

(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám

201862 B

(22) Bejelentés napja: 1987. 08. 26. (21) (3765/87)

Bejelentés elsőbbsége: (33) IT
(32) 1986. 08. 27.
(31) 21532 A/86

(41) (42) Közzététel napja: 1989. 05. 29.

(45) Megadás meghirdetésének dátuma
a Szabadalmi Közlönyben: 1991. 01. 28.

(51)

NSZO5
A01N 53/00
C07C 69/743

(72) Feltaláló(k):
CAPUZZI Luigi
BETTARINI Franco Novara
CASTORO Paolo Vercelli
MASSARDO Pietro Milánó
CAPRIOLI Vincenzo Pavia, IT

(73) Szabadalmaz:
Montedison S. p. A., Novara, IT

(54) HATÓANYAGKÉNT 2,2-DIMETIL-CIKLOPROPÁNKARBONSAV-SZÁRMAZÉKOKAT TARTALMAZÓ INSZEKTICID ÉS AKARICID KÉSZÍTMÉNYEK ÉS ELJÁRÁS A HATÓANYAG ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány szerinti inszezticid és akaricid készítmények hatóanyagként (I) általános képletű vegyületet – a képletben

R jelentése adott esetben 3–4 halogénatommal szubsztituált 1–6 szénatomos alkil-, halogénatommal vagy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált fenilcsoport,

Y jelentése oxigén- vagy kénatom,

X jelentése fluor-, klór- vagy brómatom,

R₁ jelentése (a) általános képletű csoport, ahol

X₁ jelentése hidrogén- vagy fluoratom,

X₂ jelentése cianocsoport,

Q jelentése oxigénatom,

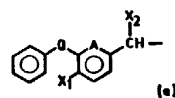
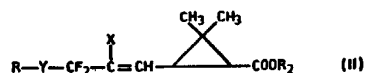
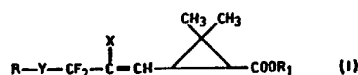
A jelentése -CH= csoport – tartalmaznak.

A fenti vegyületeket úgy állítják elő, hogy (II) általános képletű karbonsavat vagy ennek származékát – a képletben

R, Y, X jelentése a fentiekben megadott és

R₂ jelentése hidrogénatom, klóratom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport – vagy ennek egy savszármazékát R₁-OH általános képletű alkohollal – a képletben

R₁ jelentése a fentiekben megadott – inert oldószerben, szerves bázis jelenlétében, szobahőmérsékleten észtereznek.



A leírás terjedelme: 16 oldal, 4 ábra

HU 201862 B

A találmány hatóanyagként új (I) általános képletű 2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-származékokat tartalmazó inszekticid és akaricid készítményekre, és a hatóanyagok előállítására szolgáló eljárásra vonatkozik.

Számos olyan, a szintetikus piretroidok csoportjába tartozó vegyület ismert, amely káros rovarok ellen alkalmazható, mind a mezőgazdaság területén, mind a polgári életben; ezek közül a legjelentősebb vegyületek 2,2-dimetil-csiklopropánkarbonsav-származékok, mint például a permetrin, a cipermetrin és deltametrin [„Synthetic Pyrethroids”, A.C.S. Symposium Series 42, (1977)].

Ezek és az egyéb szintetikus piretroidok hátránya azonban, hogy atkaellenes aktivitásuk kicsi.

Sikerült azonban olyan új piretroid vegyületeket találnunk, amelyek nagy inszekticid aktivitással, és emellett jó akaricid aktivitással is rendelkeznek.

A találmány szerinti új hatóanyagok (I) általános képletében

- R jelentése adott esetben 3–4 halogénatommal szubsztituált 1–6 szénatomos alkil-, halogénatommal vagy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált fenilcsoport,
 Y jelentése oxigén- vagy kénatom,
 X jelentése fluor-, klór- vagy brómatom,
 R₁ jelentése (a) általános képletű csoport, ahol
 X₁ jelentése hidrogén- vagy fluoratom,
 X₂ jelentése cianocsoport,
 Q jelentése oxigénatom,
 A jelentése -CH= csoport.

Az (I) általános képletű vegyületek, amellyel, hogy nagy aktivitást mutatnak a mezőgazdaság területén vagy a polgári életben előforduló káros rovarok – például Lepidoptera, Coleoptera, Diptera és Blattoidea – ellen, nagy, az ismert piretroidoknál nagyobb akaricid aktivitást mutatnak.

Az (I) általános képletű vegyületeket úgy állíthatjuk elő, hogy egy (II) általános képletű karbonsavat vagy ennek származékát – a képletben

- R, Y, X jelentése a fentiekben megadott és
 R₂ jelentése hidrogénatom, klóratom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport –
 vagy ennek egy savszármazékát R₁-OH általános képletű alkohollal – a képletben

- R₁ jelentése a fentiekben megadott –
 inert oldószerben, szerves bázis jelenlétében, szobahőmérsékleten észterezünk.

Az észterezési reakciót különféle, a szerves kémia területén ismert eljárásokkal játszathatjuk le.

Előnyösen úgy járunk el, hogy egy (II) általános képletű savat (R₂=H) megfelelő reakcióval – például oxalil-dikloriddal, tionil-kloriddal, foszfor-pentakloriddal vagy egyéb vegyülettel – inert oldószerben, szobahőmérséklet és az elegy forráspontja közötti hőmérsékleten savkloridra alakítunk, majd a kapott savkloridot vízmentes, inert oldószerben, szobahőmérsékleten, szerves bázis – előnyösen egy tercier amin, így piridin vagy trietil-amin – jelenlétében egy ekvivalens R₁-OH általános képletű alkohollal reagáltatjuk.

Az R₁-OH általános képletű alkoholok ismert vegyületek, amelyeket a szintetikus piretroidok előállítására általában alkalmaznak.

A (II) általános képletű vegyületek újak.

- 5 Azokat a (II) általános képletű vegyületeket, amelyek képletében

R₂ jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport,

- 5 úgy állíthatjuk elő, hogy egy (V) általános képletű fémsót egy (VI) általános képletű difluor-olefinnel reagáltatunk, szerves sav jelenlétében, -78 °C és az oldószer forráspontja közötti hőmérsékleten, az 1. reakcióvázlatnak megfelelően. A fenti képletekben R, Y, X jelentése a fent megadott, R₂ jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport, M jelentése alkálifématom, így kálium-, nátrium- vagy lítium, A jelentése hidrogénatom, vagy acilcsoport vagy szulfonsavcsoport, előnyösen acetyl-, metánsulfonil-, trifluor-metánsulfonil- vagy toluolsulfonil-csoport.

- 20 A fenti reakcióban oldószerként például nyíltszénlángú vagy ciklusos étereket, így dietil-étert, tetrahidrofuránt, dioxán, etilén-glikol-dimetil-étert; aprotomos dipoláros oldószereket, például N,N-dimetil-formamidot, dimetil-szulfoxidot, szulfolánt, hexametil-foszfor-triamidot; nitrogéntartalmú heterociklusos oldószereket, például piridint, pikolint; adott esetben pedig az (V) általános képletű sónak megfelelő protonált R-YH általános képletű vegyületet is használhatjuk oldószerként, a (II) általános képletű vegyület megfelelő fémsójának alkalmazása mellett.

- 25 A fenti oldószerek külön-külön, vagy elegyeik formájában alkalmazhatjuk, előnyösen tetrahidrofuránt, dimetil-formamidot, dioxánt, hexametil-foszfor-triamidot és piridint használunk oldószerként.

- 30 A reakcióhőmérséklet -30 °C és 25 °C között változtatható előnyösen.

- 35 A reakciókat lényegében sztöchiometrikus arányban használhatjuk.

- 40 A (VI) általános képletű vegyületek ismertek, vagy a szakirodalomból ismert módszerekkel [például Tetrahedron Letters 27, 3655, (1986)] előállíthatók.

- 45 A reakció lejárásának módja az alkalmazott kiindulási anyagoktól függ, lényegében nincsenek kritikus körülmények a reakció lejárásában.

- 50 Az eljárás egyik előnyös megvalósítási módja szerint a (VI) általános képletű vegyületet a választott oldószerben oldva hozzáadjuk az (V) általános képletű vegyület oldószerrel készült szuszpenziójához; másik megvalósítási mód szerint az RYM általános képletű fémsót adjuk szilárd formában, vagy szuszpenzió formájában a (VI) általános képletű vegyület oldatához.

- 55 A (II) általános képletű vegyületeket a fenti eljárásán kívül más, piretroidok területéről ismert szokásos szintetikus eljárások alkalmazásával is előállíthatjuk, a (III) általános képletű polifluor-halogénezett éterekből – a képletben

- 60 X és Y jelentése az (I) általános képletre megadott, Z és Z' jelentése azonos vagy eltérő halogénatom – kiindulva.

- 65 Ha X jelentése hidrogénatom, metilcsoport vagy trifluor-metil- csoport, akkor Z és Z' jelentése előnyösen klór-, bróm- vagy jódatom; ha X jelentése fluoratom, Z=Z'-bróm- vagy klóratom, vagy Z je-

lentése fluoratom és Z' jelentése jódatom; ha X jelentése klóratom, Z és Z' jelentése brómatom vagy klóratom lehet; ha X jelentése brómatom, Z és Z' jelentése azonosan brómatom.

A (III) általános képletű vegyületek ismertek, vagy a szakirodalomból ismert eljárásokkal [például Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 24, 871 (1985); 3 388 078 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás (C. A. 69, 28654a); J. Org. Chem. 50, 4047-4051 (1985)] előállíthatók.

A (II) általános képletű vegyületeket előnyösen az alább ismertetett eljárások egyikével állíthatjuk elő.

A) eljárás

A 2539895 számú német közrebocsátási iratban (1976) vagy a [Bull. Chem. Soc. Jpn. 52, 1511 (1979)] irodalmi helyen ismertetett eljáráshoz hasonló módon azokat a (II) általános képletű vegyületeket, amelyek képletében R₂ jelentése etilcsoport, úgy állíthatjuk elő, hogy a (III) általános képletű vegyületet 3,3-dimetil-penténsav-etil-észterhez adjuk, megfelelő gyökös reakció-promoter jelenlétében (1A lépés); és a kapott adduktumot ciklizáljuk (2A lépés); majd bázis jelenlétében dehalogénezük (3A lépés), a 2. reakcióvázlat megfelelően.

B) eljárás

A 187674 számú európai szabadalmi leírásban ismertetett eljáráshoz hasonlóan a (II) általános képletű vegyületeket, amelyek képletében R₂ jelentése etilcsoport, úgy is előállíthatjuk, hogy egy (III) általános képletű vegyületet káronaldehiddel (etil-2,2-dimetil-3-formil-ciklopropánkarboxiláttal) reagáltatjuk, fém – például cink vagy magnézium – jelenlétében (1B lépés); ezután a (IV) általános képletű karbinolt – például acetilezéssel – dehidro-halogénezük, majd cinkkel kezeljük (2B lépés), a 3. reakcióvázlatnak megfelelően.

C) eljárás

Azokat a (II) általános képletű vegyületeket, amelyek képletében R₂ jelentése hidrogénatom, például a [J. A. C. S. 101, 5853 (1979)] irodalmi helyen ismertetett eljárás szerint úgy állíthatjuk elő, hogy egy (III) általános képletű vegyületet akrilsavhoz adunk, gyökös reakció-promoter jelenlétében (1C lépés); a kapott adduktumot savkloriddá alakítjuk (2C lépés); és a savkloridot trietil-aminnal és izobutilénnel reagáltatjuk (3C lépés); a kapott köztiterméket katalikus mennyiségű trietil-amin segítségével izomerizáljuk (4C lépés), és a kapott 4-halogén-ciklobutanont bázissal szobahőmérsékleten kezelve Favorskii-átrendeződésnek vetjük alá (5C lépés), majd a kapott vegyületet bázissal kezelve (II) általános képletű vegyületté alakítjuk (6C lépés), a 4. reakcióvázlatnak megfelelően.

Az A) és C) eljárások segítségével túlnyomóan cisz-konfigurációjú (II) általános képletű vegyületeket kapunk általában, a ciklopropángyűrűt tekintve, míg a B) eljárás segítségével, 1:1 tömeg arányú cisz-transz-izomer káronaldehidet használva transz-izomerben gazdag (II) általános képletű terméket nyerünk.

Az (I) általános képletű vegyületek izomerelegyek formájában is lehetnek.

Az izomerelegyeket ismert eljárásokkal választhatjuk szét egyes izomerekre, ilyen eljárás például az oszlopkromatográfia vagy a vékonyréteg-kromatográfia.

A találmány szerinti eljárás során izolálhatjuk és alkalmazhatjuk az egyes sztérikus és/vagy konfigurációs izomereket, vagy használhatjuk közvetlenül az izomerelegyeket, vagy az izomerek nem tökéletes elválasztásával kapott izomerelegyeket is.

Mint már említettük, az (I) általános képletű vegyületek nagy iszekticid és akaricid aktivitással rendelkeznek.

Jellemzőjük, hogy széles spektrumú hatást mutatnak a különféle családokba – például Lepidoptera, Diptera, Coleptera, Aphides vagy egyéb hasonló családokba – tartozó rovarok ellen, továbbá atkaölő hatásuk is megfelelő.

Fenti előnyös tulajdonságaik következtében az (I) általános képletű vegyületeket a mezőgazdaság területén növényvédőszerként hatóanyagaként, és az emberre, háziállatokra vagy tenyésztőállatokra káros rovarok ellen is használhatjuk.

Az (I) általános képletű vegyületeket célszerűen megfelelő készítmények formájában alkalmazhatjuk a gyakorlatban a mezőgazdasági vagy egyéb területeken.

A fenti készítmények egy vagy több (I) képletű hatóanyag mellett inert szilárd hordozóanyagot – például kaolint, szilícium-dioxidot, talkumot, attapulgit, diatomaföldet vagy egyéb hasonló anyagot –, vagy cseppfolyós vivőanyagot – például szerves oldószereket, növényi olajokat, ásványi olajokat, vizet, vagy ezek elegyeit – és adott esetben egyéb adalékanyagokat – például felületaktív szereket, szuszpendálószereket, diszpergálószereket, vagy nedvesítőszereket – tartalmazhatnak.

Bizonyos esetekben, amikor erre szükség van, vagy a találmány szerinti készítmény spektrumának bővítésére más hatóanyagokat – például más inszekticid vagy akaricid hatású vegyületeket, herbicideket, fungicideket vagy tápanyagokat – is tartalmazhatnak a találmány szerinti készítmények.

Az alkalmazási dózis számos tényezőtől függ, többek között a fertőzés mértékétől, az alkalmazott készítmények típusától, az éghajlati és környezeti tényezőktől.

Gyakorlatilag a mezőgazdaság területén az (I) általános képletű vegyületeket 10 és 500 g/ha közötti dózisban alkalmazva megfelelő eredményt érünk el.

A találmányt közelebbről – a korlátozás szándéka nélkül – az alábbi példák segítségével kívánjuk ismertetni.

1. példa

transz- α -Ciano-m-fenoxi-benzil-2,2-dimetil-3-[2-klór-2-(metoxi-difluor-metil)-vinil]-ciklopropánkarboxilát (I. vegyület) előállítása

1,5 g transz-2,2-dimetil-3-[2-klór-2-(metoxi-difluor-metil)-vinil]-ciklopropánkarbonsavat – amelyet a 6. példában leírtak szerint állítunk elő – 15 ml benzolban oldunk. Az oldathoz cseppenként 3,5 g oxalil-dikloridot adunk. A reakcióelegyet inert atmoszférában, szobahőmérsékleten 3 órán keresztül keverjük, majd az oldószert csökkentett nyomáson elpárologtatjuk. A maradékot vízmentes dietil-éterrel

kezeljük, majd 2,25 g α -ciano-m-fenoxi-benzil-alkohol 3 ml piridinnel és 20 ml vízmentes dietil-éterrel készült oldatába csepegtetjük.

Az elegyet egy éjszakán keresztül keverjük, a kivált csapadékot szűrjük, a szűrletet 1 tömeg %-os hidrogén-klorid-oldattal, hidrogén-karbonát-oldattal és sóoldattal mossuk, szárítjuk és bepároljuk.

3,5 g cím szerinti nyersterméket kapunk, olaj formájában, amelyet szilikagélen kromatografálva 2,1 g cím szerinti tiszta terméket kapunk.

NMR-spektrum (CDCl_3) δ : 1,15–1,3 (m, 6H), 1,75 (d, 1H), 2,3–2,55 (dd, 1H), 3,6 (s, 3H), 6,05 (d, 1H), 6,35 (d, 1H), 6,85–7,5 (m, 9H).

Tömegspektrum: 461 (M^+ , 0,1%), 209 (100%), 208, 181, 81 (CF_2OCH_3).

2. példa

cisz- α -Ciano-m-fenoxi-benzil-2,2-dimetil-3-{2-klór-2-[(p-klór-fenoxi)-difluor-metil]-vinil}-ciklopropán-karboxilát (2. vegyület) előállítás

1,5 g *cisz*-2,2-dimetil-3-{2-klór-2-[(p-klór-fenoxi)-difluor-metil]-vinil}-ciklopropánkarbonsavat – amelyet a 7. példában leírtak szerint állítunk elő – 15 ml bezolban oldunk. Az oldathoz 2,5 ml oxalil-dikloridot adunk. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten 3 órán keresztül keverjük, majd az oldószert rotációs bepárló készülékkel eltávolítjuk. A maradékot vízmentes dietil-éterrel kezeljük, majd 2 g α -ciano-m-fenoxi-benzil-alkohol 3 ml piridinnel és 20 ml vízmentes dietil-éterrel készült oldatába csepegtetjük. A reakcióelegyet egy éjszakán keresztül keverjük, majd a kivált csapadékot leszűrjük, a szűrletet 1 tömeg %-os hidrogén-klorid-oldattal, majd sóoldattal mossuk, szárítjuk és bepároljuk.

3 g cím szerinti nyersterméket kapunk olaj formájában, amelyet szilikagélen kromatografálva tisztítunk. 1,9 g cím szerinti tiszta vegyületet kapunk.

NMR-spektrum (CDCl_3) δ : 1,25 (széles s, 6H), 1,6–2,35 (m, 2H), 6,2 (d, 1H), 7,5–6,6 (m, 14H).

3. példa

transz- α -Ciano-m-fenoxi-benzil-2,2-dimetil-3-{2-klór-2-[(p-klór-fenoxi)-difluor-metil]-vinil}-ciklopropánkarboxilát (3. vegyület) előállítás

1,8 g *transz*-2,2-dimetil-3-{2-klór-2-[(p-klór-fenoxi)-difluor-metil]-vinil}-ciklopropánkarbonsavat – amelyet a 8. példában leírtak szerint állítunk elő – 15 ml bezolban oldunk. Az oldathoz 2,5 g oxalil-dikloridot adunk. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten 3 órán keresztül keverjük, majd az oldószert rotációs bepárló készülékkel eltávolítjuk.

A maradékot vízmentes dietil-éterrel kezeljük, majd 2 g α -ciano-m-fenoxi-benzil-alkohol 3 ml piridinnel és 20 ml vízmentes dietil-éterrel készült oldatába csepegtetjük. A reakcióelegyet egy éjszakán keresztül keverjük, a kivált csapadékot leszűrjük, a szűrletet 1 tömeg %-os sósavoldattal, hidrogén-karbonát-oldattal, majd sóoldattal mossuk, szárítjuk és bepároljuk.

3 g cím szerinti vegyületet kapunk nyerstermékként, olaj formájában, amelyet szilikagélen kromatografálva tisztítunk. 1,9 g cím szerinti tiszta terméket kapunk.

NMR-spektrum (CDCl_3) δ : 1,32–1,13 (m, 6H), 1,7 (d, 1H), 2,4 (dd, 1H), 6,0 (d, 1H), 6,18 (d, 1H), 7,5–6,6 (m, 13H).

4. példa

cisz- α -Ciano-m-fenoxi-benzil-2,2-dimetil-3-{2-klór-2-[(p-etoxi-fenoxi)-difluor-metil]-vinil}-ciklopropánkarboxilát (4. vegyület) előállítás

1,5 g *cisz*-2,2-dimetil-2-{2-klór-2-[(p-etoxi-fenoxi)-difluor-metil]-vinil}-ciklopropánkarbonsav – amelyet a 9. példa szerint állítunk elő – 15 ml benzollal készült oldatához 3,5 g tionil-kloridot adunk. A reakcióelegyet 80 °C-on 2 órán keresztül keverjük, majd csökkentett nyomáson bepároljuk. A maradékot vízmentes dietil-éterrel kezeljük, majd 2,25 g m-fenoxi-benzaldehid-ciano-hidrin 3 ml trietil-amminal és 20 ml vízmentes dietil-éterrel készült oldatába csepegtetjük.

A reakcióelegyet egy éjszakán keresztül keverjük, a kivált csapadékot leszűrjük, a szűrletet 1 tömeg %-os sósavoldattal, hidrogén-karbonát-oldattal, majd sóoldattal mossuk, szárítjuk és bepároljuk.

3,2 g nyersterméket kapunk, olaj formájában, amelyet szilikagélen kromatografálva tisztítunk. 2 g cím szerinti tiszta vegyületet kapunk.

NMR-spektrum (CDCl_3) δ : 1,1–1,4 (m, 9H), 2,3–1,8 (m, 2H), 3,86 (q, 2H), 6,15 (d, 1H), 7,5–6,6 (m, 14H).

5. példa

Az 1–4. példában leírtak szerint eljárva állítjuk elő az alábbi vegyületeket is, izomeregeik formájában.

– α -Ciano-3-fenoxi-benzil-2,2-dimetil-3-[2-bróm-2-(metoxi-difluor-metil)-etenil]-ciklopropánkarboxilátot (5. vegyületet) 2,2-dimetil-3-[2-bróm-2-(metoxi-difluor-metil)-etenil]-ciklopropánkarbonsavból kiindulva;

– α -Ciano-3-fenoxi-benzil-2,2-dimetil-3-[2-klór-2-(etil-tio-difluor-metil)-etenil]-ciklopropánkarboxilátot (6. vegyületet) és

– 3-fenoxi-benzil-2,2-dimetil-3-[2-klór-2-(etil-tio-difluor-metil)-etenil]-ciklopropánkarboxilátot (7. vegyületet) 2,2-dimetil-3-[2-klór-2-(etil-tio-difluor-metil)-etenil]-ciklopropánkarbonsavból kiindulva;

– 3-fenoxi-benzil-2,2-dimetil-3-{2-klór-2[(2,2,2-trifluor-etoxi)-difluor-metil]-etenil}-ciklopropánkarboxilátot (8. vegyületet),

– α -ciano-3-fenoxi-benzil-2,2-dimetil-3-{2-klór-2[(2,2,2-trifluor-etoxi)-difluor-metil]-etenil}-ciklopropánkarboxilátot (9. vegyületet),

– 3-fenoxi-4-fluor-benzil-2,2-dimetil-3-{2-klór-2[(2,2,2-trifluor-etoxi)-difluor-metil]-etenil}-ciklopropánkarboxilátot (10. vegyületet),

– α -ciano-3-fenoxi-4-fluor-benzil-2,2-dimetil-3-{2-klór-2[(2,2,2-trifluor-etoxi)-difluor-metil]-etenil}-ciklopropánkarboxilátot (11. vegyületet),

– 3-benzil-benzil-2,2-dimetil-3-{2-klór-2[(2,2,2-trifluor-etoxi)-difluor-metil]-etenil}-ciklopropánkarboxilátot (12. vegyületet) és

– α -ciano-3-(2-piridil-oxi)-benzil-2,2-dimetil-3-{2-klór-2[(2,2,2-trifluor-etoxi)-difluor-metil]-etenil}-ciklopropánkarboxilátot (13. vegyületet) 2,2-dimetil-3-{2-klór-2[(2,2,2-trifluor-etoxi)-difluor-metil]-etenil}-ciklopropánkarbonsavból kiindulva;

– α -ciano-3-fenoxi-benzil-2,2-dimetil-3-{2-fluor-2[(2,2,2-trifluor-etoxi)-difluor-metil]-etenil}-ciklopropánkarboxilátot (14. vegyületet) 2,2-dimetil-3-{2-fluor-2[(2,2,2-trifluor-etoxi)-difluor-metil]-etenil}-ciklopropánkarbonsavból kiindulva;

– α -ciano-3-fenoxi-benzil-2,2-dimetil-3-{2-klór-2-[2,2,3,3-tetrafluor-propoxi]-difluor-metil}-etenil}-ciklopropán-karboxilátot (15. vegyületet) 2,2-dimetil-3-{2-klór-2-[(2,2,3,3-tetrafluor-propoxi)-difluor-metil]-etenil}-ciklopropánkarbonsavból kiindulva;

– 3-benzil-benzil-2,2-dimetil-3-{2-klór-2-[(2,2,3,3-pentafluor-propoxi)-difluor-metil]-etenil}-ciklopropánkarboxilátot (16. vegyületet),

– α -ciano-3-(2-piridil-oxi)-benzil-2,2-dimetil-3-{2-klór-2-[(2,2,3,3-pentafluor-propoxi)-difluor-metil]-etenil}-ciklopropánkarboxilátot (17. vegyületet), és

– α -etenil-3-fenoxi-benzil-2,2-dimetil-3-{2-klór-2-[(2,2,3,3-pentafluor-propoxi)-difluor-metil]-etenil}-ciklopropánkarboxilátot (18. vegyületet) 2,2-dimetil-3-{2-klór-2-[(2,2,3,3-pentafluor-propoxi)-difluor-metil]-etenil}-ciklopropánkarbonsavból kiindulva.

6. példa

transz-2,2-Dimetil-3-[2-klór-2-(metoxi-difluor-metil)-vinil]-ciklopropánkarbonsav előállítása

1B) lépés

Hűtővel és mágneses keverővel ellátott, háromnyakú lombikba nitrogénatmoszférában 100 ml vízmentes dimetil-formamidot, 8,5 g (0,05 mól) cisz-transz-izomerek 1:1 arányú elegyéből álló káronal-dehidet és 3,5 g cinket mérünk, majd az elegyhez keverés közben 12 g $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CCl}_3$ -t csepegtetünk.

Az elegyet 2 órán keresztül 40 °C-on tartjuk, ezután szobahőmérsékletre hűtjük és a reakciót 10 tömeg %-os hidrogén-klorid hozzáadásával leállítjuk. Az elegyet háromszor 100 ml dietil-éterrel extraháljuk, az extraktumot telített hidrogén-karbonát-oldattal, vízzel, majd sóoldattal mossuk, szárítjuk és bepároljuk. 14 g sárga olaj formájában 2,2-dimetil-3-(1-hidrox-2,2-diklór-3,3-difluor-3-metoxi-propil)-ciklopropánkarbonsav-etil-étert kapunk, amelyet további tisztítás nélkül felhasználunk a következő reakciólépésben.

2B) lépés

14 g 1B) lépésben kapott nyersteget 30 ml vízmentes dimetil-formamidban és 10 ml piridinben oldunk. Az elegybe 10 ml ecetsavanhidridet csepegtetünk, és az elegyet 60 °C-on 3 órán keresztül melegítjük. A karbinol konverzióját gáz-folyadék-kromatográfián követjük. A konverzió befejeztével az elegyhez 8 ml jégecetet és 4 g cinket adunk, és további 2 órán keresztül 60 °C-on tartjuk.

A reakcióelegyet ezután lehűtjük, vízzel hígítjuk és dietil-éterrel néhányszor extraháljuk; az éteres extraktumokat összegyűjtjük, hidrogén-karbonát-oldattal és telített sóoldattal mossuk, szárítjuk és bepároljuk.

6 g nyersteget kapunk, amelyet szilikagélén kromatografálunk, az eluálást hexán és dietil-éter 9:1 térfogatarányú elegyével végezzük. 3,9 transz-etil-2,2-dimetil-3-[2-klór-2-(metoxi-difluor-metil)-vinil]-ciklopropánkarboxilátot kapunk.

NMR-spektrum (CDCl_3) δ : 1,1–1,4 (m, 9H), 1,8 (d, 1H), 2,4 (dd, 1H), 3,6 (s, 1H), 3,9 (q, 2H), 6,05 (d, 1H).

Hidrolízis

3,9 g 2B) lépésben kapott terméket 30 ml, 1,68 g kálium-hidroxidot tartalmazó 95 tömeg %-os etanolban oldunk.

A kapott oldatot keverés közben 60 °C-on 2 órán keresztül melegítjük. A reakcióelegyet csökkentett nyomáson bepároljuk, dietil-éterrel kezeljük és 10 tömeg %-os nátrium-karbonát-oldattal mossuk. A vizes extraktumokat ezután dietil-éterrel újra mossuk, és 10 tömeg %-os sósavoldattal megsavanyítjuk.

A savas oldatot dietil-éterrel néhányszor extraháljuk, az extraktumokat összegyűjtjük, telített sóoldattal mossuk, nátriummal dehidratáljuk és rotációs bepárló készülék segítségével bepároljuk. 3,3 g cím szerinti vegyületet kapunk.

NMR-spektrum (CDCl_3) δ : 1,2–1,35 (s, 6H), 1,8 (d, 1H), 2,4 (dd, 1H), 3,6 (s, 3H), 6,03 (d, 1H), 9,7 (széles s, 1H).

7. példa

cisz-2,2-Dimetil-3-[2-klór-2-[(p-klór-fenoxi)-difluor-metil]-vinil]-ciklopropánkarbonsav előállítása

1A) lépés

Háromnyakú lombikba nitrogénatmoszférában 7,4 g 1-(p-klór-fenoxi)-1,1-difluor-2,2,2-triklór-etán, 3,9 g etil-3,3-dimetil-pentanoátot, 30 ml acetónitril, 1 g réz(I)-kloridot és 1,5 g dipiridilt mérünk. A reakcióelegyet 80 °C-on mágneses keverő segítségével 4 órán keresztül keverjük. A reakcióelegyet ezután lehűtjük, dietil-éterrel hígítjuk, az oldhatatlan sókat szűrővel eltávolítjuk, a szűrletet híg sósavoldattal, majd hidrogén-karbonát-oldattal és sóoldattal mossuk, vízmentesítjük és szárítjuk.

10,55 g olaj formájában etil-3,3-dimetil-4,6,6-triklór-7,7-difluor-7-(p-klór-fenoxi)-heptanoátot kapunk, amelyet a következő reakciólépésben minden tisztítás nélkül felhasználunk.

2A) lépés

Az 1A) lépésben kapott nyersteget 4,1 g nátrium-etilát 125 ml vízmentes etanollal készült oldatába csepegtetjük.

A reakcióelegyet szobahőmérsékleten 2 órán keresztül keverjük, majd az oldószert csökkentett nyomáson elparologtatjuk, a maradékot 5 tömeg %-os sósavoldattal megsavanyítjuk és dietil-éterrel néhányszor extraháljuk; a szerves extraktumokat összegyűjtjük, hidrogén-karbonát-oldattal, vízzel és sóoldattal mossuk, vízmentesítjük és szárítjuk, majd szilikagélén kromatografáljuk. 4,2 g etil-2,2-dimetil-3-[2,2-diklór-3,3-difluor-3-(p-klór-fenoxi)-propil]-ciklopropánkarboxilátot kapunk.

NMR-spektrum (CDCl_3) δ : 1,1–1,35 (m, 9H), 1,65–2,2 (m, 2H), 3,15–3,3 (m, 2H), 4,02 (q, 2H), 7,0–7,4 (m, 4H).

3A) lépés

A 2A) lépésben kapott terméket 50 ml vízmentes dimetil-formamidban oldjuk. Az oldathoz 3,2 g diaza-biciklo-undekánt (DBU-t) adunk, és a reakcióelegyet 100 °C-on 4 órán keresztül keverjük. Az oldatot ezután lehűtjük, 10 tömeg %-os sósavoldattal megsavanyítjuk és dietil-éterrel néhányszor extraháljuk. Az éteres extraktumokat vízzel többször mossuk, majd vízmentesítjük, szárítjuk és szilikagélén kromatografáljuk. 2,7 g cisz-etil-2,2-dimetil-3-[2-klór-2-[(p-klór-fenoxi)-difluor-metil]-vinil]-ciklopropánkarboxilátot kapunk.

NMR-spektrum (CDCl₃) δ: 1,15–1,4 (m, 9H), 1,65–2,4 (m, 2H), 4,05 (q, 2H), 6,8 (d, 1H), 7,0–7,35 (m, 4H).

Hidrolízis

2,7 g 3A) lépésben kapott terméket 30 ml, 1,38 g kálium-hidroxidot tartalmazó 95 tömeg %-os etanolban oldunk.

A kapott oldatot 60 °C-on 2 órán keresztül keverjük. A reakcióelegyet ezután csökkentett nyomáson bepároljuk, a maradékot dietil-éterrel kezeljük és 10 tömeg %-os nátrium-karbonát-oldattal mossuk. A vizes extraktumot dietil-éterrel újra mossuk, majd 10 tömeg %-os sósavoldattal megsavanyítjuk.

A savas oldatot dietil-éterrel néhányszor extraháljuk, az extraktumokat egyesítjük, telített sóoldattal mossuk, vízmentes nátrium-szulfát felett vízmentesítjük és rotációs bepárló készülékkel bepároljuk. 2,2 g cím szerinti vegyületet kapunk.

8. példa

transz-2,2-Dimetil-3-{2-klór-2-[(p-klór-fenoxi)-difluor-metil]-vinil}-ciklopropánkarbonsav előállítása

1B) lépés

Hűtővel és mágneses keverővel felszerelt háromnyakú lombikba 50 ml vízmentes dimetil-formamidot, 4,25 g (0,025 mól) *cisz-transz-izomerek 1:1* tömeg arányú elegyből álló káronaldehidet, 1,75 g cinket mérünk, nitrogénatmoszférában.

A reakcióelegyet keverés közben 10 g 1-(p-klór-fenoxi)-1,1-difluor-2,2,2-triklór-etánt csepegtetünk. Az elegyet 40 °C-on 2 órán keresztül melegítjük, majd szobahőmérsékleten hűtjük és a reakciót 10 tömeg %-os sósavoldattal hozzáadásával leállítjuk.

Az elegyet háromszor 70 ml dietil-éterrel extraháljuk, az extraktumot telített hidrogén-karbonát-oldattal, vízzel majd sóoldattal mossuk, vízmentesítjük és szárítjuk.

11 g etil-2,2-dimetil-3-[1-hidroxi-2,2-diklór-3,3-difluor-3-(p-klór-fenoxi)-propil]-ciklopropánkarboxilátot kapunk, sárga olaj formájában.

2B) lépés

11 g 1B) lépésben kapott terméket 20 ml vízmentes dimetil-formamidban és 5 ml piridinben oldunk. Az elegyet 5 ml ecetsavanhidridet csepegtetünk, és 60 °C-on 3 órán keresztül melegítjük. A karbinol konverzióját gáz-folyadék-kromatográfián követjük.

A konverzió befejeztével az elegyhez 4 ml jégacetet és 2 g cinket adunk, és 60 °C-on további 2 órán keresztül melegítjük.

A reakcióelegyet ezután lehűtjük, vízzel hígítjuk és dietil-éterrel néhányszor extraháljuk; az éteres extraktumokat összegyűjtjük, hidrogén-karbonát-oldattal, vízzel és sóoldattal mossuk, vízmentesítjük és szárítjuk.

5 g nyersteget kapunk, amelyet szilikagélén kromatográfián tisztítjuk. 3,1 g *transz-etil-2,2-dimetil-3-{2-klór-2-[(p-klór-fenoxi)-difluor-metil]-vinil}-ciklopropánkarboxilátot* kapunk.

NMR-spektrum (CDCl₃) δ: 1,0–1,3 (m, 9H), 1,6 (d, 1H), 2,3 (dd, 1H), 4,02 (q, 2H), 6,05 (d, 1H), 7,15 (q, 9H).

Hidrolízis

3,1 g (0,0082 mól) 2B) lépésben kapott észtert 30 ml, 1,05 g kálium-hidroxidot tartalmazó 95 tömeg %-os etanolban oldunk.

A kapott oldatot 60 °C-on 2 órán keresztül keverjük.

Az elegyet csökkentett nyomáson bepároljuk, dietil-éterrel kezeljük és 10 tömeg %-os nátrium-karbonát-oldattal mossuk. A vizes extraktumot dietil-éterrel újra mossuk, majd 10 %-os sósavoldattal megsavanyítjuk.

A savas oldatot dietil-éterrel néhányszor extraháljuk, az extraktumokat összegyűjtjük, telített sóoldattal mossuk, vízmentes nátrium-szulfát felett szárítjuk és rotációs bepárló készülékkel bepároljuk. 2,7 g cím szerinti vegyületet kapunk.

9. példa

cisz-2,2-Dimetil-3-{2-klór-2-[(p-etoxi-fenoxi)-difluor-metil]-vinil}-ciklopropánkarbonsav előállítása

1A) lépés

Háromnyakú lombikba nitrogénatmoszférában 60 ml acetonnitrilt, 6 g (19,6 mmól) 1-(p-etoxi-fenoxi)-1,1-difluor-2,2,2-triklór-etánt, 4,6 g (29,5 mmól) etil-3,3-dimetil-4-pentenoátot, 0,2 g (2 mmól) vízmentes réz(I)-kloridot és 0,3 g (2 mmól) dipiridilt mérünk, a fent megadott sorrendben.

Az elegyet mágneses keverő segítségével 80 °C-on 4 órán keresztül keverjük. Az elegyet ezután lehűtjük, vízzel hígítjuk, az oldhatatlan sókat leszűrjük és a szűrletet híg sósavoldattal, hidrogén-karbonát-oldattal, majd telített sóoldattal mossuk, szárítjuk és bepároljuk.

9,14 g etil-3,3-dimetil-4,6,6-triklór-7,7-difluor-7-(p-etoxi-fenoxi)-heptanoátot kapunk, olaj formájában, amelyet a következő reakciólépésben minden tisztítás nélkül felhasználunk.

2A) lépés

Háromnyakú lombikba nitrogénatmoszférában 100 ml vízmentes etanolt, 3,4 g nátrium-etilátot és 9,14 g 1A) lépés szerint előállított nyersteget mérünk.

A reakcióelegyet szobahőmérsékleten 2 órán keresztül keverjük, majd az oldószert csökkentett nyomáson elpárologtatjuk; a maradékot 5 tömeg %-os sósavoldattal megsavanyítjuk és dietil-éterrel néhányszor extraháljuk; a szerves extraktumokat összegyűjtjük, hidrogén-karbonát-oldattal, vízzel és sóoldattal mossuk, szárítjuk és bepároljuk.

6,3 g etil-2,2-dimetil-3-[2,2-diklór-3,3-difluor-3-(p-etoxi-fenoxi)-propil]-ciklopropánkarboxilátot kapunk, nyerstegetként, olaj formájában, amelyet a következő reakciólépésben tisztítás nélkül használunk fel.

3A) lépés

A 2A) lépésben kapott terméket 50 ml vízmentes dimetil-formamidban oldjuk.

Az oldathoz 3,2 g DBU-t (diaz-biciklo-undecént) adunk, és az elegyet 100 °C-on 4 órán keresztül melegítjük. Ezután az oldatot lehűtjük, 10 tömeg %-os sósavoldattal megsavanyítjuk és dietil-éterrel néhányszor extraháljuk. Az éteres extraktumokat vízzel többször mossuk, majd szárítjuk, bepároljuk, és szilikagélén kromatografálva tisztítjuk. 1,8 g *cisz-etil-2,2-dimetil-3-{2-klór-2-[(p-etoxi-fenoxi)-difluor-metil]-vinil}-ciklopropánkarboxilátot* kapunk.

NMR-spektrum (CDCl₃) δ: 1,1–1,5 (m, 12H), 1,7–2,4 (m, 2H), 3,7–4,2 (m, 4H), 6,6–7,15 (m, 5H).

Hidrolízis

1,8 g 3A) lépésben kapott terméket 30 ml, 0,55 g porított kálium-hidroxidot tartalmazó 95%-os etanolban oldunk.

A kapott oldatot 60 °C-on 2 órán keresztül keverjük.

Az elegyet csökkentett nyomáson bepároljuk, dietil-éterrel kezeljük és 10 tömeg %-os nátrium-karbonát-oldattal mossuk. A vizes extraktumot dietil-éterrel újra mossuk, és 10%-os sósavoldattal megsavanyítjuk.

A savas oldatot dietil-éterrel néhányszor extraháljuk, az extraktumokat összegyűjtjük, telített sóoldattal mossuk, szárítjuk és rotációs bepárló készülékben bepároljuk. 2,2 g cím szerinti vegyületet kapunk.

10. példa

transz-Etil-2,2-dimetil-3-{2-klór-2-[(2,2,2-trifluor-etoxi)-difluor-metil]-etenil}-ciklopropánkarboxilát előállítása

Csepegtetőlécsérrel és mágneses keverővel felszerelt háromnyakú lombikba 20 ml vízmentes tetrahidrofuránt és 480 mg (10 mmól) 50 tömeg %-os vazelinolajos nátrium-hidrid-szuszpenziót mérünk. A szuszpenzióhoz óvatosan, a hőmérsékletet 20 °C-on tartva 1 g (10 mmól) 2,2,2-trifluor-etanolt adunk.

Néhány perc múlva az oldat kitisztul, ekkor -30 °C-ra hűtjük, és cseppenként hozzáadjuk 3,1 g (10 mmól) *transz-etil-2,2-dimetil-3-[(1-acetoxi-2-klór-3,3-difluor)-2-propenil]-ciklopropánkarboxilát* oldatát. A reakcióelegyet 15 percen keresztül -30 °C-on tartjuk, majd a reakciót 30 ml telített ammónium-klorid-oldat hozzáadásával leállítjuk; az elegyet dietil-éterrel extraháljuk, telített hidrogén-karbonát-oldattal, majd sóoldattal mossuk, szárítjuk és bepároljuk. Szilikagélen gyors kromatográfiás eljárással tisztítva 3 g (86%) teméket (1) kapunk.

NMR-spektrum (CDCl₃) δ: 1,2–1,35 (m, 9H), 1,75 (d, 1H), 2,4 (dd, 1H), 4,15 (q, 2H), 4,2 (q, 2H), 6,15 (d, 1H).

11. példa

transz-Etil-2,2-dimetil-3-{2-klór-2-[(2,2,3,3-tetrafluor-propoxi)-difluor-metil]-etenil}-ciklopropánkarboxilát előállítása

Csepegtetőlécsérrel és mágneses keverővel felszerelt háromnyakú lombikba 20 ml vízmentes tetrahidrofuránt és 480 mg (10 mmól) 50 tömeg %-os vazelinolajos nátrium-hidrid-szuszpenziót mérünk. A szuszpenzióhoz óvatosan, a hőmérsékletet 20 °C-on tartva 1,32 g (10 mmól) 2,2,3,3-tetrafluor-propanolt adunk.

Néhány perc múlva, amikor az oldat kitisztul, az oldatot -30-ra hűtjük, és cseppenként hozzáadjuk 3,1 g (10 mmól) *transz-etil-2,2-dimetil-3-[(1-acetoxi-2-klór-3,3-difluor)-2-propenil]-ciklopropánkarboxilát* oldatát. A reakcióelegyet 10 percen keresztül -30 °C-on tartjuk, majd a reakciót 30 ml telített ammónium-klorid hozzáadásával leállítjuk. Az elegyet dietil-éterrel extraháljuk, telített hidrogén-karbonát-oldattal, majd sóoldattal mossuk, vízmentesítjük és szárítjuk. Szilikagélen gyors kromatográfiás eljárással tisztítva 3,2 g (84%) cím szerinti terméket (2) kapunk.

NMR-spektrum (CDCl₃) δ: 1,2–1,35 (m, 9H), 1,75 (d, 1H), 2,4 (dd, 1H), 4,2 (q, 2H), 4,2 (t, 2H), 5,95 (tt, 1H), 6,15 (d, 1H).

12. példa

transz-Etil-2,2-dimetil-3-{2-klór-2-(metoxi-difluor-metil)-etenil}-ciklopropánkarboxilát előállítása

Csepegtetőlécsérrel és mágneses keverővel felszerelt háromnyakú lombikba 20 ml vízmentes tetrahidrofuránt és 3,1 g (10 mmól) *transz-etil-2,2-dimetil-3-[(1-acetoxi-2-klór-3,3-difluor)-2-propenil]-ciklopropánkarboxilát*ot mérünk. Az elegyet -30 °C-ra hűtjük, és részletekben hozzáadunk 540 mg (10 mmól) nátrium-metilátot. A reakcióelegyet 30 percen keresztül -30 °C-on tartjuk, majd a reakciót telített ammónium-klorid-oldat hozzáadásával leállítjuk.

A kapott elegyet dietil-éterrel extraháljuk, telített hidrogén-karbonát-oldattal, majd sóoldattal mossuk, szárítjuk és bepároljuk.

Szilikagélen kromatografálva 2,6 g (92%) cím szerinti vegyületet (3) kapunk.

NMR-spektrum (CDCl₃) δ: 1,1–1,4 (m, 9H), 1,8 (d, 1H), 2,4 (dd, 1H), 3,6 (s, 3H), 3,9 (q, 2H), 6,05 (d, 1H).

13. példa

transz-Etil-2,2-dimetil-3-{2-klór-2-[(1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propil-oxi)-difluor-metil]-etenil}-ciklopropánkarboxilát előállítása

Csepegtetőlécsérrel és mágneses keverővel felszerelt háromnyakú lombikba 20 ml vízmentes tetrahidrofuránt és 480 mg (10 mmól) 50 tömeg %-os vazelinolajos nátrium-hidrid-szuszpenziót mérünk. A szuszpenzióhoz óvatosan, a hőmérsékletet 20 °C-on tartva 1,68 g (10 mmól) 1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanolt adunk.

Az elegyet néhány perc múlva, szobahőmérsékleten 3,1 g (10 mmól) *transz-etil-2,2-dimetil-3-[(1-acetoxi-2-klór-3,3-difluor)-2-propenil]-ciklopropánkarboxilát*ot csepegtetünk. Az elegyet szobahőmérsékleten 2 órán keresztül keverjük. A reakciót 30 ml telített ammónium-klorid hozzáadásával leállítjuk; az elegyet dietil-éterrel extraháljuk, telített hidrogén-karbonát-oldattal, majd sóoldattal mossuk, vízmentesítjük és szárítjuk.

Szilikagélen kromatografálva 3,6 g (86%) cím szerinti vegyületet kapunk.

14. példa

transz-Etil-2,2-dimetil-3-{2-klór-2-(izopropil-tio-difluor-metil)-etenil}-ciklopropánkarboxilát előállítása

Csepegtetőlécsérrel és mágneses keverővel felszerelt háromnyakú lombikba 20 ml vízmentes tetrahidrofuránt és 480 mg 50 tömeg %-os (10 mmól) vazelinolajos nátrium-hidrid-szuszpenziót mérünk. A szuszpenzióhoz óvatosan, a hőmérsékletet 20 °C-on tartva 0,76 g (10 mmól) izopropántiólt adunk.

Néhány perc múlva, szobahőmérsékleten az elegyet 3,1 g (10 mmól) *transz-etil-2,2-dimetil-3-[(1-acetoxi-2-klór-3,3-difluor)-2-propenil]-ciklopropánkarboxilát*ot csepegtetünk. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten 2 órán keresztül keverjük. A reakciót 30 ml telített ammónium-klorid-oldat hozzáadásával leállítjuk, az elegyet dietil-éterrel extraháljuk, telített hid-

rogén-karbonát-oldattal, majd sóoldattal mossuk, vízmentesítjük és szárítjuk.

Szilikagélén kromatografálva 2,8 g (86%) cím szerinti vegyületet kapunk.

15. példa

transz-Etil-2,2-dimetil-3-[(2-fluor-2-[(2,2,2-trifluor-etoxi)-difluor-metil]-etenil]-ciklopropánkarboxilát előállítása

Csepegtetőcsérrel és mágneses keverővel felszerelt háromnyakú lombikba 20 ml vízmentes tetrahydrofuránt és 480 mg (10 mmól) 50 tömeg %-os vazelinolajos nátrium-hidrid-szuszpenziót mérünk. A szuszpenzióhoz óvatosan, a hőmérsékletet 20 °C-on tartva 1 g (10 mmól) 2,2,2-trifluor-etanolt adunk.

Néhány perc múlva az oldat kitisztult, ekkor -30 °C-ra hűtjük, és a hideg oldatba 2,95 g (10 mmól) transz-etil-2,2-dimetil-3-[(1-acetoxi-2-fluor-3,3-difluor)-2-propenil]-ciklopropánkarboxilát oldatát csepegtetjük.

A reakcióelegyet 30 percen keresztül -30 °C-on tartjuk, majd a reakciót 30 ml telített ammónium-klorid-oldat hozzáadásával leállítjuk; az elegyet dietil-éterrel extraháljuk, telített hidrogén-karbonát-oldattal, majd sóoldattal mossuk, vízmentesítjük és szárítjuk.

Szilikagélén gyorskromatográfiás eljárással 2,9 g (87%) cím szerinti vegyületet (1) kapunk.

NMR-spektrum (CDCl₃) δ: 1,05–1,3 (m, 9H), 1,55 (d, 1H), 2,2 (dd, 1H) 3,85–4,3 (m, 4H) 5,15 (dd, 1H).

16. példa

Inszeptikid és akaricid aktivitás meghatározása

A) Inszeptikid aktivitás *Macrosiphum euphorbiae* (levéltetű) ellen

Cserépben nevelt fiatal burgonyanövényt kifejlett nőstény levéltetűekkel fertőzzük, és a fertőzés után néhány órával bepermetezzük a vizsgálandó vegyület 10 tf %-os vizes acetondalattal készült szuszpenziójával. A kezelés után 24 órával meghatározzuk a levéltetvek %-os pusztulását, a csak 10 tömeg %-os vizes acetondalattal kezelt, kontroll növényeken észlelt pusztuláshoz viszonyítva.

B) Inszeptikid aktivitás *Leptinotarsa decemlineata* (fedelelesszárnyú) ellen

Cserépben nevelt, fiatal burgonyanövényt 4 napos fedelelesszárnyú lárvákkal fertőzzük. Ezután a növényt bepermetezzük a vizsgálandó vegyület 10 térfogat %-os vizes acetondalattal készült diszperziójával. A kezelés után 48 órával kiértékeljük a lárvák %-os pusztulását, a csak vizes acetondalattal permetezett növényeken észlelt pusztuláshoz viszonyítva.

C) Inszeptikid aktivitás *Aedes aegypti* (kétszárnyú) ellen

A kétszárnyúak lárváit 300 ml, a vizsgálandó vegyület 1 térfogat %-os vizes acetondalattal készült elegyét tartalmazó edénybe helyezzük.

48 óra múlva meghatározzuk a lárvák %-os pusztulását, a csak 1 tömeg %-os vizes acetondalattal helyezett lárvákhoz viszonyítva.

D) Akaricid aktivitás *Tetranychus urticae* ellen
Kifejlett atkák elleni aktivitás

Babnövény leveleiből készült kis korongokat kifejlett atkákkal fertőzzük, majd bepermetezzük a vizsgálandó vegyületet tartalmazó, 10 térfogat %-os vizes acetondalattal.

A kezelés után 24 órával meghatározzuk az atkák %-os pusztulását, a csak 10 térfogat %-os vizes acetondalattal kezelt korongokon észlelt pusztuláshoz viszonyítva.

Petéek elleni aktivitás

Babnövény leveleiből készült kis korongokat atkapetével fertőzzük, majd bepermetezzük a vizsgálandó vegyületet tartalmazó, 10 tömeg %-os vizes acetondalattal.

A kezelés után 7 nappal kiértékeljük a peték %-os pusztulását, a csak 10 tömeg %-os vizes acetondalattal kezelt növényeken észlelt pusztuláshoz viszonyítva.

A fenti módon meghatároztuk a találmány szerinti eljárással előállított vegyületek inszeptikid és akaricid aktivitását.

Az inszeptikid aktivitást a különböző dózisokban észlelt %-os pusztulás alapján értékeltük, és a következő skála szerint adtuk meg:

- 5 = teljes aktivitás (90%-nál nagyobb pusztulás)
- 4 = nagy aktivitás (80–90%-os pusztulás)
- 3 = elég jó aktivitás (60–70%-os pusztulás)
- 2 = közepes aktivitás (50–59%-os pusztulás)
- 1 = gyenge aktivitás (20–39%-os pusztulás)
- 0 = elhanyagolható aktivitás (0–19%-os pusztulás)

A vizsgálatok eredményeit az 1. táblázatban ismertetjük.

1. táblázat: (I) általános képletű vegyületek inszeptikid és akaricid aktivitása

Vegyület száma	Vizsgált organizmus / vizsgálati dózis			
	Macro-siphum euphorbiae	Aedes aegypti	Tetranychus urticae atka	Tetranychus urticae pete
	10 ppm	0,02 ppm	0,1 tömeg%	0,1 tömeg%
1.	5	5	5	5
3.	5	n.v.	n.v.	n.v.
4.	5	n.v.	n.v.	n.v.
5.	5	5	3	4
6.	5	5	2	4
9.	5	5	5	5
11.	5	5	5	5
14.	5	5	4	3
15.	5	5	2	2
65	n.v.: nem vizsgáltuk			

Formálási példák**Nedvesedő porkészítmény**

Az alábbi összetétel szerint nedvesedő porkészítményt állítunk elő:

Az 1. példa szerinti vegyület (hatóanyag) 900 g

Dioktilszulfoszukcinát nátriumsója 15 g

Ligninszulfonát (diszpergálószer) 35 g

Kaolin 50 g

A komponenseket alaposan összekeverjük és elporítjuk, majd a kezelendő felületre felhordjuk.

Emulgeálható koncentrátum

Az alábbi összetétel szerint emulgeálható készítmény-koncentrátumot állítunk elő:

A 2. példa szerinti vegyület (hatóanyag) 50 g

Kalcium-dodecil-benzolszulfonát (felületaktív anyag) 65 g

Polietoxilezett szorbitol-észter (felületaktív anyag) 35 g

Ciklohexanon 400 g

Xilol 400 g

A komponenseket alaposan elkeverjük, majd vízzel való hígítás után a kezelendő felületre felpertmetezzük.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Inszekticid és akaricid készítmény, amelyben szilárd és folyékony vivő és segédanyagok, így cékszerűen kaolin, ciklohexanon és xilol, ligninszulfonát vagy polietoxilezett szorbitol-észter vannak, *azzal jellemezve*, hogy a készítmény hatóanyagként 0,5–90 tömeg % (I) általános képletű 2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-származékot – a képletben

R jelentése adott esetben 3–4 halogénatommal szubsztituált 1–6 szénatomos alkil-, halogénatommal vagy 1–4 szénatomos alkoxicsoporttal monoszubsztituált fenilcsoport,

Y jelentése oxigén- vagy kénatom,

X jelentése fluor-, klór- vagy brómatom,

R₁ jelentése (a) általános képletű csoport, ahol

X₁ jelentése hidrogén- vagy fluoratom,

X₂ jelentése cianocsoport,

Q jelentése oxigénatom,

A jelentése -CH= csoport –

tartalmaz.

2. Eljárás az (I) általános képletű 2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-származékok – a képletben

R jelentése adott esetben 3–4 halogénatommal szubsztituált 1–6 szénatomos alkil-, halogénatommal vagy 1–4 szénatomos alkoxicsoporttal monoszubsztituált fenilcsoport,

5 Y jelentése oxigén- vagy kénatom,

X jelentése fluor-, klór- vagy brómatom,

R₁ jelentése (a) általános képletű csoport, ahol

X₁ jelentése hidrogén- vagy fluoratom,

X₂ jelentése cianocsoport,

10 Q jelentése oxigénatom,

A jelentése -CH= csoport –

előállítására, *azzal jellemezve*, hogy egy (II) általános képletű karbonsavat vagy ennek származékát – a képletben

15 R, Y, X jelentése a tárgyi körben megadott és

R₂ jelentése hidrogénatom, klóratom vagy 1–4

szénatomos alkilcsoport –

vagy ennek egy savszármazékát R₁-OH általános képletű alkohollal – a képletben

20 R₁ jelentése a tárgyi körben megadott – inert oldószerben, szerves bázis jelenlétében, szobahőmérsékleten észterezzük.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az eljáráshoz R₂ helyén klóratomot tartalmazó (II) általános képletű vegyületet és szerves bázisként egy tercier amint, előnyösen piridint vagy trietil-amint alkalmazunk.

4. a 2. igénypont szerinti eljárás

30 transz- α -ciano-m-fenoxi- benzil-2,2-dimetil-3-[2-klór-2-(metoxi-difluor-metil)-vinil]- ciklopropánkarboxilát,

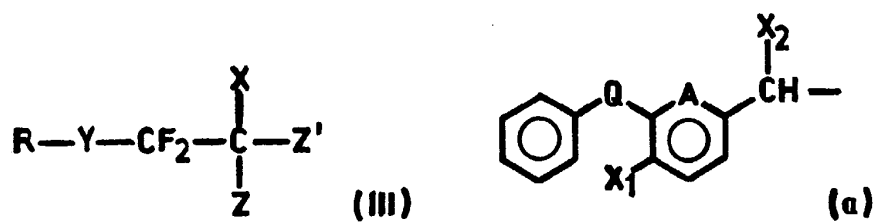
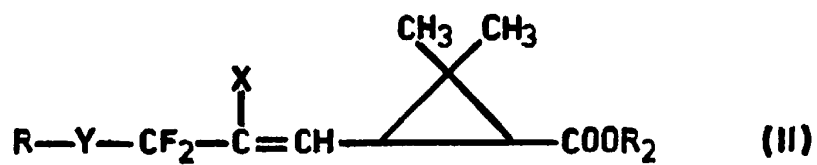
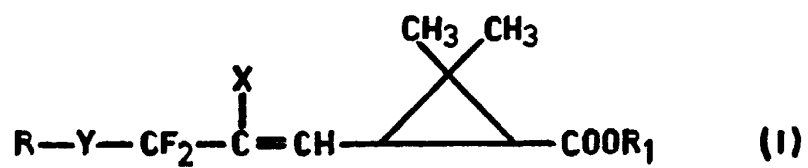
α -ciano-3-fenoxi-benzil- 2,2-dimetil-3-{2-klór-2-[(2,2,2-trifluor-etoxi)- difluor-metil]-etenil}-ciklopropánkarboxilát,

35 α -ciano-3-fenoxi-4-fluor-benzil-2,2-dimetil-3-{2-klór-2-[(2,2,2-trifluor-etoxi)- difluor-metil]-etenil}-ciklopropánkarboxilát,

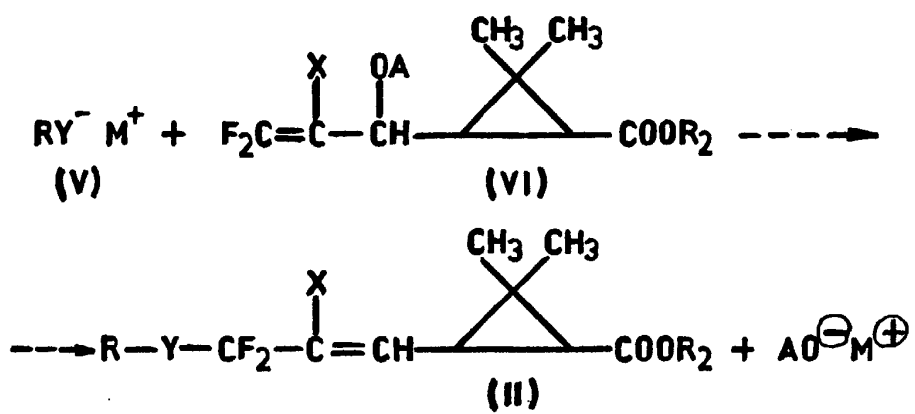
α -ciano-3-fenoxi-benzil- 2,2-dimetil-3-{2-fluor-2-[(2,2,2-trifluor-etoxi)- difluor-metil]-etenil}-ciklopropánkarboxilát, vagy

40 α -ciano-3-fenoxi-benzil- 2,2-dimetil-3-{2-klór-2-[(2,2,3,3-tetrafluor-propoxi)- difluor-metil]-etenil}-ciklopropánkarboxilát

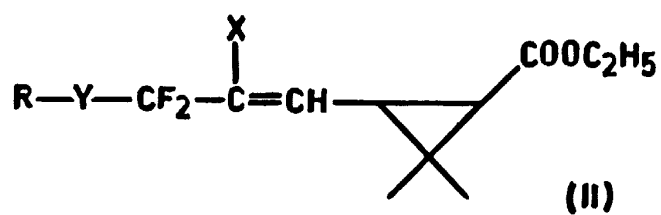
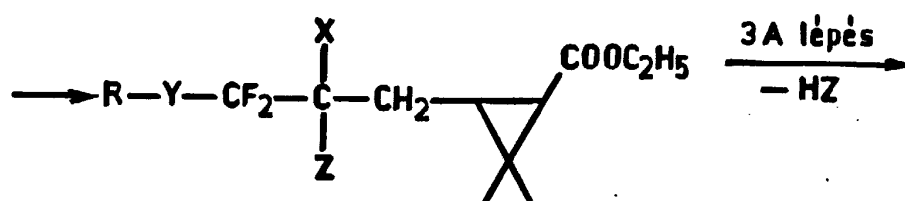
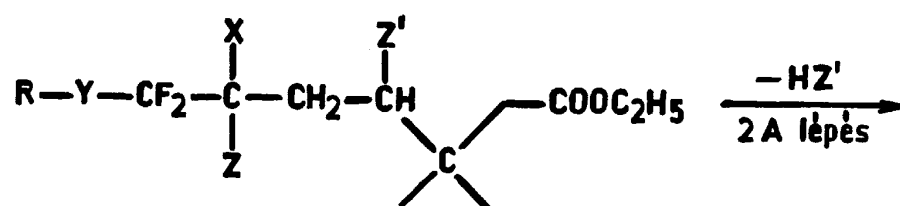
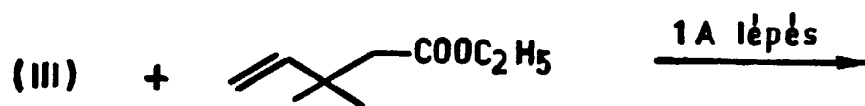
előállítására, *azzal jellemezve*, hogy a megfelelő kiindulási vegyületeket használjuk.



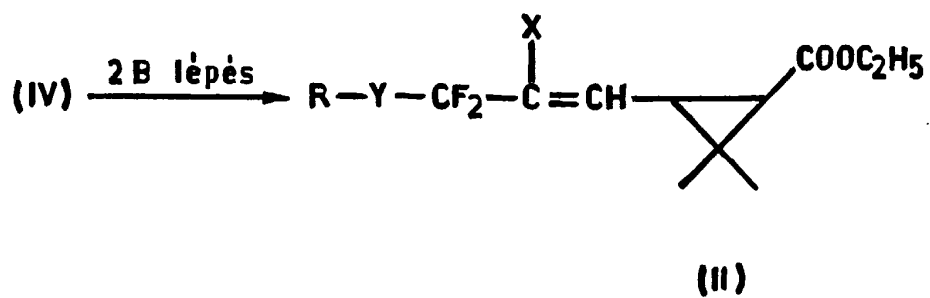
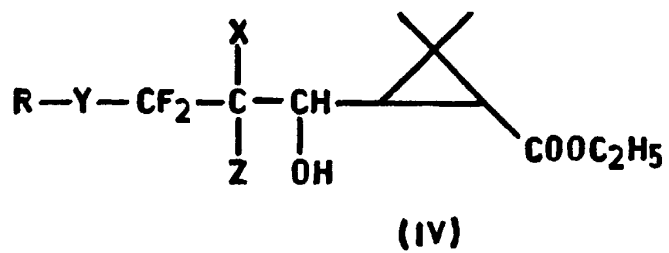
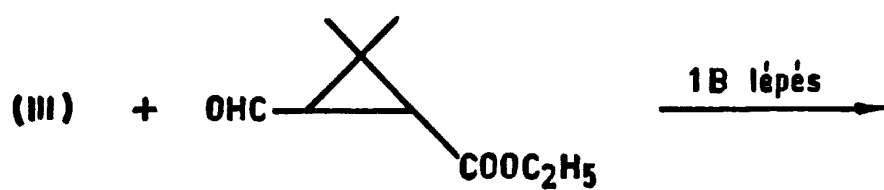
1. reakcióvázlat



2. reakcióvázlat



3. reakcióvázlat



4. reakcióvázlat

