,20; N=4,25%
wyliczono

(jako $C_{19}H_{27}NO_4$): C=68,44; H=8,16; N=4,20%.

Przykład VI. W sposób opisany w przykładzie II, 18,3 g imidu kwasu N-/hydroksymetylo/-metylo-izopropylomaleinowego wprowadzono w reakcję z 19,2 g chlorku cis-trans-chryzantemoilu.

Otrzymano 28,3 g bezbarwnego, lepkiego, ciekłego imidu kwasu N-(chryzantemooksymetylo/-metylo-izopropylomaleinowego o wzorze 10.

Analiza: znaleziono: C=68,49; H=8,11; N=4,22%
wyliczono

(jako $C_{19}H_{27}NO_4$): C=68,44; H=8,16; N=4,20%.

Przykład VII. W sposób opisany w przykładzie II, 0,1 mola imidu kwasu N-/hydroksymetylo/-dwumetylomaleinowego wprowadzono w reakcję z 0,102 mola chlorku pyretroilu. Otrzymano imid kwasu N-/pyretroooksymetylo/-dwumetylomaleinowego z wydajnością 86,0%, wzór 11.

Analiza: znaleziono: C=61,84; H=6,83; N=4,16%
wyliczono

(jako $C_{18}H_{23}NO_6$): C=61,88; H=6,64; N=4,01%.

Przykład VIII. W sposób opisany w przykładzie I, 0,1 mola imidu kwasu N-/hydroksymetylo/-metyloetylomaleinowego wprowadzono w reakcję z 0,1 mola bezwodnika kwasu pyretrowego. Otrzymano z 82,0% wydajnością imid kwasu N-/pyretroooksymetylo/-metyloetylomaleinowego o wzorze 12.

Analiza: znaleziono: C=63,02; H=7,13; N=3,79%
wyliczono

(jako $C_{19}H_{25}NO_6$): C=62,79; H=6,93; N=3,85%.

Przykład IX. W sposób opisany w przykładzie III, 3,0 mola imidu kwasu N-/chlorometylo/-metylo-n-propylomaleinowego wprowadzono w reakcję z 0,1 mola kwasu pyretrowego. Otrzymano z 87,0% wydajnością imid kwasu N-/pyretroooksymetylo/-metylo-n-propylomaleinowego o wzorze 13.

Analiza: znaleziono: C=63,77; H=7,31; N=3,60%
wyliczono

(jako $C_{20}H_{27}NO_6$): C=63,64; H=7,21; N=3,71%.

Przykład X. W sposób opisany w przykładzie II, 0,1 mola imidu kwasu N-/hydroksymetylo/-dwuetylomaleinowego wprowadzono w reakcję z 0,102 mola chlorku pyretroilu. Otrzymano imid kwasu N-/pyretroooksymetylo/-dwuetylomaleinowego o wzorze 14, z 90,3% wydajnością.

Analiza: znaleziono: C=63,58; H=7,33; N=3,84%
wyliczono

(jako $C_{20}H_{27}NO_6$): C=63,64; H=7,21; N=3,71%.

Przykład XI. W sposób opisany w przykładzie II, 0,1 mola imidu kwasu N-/hydroksymetylo/-fenylo-maleinowego wprowadzono w reakcję z 0,102 mola chlorku pyretroilu. Otrzymano imid kwasu N-/pyretroooksymetylo/-fenylo-maleinowego

o wzorze 15 z 85% wydajnością, n_D^{22} 1,5660.

Analiza: znaleziono: C=66,18; H=5,94; N=3,55%
wyliczono

(jako $C_{22}H_{25}NO_6$): C=66,49; H=5,83; N=3,52%.

Przykład XII. W sposób opisany w przykładzie III, 0,1 mola imidu kwasu N-/chlorometylo/-1-metylo-2-fenylo-maleinowego wprowadzono w reakcję z 0,1 mola kwasu chryzantemowego. Otrzymano imid kwasu N-/chryzantemooksymetylo/-1-metylo-2-fenylo-maleinowego o wzorze 16, n_D^{21} 1,5572 z 84% wydajnością.

Analiza: znaleziono: C=72,04; H=7,00; N=3,79%
wyliczono

(jako $C_{22}H_{25}NO_4$): C=71,91; H=6,86; N=3,81%.

Przykład XIII. W sposób opisany w przykładzie II, 0,1 mola imidu kwasu N-/hydroksymetylo/-1-etylo-2-fenilo-maleinowego wprowadzono w reakcję z 0,102 mola chlorku chryzantemoilu. Otrzymano imid kwasu N-/chryzantemooksymetylo/-1-etylo-2-fenylmaleinowego o wzorze 17, o temperaturze topnienia 98–100°C, z 90% wydajnością.

Analiza: znaleziono: C=72,33; H=7,21; N=3,70%
wyliczono-

(jako $C_{23}H_{27}NO_4$): C=72,42; H=7,13; N=3,67%.

Przykład XIV. W sposób opisany w przykładzie I, 0,1 mola imidu kwasu N-/hydroksymetylo/-1-metylo-2-/2',4'-dwumetylofenilo/-maleinowego wprowadzono w reakcję z 0,1 mola bezwodnika kwasu pyretrowego. Otrzymano imid kwasu N-/pyretroooksymetylo/-1-metylo-2-/2', 4'-dwumetylofenilo/-maleinowego o wzorze 18, n_D²⁰ 1,5658, z wydajnością 82%.

Analiza: znaleziono: C=68,42; H=6,66; N=3,14%
wyliczono

(jako $C_{25}H_{29}NO_6$): C=68,32; H=6,65; N=3,19%.

Przykład XV. W sposób opisany w przykładzie III, 0,1 mola imidu kwasu N-/chlorometylo/-1-metylo-2-/p-anizylo/-maleinowego wprowadzono w reakcję z 0,1 mola kwasu chryzantemowego. Otrzymano imid kwasu N-/chryzantemooksymetylo/-1-metylo-2-/p-anizylo/-maleinowego o wzorze 19, n_D²³ 1,5580, z wydajnością 87%.

Analiza: znaleziono: C=69,21; H=6,87; N=3,24%
wyliczono

(jako $C_{23}H_{27}NO_5$): C=69,50; H=6,85; N=3,52%.

Przykład XVI. W sposób opisany w przykładzie I, 0,1 mola imidu kwasu N-/hydroksymetylo/-1-metylo-2-/p-tolilo/-maleinowego wprowadzono w reakcję z 0,1 mola bezwodnika kwasu chryzantemowego. Otrzymano imid kwasu N-/chryzantemooksymetylo/-1-metylo-2-(p-tolilo/-maleinowego o wzorze 20, o temperaturze topnienia 82–85°C, z wydajnością 83%.

Analiza: znaleziono: C=72,48; H=7,11; N=3,81%
wyliczono

(jako $C_{23}H_{27}NO_4$): C=72,42; H=7,13; N=3,67%.

Jak wspomniano wyżej, estry te posiadają wysoką aktywność owadobójczą, powodują bardzo szybkie porażenie i wykazują doskonały efekt zabijający wobec much domowych, moskitów, karaluchów itd. Ponadto estry te są specjalnie użyteczne do celów sanitarnych i domowych wskutek ich skuteczności i nieszkodliwości.

Estry te stosuje się do wytwarzania preparatów owadobójczych, o szerokim zastosowaniu.

Preparaty owadobójcze zawierające związki według wynalazku jako substancję czynną, można sporządzać w postaci roztworu olejowego, koncentratu emulgującego się, zwilżanego proszku, pyłu aerozolu, przynęty itd. Stosuje się powszechnie używane nośniki, rozcieńczalniki lub czynniki pomocnicze w sposób znany fachowcom w przypadkach sporządzania ekstraktu pyretum i alletryny. Jeżeli aktywny związek jest krystaliczny, ko-

rzystnie stosuje się go do wstępnie wytworzonego roztworu w organicznym rozpuszczalniku, takim jak aceton, ksylen, metylonaftalen itd., w zależności od typu preparatu.

W razie potrzeby, nowe estry można stosować do wytwarzania preparatów owadobójczych w połączeniu z innym składnikiem owadobójczym, takim jak pyrethroid, np. z ekstraktem pyretum i alletryny, ze związkami organicznymi chloru i związkami organicznymi fosforu, z synergistycznym czynnikiem dla pyrethroidu, np. z butanolanem piperonylu, sulfotlenkiem piperonylu, z eterem β -butoksy- β' -tiocyjanodwuetylowym i tym podobnymi. Przez połączenie z tego rodzaju innym składnikiem, preparat owadobójczy według wynalazku można stosować w szerszym zakresie i z większym efektem.

Konkretnie mówiąc, nowe estry można mieszać z co najmniej jedną z substancji takich jak pyretryna, alletryna, 0,0-dwumetylo-0-/3-metylo-4-nitrofenilo/-tiofosforan, malathion, diazinone, dimethoate, γ -BHC itd., ażeby otrzymać preparat owadobójczy o wysokiej aktywności i szybkiej efektywności. W takich przypadkach oba składniki można mieszać w różnych stosunkach, np. w stosunku wagowym estru do innego składnika owadobójczego takim jak od 0,05:1 do 1:0,05.

Estry otrzymywane sposobem według wynalazku są stosunkowo trwałe. Jednakże, jeżeli mają być przechowywane w trudnych warunkach w ciągu długiego okresu czasu, korzystnie jest dodawać małą ilość stabilizatora, np. pochodnych alki-
lofenoli, takich jak związki o wzorze 21 i 22, o wzorze 23, o wzorze 24 i o wzorze 25. Stabilizator dodaje się w ilości mniejszej od 1% wagowego w stosunku do estru, na ogół od 1 do 0,1%.

Następujące przykłady stanowią wyjaśnienie sporządzania preparatów owadobójczych zawierających według wynalazku estry kwasu cyklopropanokarboksylowego i ich działania owadobójczego.

Przykład XVII. Roztwór 2 g imidu kwasu N-/chryzantemooksymetylo/-metylomaleinowego w 10 g ksylenu rozcieńczono rafinowaną naftą do objętości 100 ml, przez co otrzymano 2% olej.

10 ml otrzymanego 2% preparatu olejowego rozpylano w wieży opadowej, w której umieszczono muchy domowe (dorosłe) (Mc. Callan, S.E.A., Wellman, R. H., Contributions of Boyce Thomson, Inst. Vol. 12, str. 451, 1942) w ciągu 10 sekund. Po 10 sekundach otworzono zasłonę wieży i muchy pozostawiono w zetknięciu z rozpylonym w postaci mgły preparatem w ciągu 10 minut, po czym muchy wyjęto z wieży opadowej. Muchy trzymano w stałej temperaturze i po 20 godzinach badano ilość zabitych much. Śmiertelność była wyższa od 90%.

Przykład XVIII. Roztwór 0,2 g imidu kwasu N-/chryzantemooksymetylo/-dwumetylomaleinowego w 0,5 g ksylenu rozcieńczono rafinowaną naftą do objętości 100 ml, przez co otrzymano 0,2% roztwór.

W szklanej skrzynce o pojemności 70 cm³ umieszczono około 30 much domowych (dorosłych)

i rozpylono w skrzynce 0,3 ml otrzymanego 0,2% preparatu za pomocą rozpylacza, po czym obserwowano ilość porażonych much w ciągu określonego czasu. Dla porównania prowadzono podobny test z preparatem olejowym, zawierającym 0,3% alletryny.

Stosunek % porażonych much domowych w różnych okresach czasu wynosił:

	30 sekund	1 minuta	2 minuty	4 minuty	8 minut	11 $\frac{1}{3}$ minuty
Związek według wynalazku (0,2%)	4,8	29,7	59,7	74,0	86,3	90,4
Alletryna (0,3%)	3,3	16,1	55,4	73,4	82,2	92,3

Przykład XIX. 1 g imidu kwasu N-/chryzantemooksymetylo/-metylo-etylomaleinowego rozcieńczono rafinowaną naftą do objętości 100 ml, otrzymano 1% preparat olejowy.

Metodą metalowego stołu obrotowego (Cambell, F. L., Sullivan, W. N., Soap and Sanit. Chemicals Vol. 14, Nr 6, str. 119, 1938) rozpylano 5 ml 1% preparatu olejowego lub preparatu rozcieńczonego dalej rafinowaną naftą na około 100 much domowych (dorosłych) w ciągu 10 sekund. Po 20 sekundach otworzono zasłonę i muchy pozostawiono w zetknięciu z utworzoną mgłą z rozpylonego preparatu w ciągu 10 minut. Następnie muchy przeniesiono do klatki i trzymano w stałej temperaturze, po czym badano śmiertelność po 24 godzinach.

Stężenie składnika	Śmiertelność
%	%
1,0	98,2
0,5	70,5
0,25	44,3

Przykład XX. 0,4 g imidu kwasu N-/chryzantemooksymetylo/-dwumetylomaleinowego rozcieńczono rafinowaną naftą do objętości 100 ml. Otrzymano 0,4% preparat olejowy, który badano w sposób podany w przykładzie XVIII.

Stosunek % porażonych much domowych w ciągu następującego okresu czasu:

	30 sekund	1 minuta	2 minuty	4 minuty	8 minut	11 $\frac{1}{3}$ minuty
Nowy związek (0,4%)	4,8	20,9	64,9	76,3	82,6	88,1
Alletryna (preparat olejowy 0,3%)	3,2	17,4	47,9	71,0	84,2	92,0

Przykład XXI. W sposób opisany w przykładzie XIX sporządzono 100 ml roztworu z nafty rafinowanej zawierającej 0,6 g imidu kwasu N-/chryzantemooksymetylo/-metylo-n-propylomaleinowego i przeprowadzono szereg prób.

Stężenie
składnika

Śmiertelność

%

%

0,6

83,7

0,3

70,6

0,15

38,4

Przykład XXII. Koncentrat emulgujący otrzymano przez równomierne zmieszanie 10 g imidu kwasu N-/chryzantemooksymetylo/-metylo-izopropylomaleinowego, 80 g ksylenu i 10 g Sorpol SM-200 (czynnik powierzchniowo-czynny firmy Toho Chemical Co., Ltd).

Otrzymano 10% koncentrat emulgujący rozcieńczono 10-krotną ilością wagową wody i badano w sposób opisany w przykładzie XVII, z wyjątkiem tego, że zamknięcie wieży opadowej otworzono po 5 sekundach zamiast po 10 sekundach od rozpylenia. Śmiertelność była wyższa od 90%.

Przykład XXIII. Roztwór 0,7 g imidu kwasu N-/chryzantemooksymetylo/-dwumetylomaleinowego w 30 ml acetonu zmieszano z 99,25 g nośnika mosquito coil (mieszanina proszku tabu i wytlóczyn pyretrum w stosunku wagowym 2:3 i w połączeniu ze środkami palnymi, formowana jako pasta w spirale o kilkumilimetrowej szerokości, po zapaleniu wydziela dym działający szkodliwie na moskity). Po odparowaniu acetonu mieszaninę zagnieciono z 180 ml wody. Zagnieciony produkt uformowano i wysuszono. Otrzymano mosquito coil zawierający 0,75% składnika czynnego.

W szklanym pudełku o pojemności 70 cm³ umieszczono około 30 komarów (dorosłych). Jednogramowy kawałek 0,75% preparatu umieszczono poziomo w środku dna pudełka i zapalono z

obu końców. Obserwowano ilość porażonych komarów w ciągu różnych okresów czasu.

Podobnie sporządzono 0,75% mosquito coil zawierający alletrynę i przeprowadzono badanie porównawcze.

Stosunek procentowy porażonych komarów w następujących okresach czasu:

	3 minu- ty	6 minut	12 minut	24 minu- ty	48 minut
Nowy związek (0,75%)	3,9	12,3	50,6	88,8	99,3
Alletryna 0,75%)	2,0	6,6	45,3	84,5	92,6

Przykład XXIV. W sposób opisany w przykładzie XXIII przygotowano mosquito coil zawierający 1,5% imidu kwasu N-/chryzantemooksymetylo/-etylomaleinowego i badano, z wyjątkiem tego, że stosowano dwugramowy kawałek mosquito coil zamiast jednogramowego oraz, że badanie prowadzono na muchach domowych a nie na komarach. Sporządzono również podobnie 0,75% mosquito coil zawierający alletrynę i przeprowadzono badanie porównawcze.

Stosunek procentowy porażonych much domowych w odpowiednich odstępach czasu:

	6 minut	12 minut	24 minu- ty	48 minut	78 minut
Nowy związek (1,5%)	2,0	8,2	50,4	82,8	84,7
Alletryna (0,75%)	0	3,4	31,6	70,4	81,3

Przykład XXV. W sposób opisany w przykładzie XIX badano olejowe preparaty, zawierające imid kwasu N-/pyretrooksymetylo/-dwumetylomaleinowego, imid kwasu N-/pyretrooksymetylo/-metyloetylomaleinowego, imid kwasu N-/pyretrooksymetylo/-metylo-n-propylomaleinowego i imid kwasu N-/pyretrooksymetylo/-dwumetylomaleinowego.

Z w i ą z e k	Stężenie składnika czynnego (%)	Stosunek porażo- nych much domo- wych (%) (po 10 minutach)	Śmiertel- ność much domo- wych (%) (po 24 go- dzinach)
imid kwasu N-/pyretrooksymetylo/-dwumetylomaleinowego	0,25	100	84,3
imid kwasu N-/pyretrooksymetylo/-metylo-etylomaleinowego	0,5	100	98,8
imid kwasu N-/pyretrooksymetylo/-metylo-n-propylomaleinowego	1,0	100	80,3
imid kwasu N-/pyretrooksymetylo/-dwumetylomaleinowego	0,5	100	92,7

Przykład XXVI. W sposób opisany w przykładzie XVIII otrzymano roztwór 100 ml nafty rafinowanej, zawierający 0,18 g imidu kwasu N-/pyretrooksymetylo/-dwumetylomaleinowego i badano.

Stosunek procentowy porażonych much domowych w odpowiednich okresach czasu.

	30 se- kund	1 mi- nuta	2 mi- nuty	4 mi- nuty	8 minut
Nowy związek (0,18%)	11,8	46,8	69,0	85,5	89,3
Alletryna (pre- parat olejo- wy 0,4%)	7,2	23,8	49,7	70,9	83,6

Przykład XXVII. Roztwór 1 g imidu kwasu N-/pyretrooksymetylo/-metyloetylomaleinowego w 5 g acetonu zmieszano dokładnie z 99 g talku (200 oczek) w moździerzu, po odparowaniu acetonu z mieszaniny, pozostał preparat w postaci 1% pyłu.

Około 50 much domowych (dorosłych) umieszczono w głębokiej miseczce przykrytej drucianą siatką, którą następnie umieszczono na dnie wieży opadowej. 1 g otrzymanego pylistego preparatu rozpylano w kierunku od dołu ku górze pod ciśnieniem 1,4 atm.

Po 10 sekundach otwarto zamknięcie wieży i na muchy opadał rozpylony proszek w ciągu 10 minut, po czym wyjęto je z wieży. Muchy trzymane w stałej temperaturze 27°C i śmiertelność ich badano po 24 godzinach. Śmiertelność wynosiła powyżej 90%.

Przykład XXVIII. Koncentrat emulgujący otrzymano przez równomierne zmieszanie 10 g imidu kwasu N-/pyretrooksymetylo/-dwumetylomaleinowego, 80 g ksylenu i 10 g Sorpolu SM-200 (środek powierzchniowo-czynny, Toho Chemical Co., Ltd).

Otrzymany 10% emulgujący koncentrat rozcieńczono wodą i badano w sposób opisany w przykładzie XVII, z wyjątkiem tego, że zasłone wieży otworzono po 5 sekundach zamiast po 10 sekundach od rozpylenia.

Stężenie składnika czynnego %	Śmiertelność %
2,0	95,4
1,0	85,1
0,5	16,0

Przykład XXIX. W sposób opisany w przykładzie XXVII sporządzono 3% preparat pylisty, zawierający imid kwasu N-/pyretrooksymetylo/-fenylomaleinowego i badano, z tą różnicą, że śmiertelność sprawdzano po 20 godzinach zamiast po 24 godzinach. Śmiertelność wynosiła 90%.

Przykład XXX. 0,4 g imidu kwasu N-/chryzantemooksymetylo/-1-metylo-2-fenylomaleinowego rozcieńczono naftą do objętości 100 ml. Otrzymano 0,4% olejowy preparat, który badano w sposób podobny do opisanego w przykładzie XVIII.

Stosunek procentowy porażonych much domowych w odpowiednich odstępach czasu:

	30 sekund	1 minuta	2 minuty	4 minuty	8 minut	11 $\frac{1}{3}$ minuty
Nowy związek (0,4%)	1,3	8,0	18,8	65,5	85,6	89,5
Alletryna (preparat olejowy 0,3%)	1,7	5,8	34,1	72,2	86,0	92,7

Przykład XXXI. Roztwór 1 g imidu kwasu N-/chryzantemometylo/-1-etylo-2-fenylmaleinowego w 10 g ksyleny rozcieńczono rafinowaną naftą do objętości 100 ml. Otrzymano 1% preparat olejowy.

Utworzony 1% roztwór olejowy badano w podobny sposób do opisanego w przykładzie XIX, z tą różnicą, że badaniu poddano grupę 50 much domowych zamiast 100.

Ilość w procentach
porażonych much
(po 10 minutach)

100

Ilość w procentach
porażonych much
(po 24 godzinach)

94

Przykład XXXII. Roztwór 1 g imidu kwasu N-/pyretrooksymetylo/-1-metylo-2-2', 4°-dwumetylofenylo/-maleinowego w 5 g ksyleny rozcieńczono rafinowaną naftą do objętości 100 ml, otrzymując 1% preparat olejowy.

Otrzymany 1% preparat badano w sposób podobny do opisanego w przykładzie XXVII, z tą różnicą, że zastosowano 5 ml olejowego preparatu zamiast 1 g preparatu w postaci pyłu i śmiertelność sprawdzono po 20 godzinach zamiast po 24 godzinach. Śmiertelność wynosiła 97%.

Przykład XXXIII. Emulgujący koncentrat otrzymano przez jednolite zmieszanie 20 g imidu kwasu N-/chryzantemooksymetylo/-1-metylo-2-/p-anizylo/-maleinowego, 70 g ksyleny i 10 g Sorpolu SM-200 (środek powierzchniowo-czynny firmy Toho Chemical Co., Ltd.).

Otrzymany 20% emulgujący preparat rozcieńczono 10-krotną wagowo ilością wody i badano w sposób podobny do opisanego w przykładzie

XVII przez opylanie pod ciśnieniem 1,4 atm w wieży opadowej grupy 50 much domowych. Śmiertelność wynosiła 95%.

15 Przykład XXXIV. Roztwór 0,5 g imidu kwasu N-/chryzantemooksymetylo/-1-metylo-2-/p-tolilo/-maleinowego w 1,5 g ksyleny rozcieńczono rafinowaną naftą do objętości 100 ml, otrzymując 0,5% preparat olejowy.

20 W sposób podobny do opisanego w przykładzie XIX otrzymany 0,5% preparat olejowy badano, z tą różnicą, że użyto grupę składającą się z 50 much domowych zamiast 100. Śmiertelność wynosiła 96%.

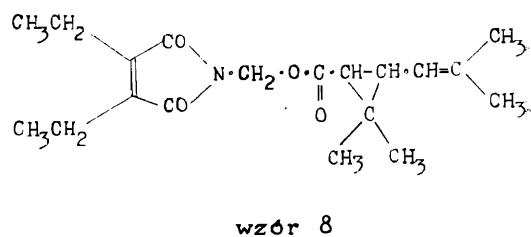
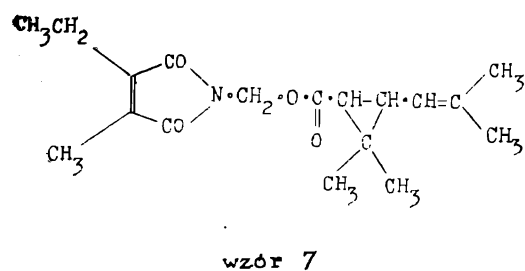
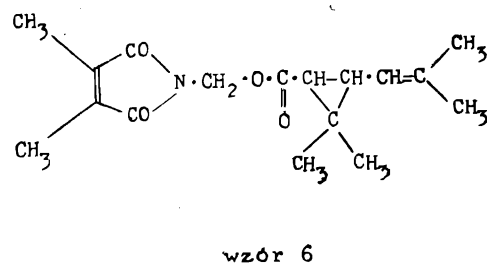
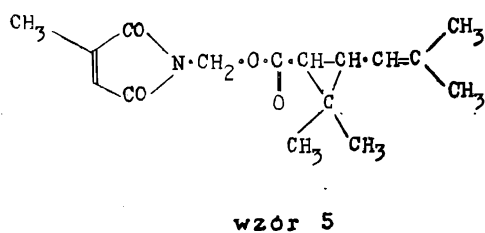
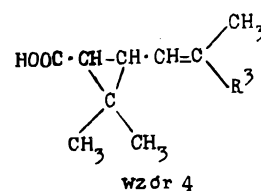
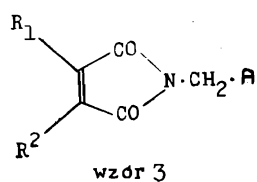
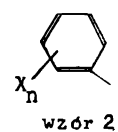
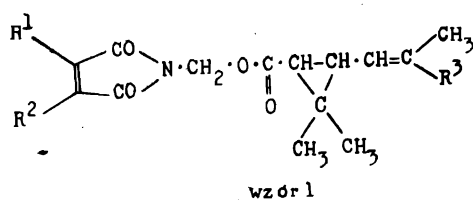
25

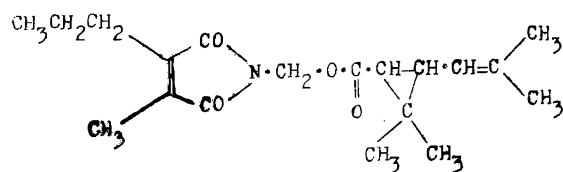
Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania estrów kwasu cyklopropanokarboksylowego o ogólnym wzorze 1, w którym R¹ oznacza atom wodoru, rodnik metylowy, etylowy, propylowy lub izopropylowy albo rodnik o wzorze ogólnym 2, w którym X oznacza rodnik metylowy lub metoksyłowy, zaś n oznacza liczbę całkowitą od 0 do 2, R² oznacza atom wodoru, rodnik metylowy, etylowy, propylowy lub izopropylowy, a R³ oznacza rodnik metylowy lub metoksyłowy, **znamienny tym**, że pochodną imidu kwasu maleinowego o ogólnym wzorze 3, w którym R⁴ oraz R² mają wyżej podane znaczenie, zaś A oznacza grupę wodorotlenową lub atom chlorowca, poddaje się estryfikacji kwasem cyklopropanokarboksylowym o ogólnym wzorze 4, w którym R⁵ ma wyżej podane znaczenie, albo niższym estrem alkilowym, halogenkiem, bezwodnikiem, solą metalu alkalicznego lub solą amonową tego kwasu, zachowując znane warunki estryfikacji.

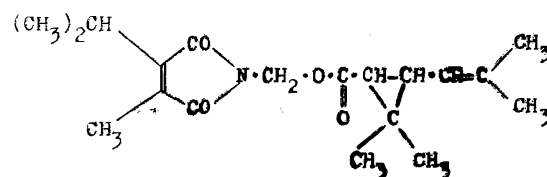


Dokonano dwóch poprawek

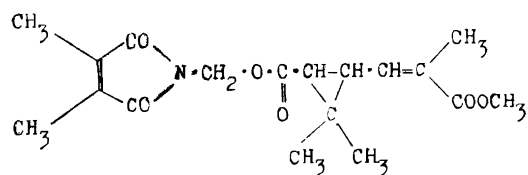




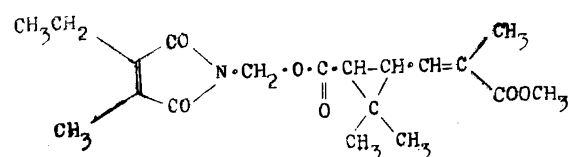
wzór 9



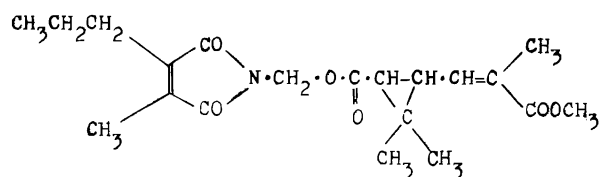
wzór 10



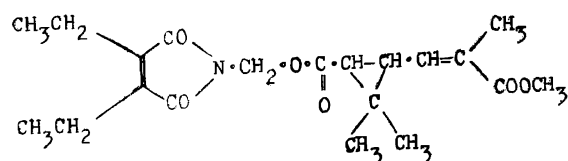
wzór 11



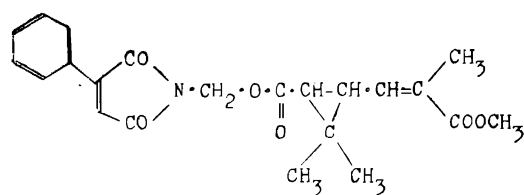
wzór 12



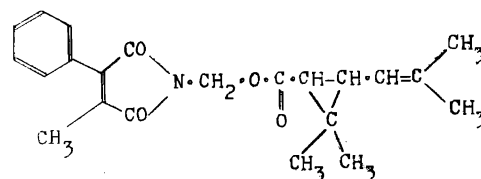
wzór 13



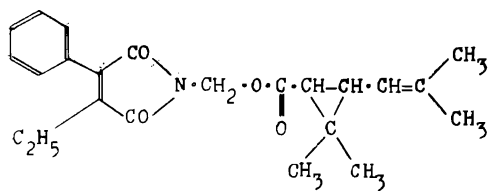
wzór 14



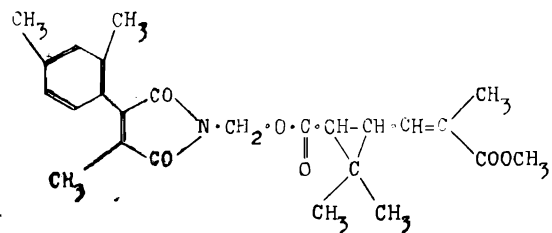
wzór 15



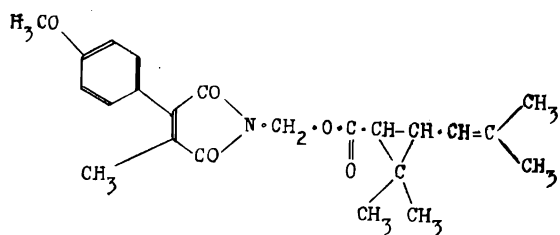
wzór 16



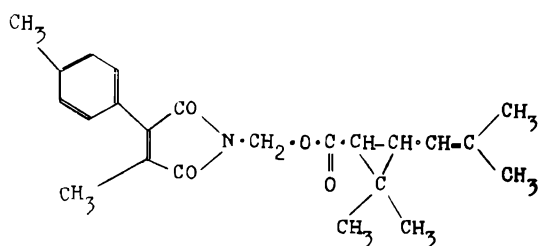
wzór 17



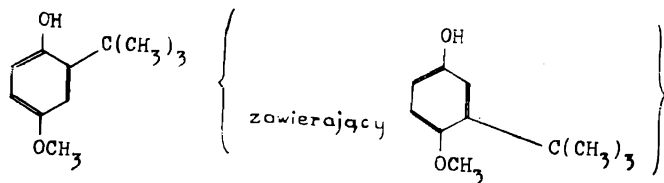
wzór 18



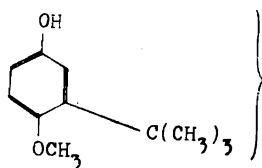
wzór 19



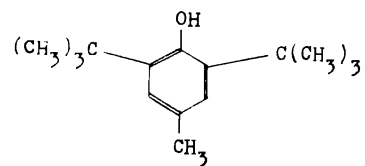
wzór 20



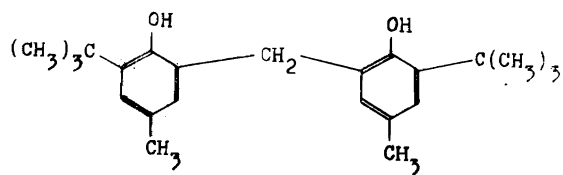
wzór 21



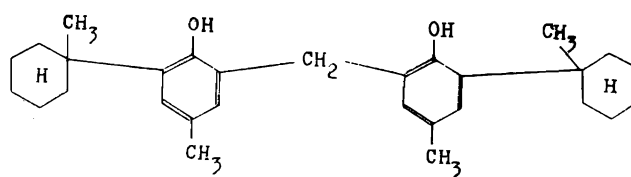
wzór 22



wzór 23



wzór 24



wzór 25