

6803/89

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

16013 A

Hatóanyagként

3-etenil-2,2-dimetil-ciklopropán-karbonsav fluor-származé-
kokat tartalmazó ~~insekticid~~ készítmények és eljárás a hatóanyag
előállítására.
ROUSSEL UCLAF, Párizs, Franciaország

-52750-

A bejelentés napja: 1989. 12. 28.

Elsőbbsége: 1989. 12. 29. (88-17396) Franciaország

K I V O N A T

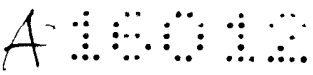
A találmány szerinti ~~pészti~~ ^{insekticid} készítményekben hatóanyag-
ként (I) általános képletű vegyületeket alkalmaznak - ahol

- Hal₁ és Hal₂ egymástól eltérően fluoratom, klóratom, brómatom
vagy jódatom,
- Z jelentése hidrogénatom, metilcsoport, C≡N csoport vagy
-C≡CH csoport,
- n értéke 1 és 5 közötti egész szám,
- m értéke 5-n és
- Y jelentése hidrogénatom, halogénatom, CH₂C≡N csoport, hid-
roxilcsoport, 1 - 8 szénatomos, adott esetben szubsztituált
egyenes szénláncú, elágazó láncú, telített vagy telítetlen
alkilcsoport, nitrilcsoport, COO-alkilcsoport, CO-alkil-
csoport, (CH₂)_{m'} O-alkilcsoport, (CH₂)_{m'} S-alkilcsoport,
(CH₂)_{m'} N-(alkil)₂-csoport, ahol m' értéke 0, 1, 2, 3
vagy 4, és amely legfeljebb 12 szénatomot tartalmaz,
Si (alkil)₃ csoport, ahol alkil jelentése 1 - 8 szénatomos,
adott esetben szubsztituált egyenes vagy elágazó szénláncú
telített vagy telítetlen alkilcsoport, O-aril vagy -(CH₂)_{m'}-
-arilcsoport, ahol aril jelentése 6 - 14 szénatomos aril-
csoport, és az egy vagy több azonos vagy különböző Y szubszt-
ituens a fenilgyűrű bármely helyzetében lehet.

A találmány körébe tartozik az (I) általános képletű vegyületek előállítására szolgáló eljárás is.

R.

6803/89

KÖZZÉTÉTELI 
PÉLDÁNY

-52750-

Képviselő:

DANUBIA SZABADALMI ÉS

VÉDJEY IRODA KFT.

US205: C07C 69/143
A01N 53/00

3-etenil-2,2-dimetil-ciklopropán-karbonsav fluor-származék - Hatóanyagként

3-etenil-2,2-dimetil-ciklopropán-karbonsav fluor-származé-
kokat tartalmazó inszektioid készítmények és eljárás a hatóanyag
előállítására.

ROUSSEL UCLAF, Párizs, Franciaország

Feltalálók:

BENOIT Marc, Roquevaire,

DEMOUTE Jean-Pierre, Auriol,

Franciaország

A bejelentés napja: 1989. 12. 28.

Elsőbbsége: 1989. 12. 29. (88-17396) Franciaország

68666-1748-BÉ/Km0

A találmány tárgya inszekticid készítmények és eljárás a hatóanyagként alkalmazott 3-etenil-2,2-dimetil-ciklopropán-karbonsav fluor-származékai előállítására.

A találmány tárgya egyrészt eljárás új (I) általános képletű 3-etenil-2,2-dimetil-ciklopropán-karbonsav fluor-származékok előállítására minden lehetséges sztereoizomerje és ezen sztereoizomerek keveréke formájában - az (I) általános képletben

- Hal_1 és Hal_2 egymástól eltérően fluoratom, klóratom, brómatom vagy jódatom,
 - Z jelentése hidrogénatom, metilcsoport, $\text{C}\equiv\text{N}$ csoport vagy $\text{C}\equiv\text{CH}$ csoport,
 - n értéke 1 és 5 közötti egész szám,
 - m értéke 5-n és
 - Y jelentése hidrogénatom, halogénatom, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$ csoport, hidroxilcsoport, 1 - 8 szénatomos, adott esetben szubsztituált egyenes szénláncú, elágazó láncú, telített vagy telítetlen alkilcsoport, nitrilcsoport, COO -alkilcsoport, CO -alkilcsoport, $(\text{CH}_2)_{m'} \text{O}$ -alkilcsoport, $(\text{CH}_2)_{m'} \text{S}$ -alkilcsoport, $(\text{CH}_2)_{m'} \text{N}-(\text{alkil})_2$ -csoport, ahol m' értéke 0, 1, 2, 3 vagy 4, és amely legfeljebb 12 szénatomot tartalmaz, $\text{Si}(\text{alkil})_3$ csoport, ahol alkil jelentése 1 - 8 szénatomos, adott esetben szubsztituált egyenes vagy elágazó szénláncú telített vagy telítetlen alkilcsoport, O -aril vagy $-(\text{CH}_2)_{m'}\text{-aril}$ csoport, ahol aril jelentése 6 - 14 szénatomos arilcsoport, és az egy vagy több azonos vagy különböző Y szubsztituens a fenilgyűrű bármely helyzetében lehet.
- Hal_1 és Hal_2 előnyös jelentései közül példaként megemlítjük

azt az esetet, amikor Hal_1 jelentése fluoratom és Hal_2 jelentése klóratom, brómatom vagy jódatom, valamint azt, amikor Hal_1 jelentése klóratom és Hal_2 jelentése brómatom vagy jódatom, végül azt az esetet, amikor Hal_1 jelentése brómatom és Hal_2 jelentése jódatom.

Amikor Y jelentése alkilcsoport, akkor az előnyös jelentések közül példaként megemlítjük a metil-, etil-, propil-, izopropil-, n-butyl- és a terciér-butyl-csoportot.

Amikor Y jelentése telítetlen alkilcsoport, akkor ez lehet etilénes telítetlenséget tartalmazó csoport, például etenil-, propenil- vagy propadienil-csoport, vagy lehet acetilénes telítetlenséget tartalmazó csoport, például etinil- vagy propinil-csoport.

Amikor Y jelentése egyszeresen vagy többszörösen szubsztituált alkilcsoport, akkor a szubsztituensek előnyös jelentése például halogénatom, így fluor- vagy brómatom, Y jelenthet például trifluor-metil-csoportot.

Amikor Y jelentése egy $(\text{CH}_2)_m$ O-alkil általános képletű csoport, vagy egy $(\text{CH}_2)_m$ S-alkil általános képletű csoport, akkor előnyös a metoxi- vagy metil-tio-csoport.

Amikor Y jelentése O-aril vagy $(\text{CH}_2)_m$ arilcsoport, arilcsoporton előnyösen fenilcsoportot értünk.

A találmány szerinti eljárás egyik előnyös megvalósítási módja, amikor (IA) általános képletű vegyületeket állítunk elő, ahol

Hal_1 , Hal_2 , X, Z és Y jelentése ugyanaz, mint a (I) általános képletben.

A találmány szerinti eljárással előállított vegyületek közül különösen előnyösek azok, amelyekben

- Y jelentése hidrogénatom, halogénatom, hidroxilcsoport, 1 - 8 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú, telített vagy telítetlen, adott esetben szubsztituált alkilcsoport, nitrilcsoport, $(CH_2)_{m'}$ O-alkil, $(CH_2)_{m'}$ S-alkil, $(CH_2)_{m'}$ N-(alkil)₂ általános képletű csoport, ahol m' értéke 0, 1, 2, 3 vagy 4, és amely legfeljebb 12 szénatomot tartalmaz, egy Si (alkil)₃ általános képletű csoport, ahol alkil jelentése 1- 8 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú telített vagy telítetlen, adott esetben szubsztituált alkilcsoport, egy O-aril vagy $-(CH_2)_{m'}$ aril általános képletű csoport, ahol aril jelentése 6 - 14 szénatomos arilcsoport.

Ugyancsak előnyösek azok a találmány szerint előállított (I) általános képletű vegyületek, ahol Hal_1 és Hal_2 közül az egyik szubsztituens jelentése fluoratom és a másiké klóratom, vagy ahol Hal_1 és Hal_2 közül az egyik szubsztituens jelentése fluoratom és a másiké brómatom.

Ugyancsak előnyösek azok az (I) általános képletű vegyületek, amelyek képletében Z jelentése hidrogénatom.

Különösen előnyösek azok a találmány szerint előállított (I) általános képletű vegyületek, ahol Y jelentése fluoratom, hidrogénatom vagy 2-propnilcsoport, 2-propenilcsoport vagy etilcsoport.

A találmány szerinti eljárással különösen előnyösen olyan (I) általános képletű vegyületeket állítunk elő, amelyekben a ciklopropán kopula 1Rcisz szerkezetű.

A találmány szerint előállított vegyületek közül legelőnyösebbként azokat említhetjük, amelyeket a későbbiekben ismertetendő 1., 2., 3., 4., 5., 6., 10., 44. és 45. példában állítunk elő.

A találmány szerinti eljárást a (I) általános képletű vegyületek előállítására úgy végezzük, hogy egy (II) általános képletű savat, ahol Hal_1 és Hal_2 jelentése a fenti, észterezést elősegítő szer jelenlétében egy (III) általános képletű alkohollal reagáltatunk, ahol Y, Z, n és m jelentése a fenti.

A (II) általános képletű vegyületek ismert vegyületek, amelyeket többek között a 2396006 számú francia szabadalmi leírás is tárgyal. Az 1Rtransz szerkezetű (II) általános képletű vegyületeket analóg eljárással állítjuk elő, mint az 1Rcis szerkezetűeket. A későbbiekben a referencia példákban ismertetett (II) általános képletű savak újak.

A (III) általános képletű vegyületek általánosan ismertek, többek között a 0031199 számú európai szabadalmi leírásban, a 43 70346, a 4405640 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban, a 2171994 számú nagy-britanniai szabadalmi leírásban, a British Crop Protection Conference Pest and Disease 1986 page 199 irodalmi helyen, vagy a 0281439 számú európai szabadalmi leírásban ismertetett eljárással állíthatók elő.

Az (I) általános képletű vegyületek olyan tulajdonságokkal rendelkeznek, amelyek révén ezek a vegyületek a paraziták ellen használhatók. Felhasználhatók például növényi paraziták ellen, mind a talajban, mind a levegőben lévő részeken, a zárt helyiségekben élő paraziták ellen, valamint az állatok parazitái ellen.

Így a találmány szerint előállított vegyületek növényi és állati parazitaellenes szerként, így inszekticid, nematocid és akaricid szerként használhatók.

A találmány szerint előállított (I) általános képletű vegyületek használhatók a talajban élő rovarok és egyéb paraziták ellen, például a keményhátú négyszárnyú rovarok, így a diabrotica, a pattanóbogár és a cserebogár lárvája ellen, a százlábúak, például a házi százlábú, vagy a pöttyögetett ezerlábú ellen, a kétszárnyúak, például a gubacslégy, és a pikkelyes szárnyúak, például a földlakó bagolypille ellen.

Hektáronként 10 és 300 g közötti hatóanyagot kell alkalmazni.

Az (I) általános képletű vegyületek alkalmasak ezenkívül zárt helységeken élő rovarok ellen, például a legyek, szúnyogok és a csótány ellen.

Az (I) általános képletű vegyületek fénnel szemben stabilak és emlősökre kevésbé toxikusak.

Mindezen tulajdonságok alapján az (I) általános képletű vegyületek tökéletesen megfelelnek a modern agrokémiai ipar követelményeinek, vagyis lehetővé teszik a növények védelmét, anélkül, hogy szennyeznék a környezetet.

Az (I) általános képletű vegyületek használhatók ezenkívül növényi paraziták, például atkák és fonalférgek ellen is.

Az (I) általános képletű vegyületek használhatók továbbá állati paraziták, például atkák ellen, így például kullancsok ellen, többek között a Boophilus, a Hyalomnia, Amblyomma és a Rhipicephalus fajba tartozó kullancsok ellen, vagy mindenféle rüh ellen, például a fejrühösség, a testrühösség és a korioptikus

rühösség ellen.

Az (I) általános képletű vegyületeket tehát melegvérű állatok parazitái, helységek parazitái és növényi paraziták elleni készítmények előállítására lehet használni, amelyek hatóanyagként egy ilyen vegyületet tartalmaznak, különösen előnyösen az 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 44 vagy 45. példa szerint előállított vegyületek.

Az (I) általános képletű vegyületeket tehát inszekticid készítmények előállítására lehet használni. Ezeket a készítményeket az agrokémiai iparban szokásos eljárással állítjuk elő.

A mezőgazdasági célú, és a helyiségekben történő alkalmazásra készülő készítményekben a hatóanyagokhoz adott esetben egy vagy több más peszticidet is adagolhatunk. Ezek a készítmények lehetnek poralakúak, granulátumok, szuszpenziók, emulziók, oldatok, aeroszolok, éghető szalagok, csalétek vagy bármely más hasonló vegyületeknél szokásos készítmények.

A hatóanyagokon kívül ezek a készítmények általában tartalmaznak egy vivőanyagot és/vagy egy nemionos felületaktív anyagot, amely többek között biztosítja ezeknek az anyagoknak az egyenletes eloszlását a keverékben. Az alkalmazott vivőanyag lehet folyadék, például víz, alkohol, szénhidrogén vagy más szerves oldószer, ásványi olaj, növényi vagy állati olaj, vagy lehet por, például talkum, agyag, szilikát, szilikagél vagy éghető szilárd anyag.

A találmány szerinti inszekticid készítmények 0,005 tömeg%-tól 95 tömeg%-ig, előnyösen 0,005- 10 tömeg% közötti mennyiségű hatóanyagot tartalmaznak.

A zárt helyiségekben való alkalmazásra a találmány szerinti

készítményeket előnyösen füstölő szerként szereljük ki. A találmány szerinti készítményt ekkor előnyösen úgy állítjuk össze, hogy a nem aktív része éghető inszekticid szalagból vagy spirálból, vagy egy éghetetlen szál as anyagból áll. Ez utóbbi esetben hatóanyag beépítése után kapott füstölő szer t egy fűtő készülékbe, például villamos sugárzóba helyezzük.

Abban az esetben, amikor inszekticid szalagot használunk, akkor az inert hordozóanyag lehet például pirétron seprő, Tabu por (vagy Machilus Thumbergii levelének a pora), pirétron sárpor, cédruslevél por, fűrészpor (például fenyő fűrészpor), keménvítő vagy kókuszdió héjának a pora.

Ebben az esetben a hatóanyag dózis előnyösen 0,03 - 1 tömeg%.

Abban az esetben, amikor éghetetlen szál as hordozóanyagot alkalmazunk, a hatóanyag dózisa előnyösen 0,03 - 95 tömeg%.

A találmány szerinti készítményt zárt helyiségekben való alkalmazásra úgy is előállíthatjuk, hogy egy hatóanyag alapú porlasztható olajat készítünk. Ebben az esetben az olaj egy lámpa kanócat itatja át, és így elég.

Az olajba bevitt hatóanyag koncentrációja ilyenkor előnyösen 0,03 - 95 tömeg%.

A találmány szerint előállított (I) általános képletű vegyületeket akaricid készítmények előállítására is lehet használni.

A találmány szerinti inszekticid készítmények például az akaricid vagy nematicid készítmények tartalmazhatnak továbbá adott esetben egy vagy több más peszticid hatóanyagot is. Az akaricid és nematicid készítmények lehetnek poralakúak, granulá-

tumok, szuszpenziók, emulziók vagy oldatok.

Akaricid szerként előnyösen nedvesíthető porokat alkalmazunk, amelyeket a levelekre permetezünk, és amelyek 1 - 80 tömeg% hatóanyagot, vagy 1 - 500 g/liter hatóanyagot tartalmazó levél-permetezésre való folyadékot tartalmaznak. Alkalmazhatunk ezenkívül levél szórásra való porokat is, amelyek 0,05 - 3 tömeg% hatóanyagot tartalmaznak.

Nematicid célra előnyösen 300 - 500 g/l hatóanyagot tartalmazó talajkezelő folyadékokat alkalmazunk.

Akaricid vagy nematicid szerként a találmány szerinti készítményekből előnyösen hektáronként 1 - 100 g hatóanyagot alkalmazunk.

A találmány szerint előállított vegyületek biológiai hatásának fokozására ezekhez ismert szinergens hatású vegyületeket is adagolhatunk. Ezek közül példaként megemlíjtjük az 1-(2,5,8-trioxadodecil)-2-propil-4,5-metilén-dioxi-benzol (vagy piperonil-butoxid), vagy N-(2-etil-heptil)-biciklo-[2,2-17-5-heptén-2,3-dikarboximid, vagy piperonil-bisz-2-(2'-n-butoxi-etoxi)-etil-acetál (vagy tropital) vegyületeket.

A találmány szerint előállított (I) általános képletű vegyületekből akaricid készítményeket állíthatunk elő, amelyek alkalmasak állati paraziták, atkák, például kullancsok, rühek és tetvek ellen, megelőző és gyógyító céllal.

A találmány szerint előállított vegyületeket külsőleg adagoljuk porlasztással, samponként, fürdőként vagy ecseteléssel.

Az állatgyógyászatban a találmány szerinti készítményeket alkalmazhatjuk a gerinc ecseteléssel is az úgynevezett "pour-on"

eljárással.

Megjegyezzük, hogy a találmány szerint előállított vegyületeket biocidaként vagy növekedést szabályozóként is lehet használni.

A találmány szerint előállított (I) általános képletű vegyületekből inszekticid, akaricid vagy nematocid kombinált készítményeket is előállíthatunk, amelyekre jellemző, hogy hatóanyagként egyrészt egy vagy több (I) általános képletű vegyületet és másrészt egy vagy több piretrinoid észtert tartalmaznak a következők közül választva: krizantémsav alletrolonnal, 3,4,5,6-tetrahidro-ftálimido metilalkohollal, 5-benzil-3-furil metilalkohollal, 3-fenoxi benzilalkohollal vagy alfa-ciano 3-fenoxi-benzilalkohollal alkotott észtere, vagy a 2,2-dimetil-3-(2-oxo-3-tetrahidrotio-fenilidén-metil) ciklopropán-1-karbonsavak 5-benzil-3-furil metilalkohollal alkotott észterei, vagy a 2,2-dimetil-3-(2,2-diklór-vinil)-ciklopropán-1-karbonsavak 3-fenoxi-benzilalkohollal vagy alfa-ciano-3-fenoxi-benzilalkohollal alkotott észterei, vagy a 2,2-dimetil-3-(2,2-dibróm-vinil)-ciklopropán-1-karbonsavak alfa-ciano-3-fenoxi-benzilalkoholokkal alkotott észterei, vagy a 2-paraklór-fenil-2-izopropil-ecetsav 3-fenoxi-benzilalkohollal alkotott észterei, vagy 2,2-dimetil-3-(1,2,2,2-tetrahaloetil)-ciklopropán-1-karbonsavak alletronolokkal, 3,4,5,6-tetrahidro-ftálimido-metilalkohollal, 5-benzil-3-furil-metilalkohollal, 3-fenoxi-benzilalkohollal vagy alfa-ciano-3-fenoxi-benzilalkohollal alkotott észterei, ahol "halo" jelentése fluoratom, klóratom vagy brómatom, és ahol az (I) általános képletű vegyület bármely lehetséges

sztereoizomer formájában előfordulhat, és ugyanúgy az említett piretrinoid észterek sav- és alkohol-része is bármely sztereoizomer formájában előfordulhat.

A következőkben a találmány szerinti eljárást példákkal is illusztráljuk.

1. Példa

2,3,4,5,6-pentafluor-fenil-metil- α - β -(E+Z)-7-
-3-(2-klór-2-fluor-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxi-
lát

2 n diciklohexil-karbodiimid, 0,1 g dimetil-amino-piridin 10 cm^3 metilén-kloriddal készített oldatát 0 és 5°C közötti hőmérsékleten hozzáadjuk 1,75 g 1R- α - β -(E+Z)-7-3-(2-
-klór-2-fluor-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karbonsav (amelyet a 2396006 számú francia szabadalmi leírás 16. példája szerint állítunk elő), és 2 g pentafluor-benzil-alkohol 80 cm^3 metilén-
-kloriddal készített oldatához. A reakcióelegyet először 0°C -on keverjük 15 percig, majd 20°C -on 2 órán keresztül, azután leszűrjük, a szűrletet besűrítjük, a maradékot izopropil-éterrel felvesszük, jégre öntjük, majd szűrjük, és az oldószert ledesztilláljuk. A kapott terméket szilikagélen kromatografáljuk, eluálószerként hexán, izopropil-éter 95:5 arányú keverékét alkalmazzuk. Az oldószert végül ledesztilláljuk és a terméket megszárítjuk. 2,85 g kívánt terméket kapunk.

$\alpha_D = 7,2^\circ \pm 1,5^\circ$ ($c = 0,4\%$ CHCl_3)

2-6. Példa

Az 1. példában leírtak szerint járunk el, kiindulási anyagként ugyanazt a savat és a megfelelő különböző alkoholokat alkalmazva a következő vegyületeket állítjuk elő:

2. Példa

2,3,5,6-tetrafluor-fenil-metil-/IR-/Ialfa,3alfa(E+Z)77-
-3-(2-klór-2-fluor-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxi-
lát

$$\alpha_D = +5,5^0 \pm 2^0 \quad (c = 0,7\% \text{ CHCl}_3)$$

3. Példa

4-metil-2,3,5,6-tetrafluor-fenil-metil-/IR-/Ialfa,3alfa-
(E+Z)77-3-(2-klór-2-fluor-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-
-karboxilát

$$\alpha_D = +5,5^0 \pm 2^0 \quad (c = 0,55\% \text{ CHCl}_3)$$

4. Példa

4-Metoxi-2,3,5,6-tetrafluor-fenil-metil-/IR-/Ialfa,3alfa-
(E+Z)77-3-(2-klór-2-fluor-etenil)-ciklopropán-karboxilát

$$\alpha_D = +6^0 \pm 2^0 \quad (c = 0,5\% \text{ CHCl}_3)$$

5. Példa

4-(2-Propinil)-2,3,5,6-tetrafluor-fenil-metil-/IR-/Ialfa,-
3alfa(E+Z)77-3-(2-klór-2-fluor-etenil)-2,2-dimetil-ciklo-
propán-karboxilát

$$\alpha_D = +11^0 \pm 1^0 \quad (c = 0,5\% \text{ toluol}).$$

6. Példa

4-(2-propenil)-2,3,5,6-tetrafluor-fenil-metil-/IR-/Ialfa,-
3alfa(E+Z)77-3-(2-klór-2-fluor-etenil)-2,2-dimetil-ciklo-
propán-karboxilát

$$\alpha_D = +11^0 \pm 1^0 \quad (c = 0,9\% \text{ toluol}).$$

A 7-9. példában (1R-cisz)-2,2-dimetil-3-(2-fluor-2-bróm-
-etenil)-ciklopropán-karbonsavból, amelynek előállítását a
későbbiekben ismertetjük, és a megfelelő alkoholokból indulunk
ki:

7. Példa

2,3,4,5,6-Pentafluor-fenil-metil-/IR-(1alfa,3alfa-(E+Z)7-
-2,2-dimetil-3-(2-fluor-2-bróm-etenil)-ciklopropán-karboxi-
lát

Rf = 0,17 SiO₂ (tisztá flugén 113)

alfa_D = +11,5 ± 1,5 (c = 0,7 % CHCl₃).

8. Példa

2,3,5,6-tetrafluor-fenil-metil-/IR-(1alfa,3alfa(E+Z)7-
-2,2-dimetil-3-(2-fluor-2-bróm-etenil)-ciklopropán-karboxi-
lát

Rf = 0,15 SiO₂ (tisztá flugén 113)

alfa_D = +18 ± 1,5 (c = 0,7 CHCl₃).

9. Példa

4-Metil-2,3,5,6-tetrafluor-fenil-metil-/IR-(1alfa,3alfa-
(E+Z)7-2,2-dimetil-3-(2-fluor-2-bróm-etenil)-ciklopropán-
-karboxilát

Rf = 0,1 SiO₂ (tisztá flugén 113)

alfa_D = +7,5 ± 1 (c = 0,9 % CHCl₃).

10-33. Példa

Az 1. példában leírtak szerint járunk el, az ott alkalmazott
savból, és a különböző, megfelelően helyettesített alkoholokból
indulunk ki, és a következő vegyületeket állítjuk elő:

10. Példa

4-Etil-2,3,5,6-tetrafluor-fenil-metil-/IR-/1alfa,3alfa-
(E+Z)7-3-(2-klór-2-fluor-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-
-karboxilát

/alfa_D = +27,5° ± 2,5° (c = 0,3 % CHCl₃)

11. Példa

4-Trimetil-szilil-2,3,5,6-tetrafluor-fenil-metil-/IR-
/Ialfa,3alpha(E+Z)77-3-(2-klór-2-fluor-eteil)-2,2-dimetil-
-ciklopropán-karboxilát

$$[\alpha]_D^{20} = +8^{\circ} \pm 2,5^{\circ} \quad (c = 0,2 \% \text{ toluol})$$

12. Példa

4-Trifluor-metil-2,3,5,6-tetrafluor-fenil-metil-/IR-
-/Ialfa,3alpha(E+Z)77-3-(2-klór-2-fluor-etenil)-2,2-di-
metil-ciklopropán-karboxilát

$$[\alpha]_D^{20} = +9,5^{\circ} \pm 2^{\circ} \quad (c = 0,5 \% \text{ kloroform})$$

13. Példa

4-Difluor-metoxi-2,3,5,6-tetrafluor-fenil-metil-/IR-
-/Ialfa,3alpha(E+Z)77-3-(2-klór-2-fluor-etenil)-2,2-di-
metil-ciklopropán-karboxilát

$$[\alpha]_D^{20} = +7^{\circ} \pm 2^{\circ} \quad (c = 0,5 \% \text{ toluol})$$

14. Példa

4-Hidroxi-metilén-2,3,5,6-tetrafluor-fenil-metil-/IR-
-/Ialfa,3alpha(E+Z)77-3-(2-klór-2-fluor-etenil)-2,2-di-
metil-ciklopropán-karboxilát

$$[\alpha]_D^{20} = +5,5^{\circ} \pm 1^{\circ} \quad (c = 1 \% \text{ CHCl}_3)$$

15. Példa

4-(1-Hidroxi-etil)-2,3,5,6-tetrafluor-fenil-metil-/IR-
-/Ialfa,3alpha(E+Z)77-3-(2-klór-2-fluor-etenil)-2,2-di-
metil-ciklopropán-karboxilát

$$[\alpha]_D^{20} = +4,5^{\circ} \pm 1^{\circ} \quad (c = 1 \% \text{ kloroform})$$

16. Példa

4-Acetoxi-metil-2,3,5,6-tetrafluor-fenil-metil-/IR-
-/Ialfa,3alpha(E+Z)77-3-(2-klór-2-fluor-etenil)-2,2-di-
metil-ciklopropán-karboxilát

$$[\alpha]_D^{20} = +3^0 \pm 1,5^0 \quad (c = 0,6 \% \text{ kloroform})$$

17. Példa

4-Tetrahidro-piranil-oxi-2,3,5,6-tetrafluor-fenil-metil- β - α , β -(E+Z)-3-(2-klór-2-fluor-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát

$$[\alpha]_D^{20} = +5,5^0 \pm 2^0 \quad (c = 0,5 \% \text{ CHCl}_3), \text{ Op.: } 66^\circ \text{C.}$$

18. Példa

4-Metoxi-metil-2,3,5,6-tetrafluor-fenil-metil- β - α , β -(E+Z)-3-(2-klór-2-fluor-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát

$$[\alpha]_D^{20} = +3^0 \pm 1,5^0 \quad (c = 0,7 \% \text{ CHCl}_3)$$

19. Példa

4-(1-Metoxi-etil)-2,3,5,6-tetrafluor-fenil-metil- β - α , β -(E+Z)-3-(2-klór-2-fluor-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát

$$[\alpha]_D^{20} = +10^0 \pm 1^0 \quad (c = 0,5 \% \text{ CHCl}_3)$$

20. Példa

4-Etilén-2,3,5,6-tetrafluor-fenil-metil- β - α , β -(E+Z)-3-(2-klór-2-fluor-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát

$$[\alpha]_D^{20} = +2,5^0 \pm 1^0 \quad (c = 0,8 \% \text{ CHCl}_3)$$

21. Példa

4-Butinil-2,3,5,6-tetrafluor-fenil-metil- β - α , β -(E+Z)-3-(2-klór-2-fluor-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát

$$[\alpha]_D^{20} = +2^0 \pm 0,5^0 \quad (c = 1,3 \% \text{ CHCl}_3), \text{ Op.: } 86^\circ \text{C.}$$

22. Példa

4-Azido-2,3,5,6-tetrafluor-fenil-metil-/ $\bar{\alpha}$ -/ β -3-(2-klór-2-fluor-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát

$$[\alpha]_D^{20} = +19,5^\circ \pm 1,5^\circ \quad (c = 0,8 \% \text{ kloroform})$$

23. Példa

4-Fluor-fenil-metil-/ $\bar{\alpha}$ -/ β -3-(2-klór-2-fluor-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát

$$[\alpha]_D^{20} = +10^\circ \pm 1^\circ \quad (c = 0,9 \% \text{ toluol})$$

24. Példa

2,6-Difluor-fenil-metil-/ $\bar{\alpha}$ -/ β -3-(2-klór-2-fluor-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát

$$[\alpha]_D^{20} = -9,5^\circ \pm 1,5^\circ \quad (c = 0,75 \% \text{ CHCl}_3)$$

25. Példa

2,5-Difluor-fenil-metil-/ $\bar{\alpha}$ -/ β -3-(2-klór-2-fluor-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát

$$[\alpha]_D^{20} = +11,5^\circ \pm 2^\circ \quad (c = 0,45 \% \text{ toluol})$$

26. Példa

2,3-difluor-fenil-metil-/ $\bar{\alpha}$ -/ β -3-(2-klór-2-fluor-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát

$$[\alpha]_D^{20} = +6,5^\circ \pm 1,5^\circ \quad (c = 0,8 \% \text{ CHCl}_3)$$

27. Példa

3,4-Difluor-fenil-metil-/ $\bar{\alpha}$ -/ β -3-(2-klór-2-fluor-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát

$$[\alpha]_D^{20} = +16,5^\circ \pm 1^\circ \quad (c = 0,65 \% \text{ kloroform})$$

28. Példa

3,5-Difluor-fenil-metil-/ $\bar{\alpha}$ -/ β -3-(2-klór-2-fluor-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát

$$[\alpha]_D^{20} = +21^0 \pm 1,5^0 \quad (c = 0,8 \% \text{ toluol})$$

29. Példa

2,3,6-Trifluor-fenil-metil- $[\alpha, \beta]$ -7-3-(2-klór-2-fluor-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát

$$[\alpha]_D^{20} = +3^0 \pm 2^0 \quad (c = 0,5 \% \text{ toluol})$$

30. Példa

2,4,5-Trifluor-fenil-metil- $[\alpha, \beta]$ -7-3-(2-klór-2-fluor-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát

$$[\alpha]_D^{20} = +2,5^0 \pm 2^0 \quad (c = 0,4 \% \text{ toluol})$$

31. Példa

2,4,6-Trifluor-fenil-metil- $[\alpha, \beta]$ -7-3-(2-klór-2-fluor-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát

$$[\alpha]_D^{20} = +2,5^0 \quad (\text{toluol})$$

Rf = 0,46 ciklohexán - izoéter (95-5)

32. Példa

3,4,5-Trifluor-fenil-metil- $[\alpha, \beta]$ -7-3-(2-klór-2-fluor-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát

$$[\alpha]_D^{20} = +16,5^0 \pm 2^0 \quad (c = 0,5 \% \text{ kloroform})$$

33. Példa

2,3,4,5-Tetrafluor-fenil-metil- $[\alpha, \beta]$ -7-3-(2-klór-2-fluor-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát

$$[\alpha]_D^{20} = +24,5^0 \pm 2^0 \quad (c = 0,4 \% \text{ toluol})$$

34-41. Példa

Az 1. példában leírtak szerint járunk el 1R,transz-(E+Z)-3-(2-klór-2-fluor-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karbonsavból (amelynek előállítását a 2. referencia példában ismertetjük) és a megfelelő alkoholokból kiindulva a következő vegyületeket

állítjuk elő:

34. Példa

2,3,5,6-Tetrafluor-fenil-metil-/IR,transz(E+Z)7-3-(2-klór-
-2-fluor-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát

$$[\alpha]_D^{20} = +26^{\circ} \pm 1,5^{\circ} \quad (c = 0,65 \% \text{ kloroform})$$

35. Példa

2,3,4,5,6-Pentafluor-fenil-metil-/IR,transz(E+Z)7-3-(2-klór-
-2-fluor-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát

$$[\alpha]_D^{20} = .17^{\circ} \pm 2^{\circ} \quad (c = 0,45 \% \text{ kloroform})$$

36. Példa

4-Metil-2,3,5,6-tetrafluor-fenil-metil-/IR,transz(E+Z)7-3-(2-
-klór-2-fluor-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát

$$[\alpha]_D^{20} = -15^{\circ} \pm 2^{\circ} \quad (c = 0,4 \% \text{ kloroform})$$

37. Példa

4-Metoxi-2,3,5,6-tetrafluor-fenil-metil-/IR,transz(E+Z)7-3-
-(2-klór-2-fluor-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát

$$[\alpha]_D^{20} = -28,5^{\circ} \pm 2,5^{\circ} \quad (c = 0,6 \% \text{ toluol})$$

38. Példa

4-Metoxi-metil-2,3,5,6-tetrafluor-fenil-metil-/IR,transz-
(E+Z)7-3-(2-klór-2-fluor-etenil)-2,2-dimetil-ciklopro-
pán-karboxilát

$$[\alpha]_D^{20} = -21^{\circ} \pm 2^{\circ} \quad (c = 0,5\% \text{ kloroform})$$

39. Példa

4-Etinil-2,3,5,6-tetrafluor-fenil-metil-/IR,transz(E+Z)7-3-
-(2-klór-2-fluor-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát

$$[\alpha]_D^{20} = -40^{\circ} \pm 2,5^{\circ} \quad (c = 0,5 \% \text{ toluol})$$

40. Példa

4-(2-Propenil)-2,3,5,6-tetrafluor-fenil-metil- α ,transz-(E+Z)-3-(2-klór-2-fluor-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát

$$[\alpha]_D^{20} = -27^{\circ} \pm 1,5^{\circ} \quad (c = 1 \% \text{ toluol}), \quad \text{Op.: } 43,5^{\circ}\text{C}$$

41. Példa

4-(2-propinil)-2,3,5,6-tetrafluor-fenil-metil- α ,transz-(E+Z)-3-(2-klór-2-fluor-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát

$$[\alpha]_D^{20} = -24,5^{\circ} \pm 1^{\circ} \quad (c = 0,9 \% \text{ toluol})$$

42-45. Példa

Az 1. példában leírtak szerint járunk el, a 7. példában alkalmazott savból és megfelelő különböző alkoholokból kiindulva a következő vegyületeket állítjuk elő:

42. Példa

4-Metoxi-2,3,5,6-tetrafluor-fenil-metil-1R,cisz(E+Z)-3-(2-fluor-2-bróm-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát

$$[\alpha]_D^{20} = +1,5^{\circ} \pm 1,5^{\circ} \quad (c = 0,75 \% \text{ CHCl}_3)$$

43. Példa

4-Metoxi-metil-2,3,5,6-tetrafluor-fenil-metil-1R,cisz(E+Z)-3-(2-fluor-2-bróm-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát

$$[\alpha]_D^{20} = +5^{\circ} \pm 1^{\circ} \quad (c = 1 \% \text{ kloroform})$$

44. Példa

4-(2-propenil)-2,3,5,6-tetrafluor-fenil-metil-1R,cisz(E+Z)-3-(2-fluor-2-bróm-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát

CCM Rf = 0,25 (hexán - izopropil-éter 97-3)

45. Példa

4-(2-Propinil)-2,3,5,6-tetrafluor-fenil-metil-1R,cisz(E+Z)-3-(2-fluor-2-bróm-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát

CCM Rf. = 0,22 (hexán - izopropil-éter 97-3)

46-49. Példa

Az 1. példában leírtak szerint járunk el, és 1R,transz-(E+Z)-3-(2-fluor-2-bróm-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karbonsavból (amelynek előállítását a 3. referencia példában ismertetjük) és a megfelelő alkoholokból kiindulva a következő vegyületeket állítjuk elő:

46. Példa

2,3,5,6-Tetrafluor-fenil-metil-1R,transz(E+Z)-3-(2-fluor-2-bróm-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát

$[\alpha]_D^{20} = -21^0 \pm 2^0$ (c = 0,5 % kloroform)

47. Példa

Pentafluor-fenil-metil-1R,transz(E+Z)-3-(2-fluor-2-bróm-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát

$[\alpha]_D^{20} = -21^0 \pm 1,5^0$ (C = 0,75 % kloroform)

48. Példa

4-Metil-2,3,5,6-tetrafluor-fenil-metil-1R,transz(E+Z)-3-(2-fluor-2-bróm-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát

$[\alpha]_D^{20} = -21^0 \pm 2^0$ (c = 0,6 % kloroform)

49. Példa

4-Metoxi-metil-2,3,5,6-tetrafluor-fenil-metil-1R,transz-(E+Z)-3-(2-fluor-2-bróm-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-

-karboxilát

$[\alpha]_D^{20} = -31^{\circ} \pm 2^{\circ}$ (c = 0,6 % kloroform)

1. Referencia példa

**(1Rcisz)-2,2-dimetil-3-(2-fluor-2-bróm-etenil)-ciklopropán-
-karbonsav**

a) Dibróm-fluor-metán kondenzációja

10 g kálium-tercier-butylát, 45 cm³ terciér-butanol és 45 cm³ tetrahidrofuránnal készített oldatát 20 perc alatt -60 °C hőmérsékleten hozzáadjuk 11,6 g dibróm-fluor-metán, 100 cm³ dimetil-formamid és 5,7 g (1Rcisz)-2,2-dimetil-(dihidroximetil)-ciklopropán-karbonsav lakton oldatához. A kapott reakcióelegyet 2 n vizes sósavhoz öntjük, és benzollal extraháljuk. Az extraktumot vízzel mossuk, szárítjuk, és szárazra pároljuk. 9,1 g kívánt terméket kapunk.

b) Laktonképzés

9,1 g a) lépésben előállított termékhez 100 cm³ vízmentes benzolt és 0,5 g para-toluol-szulfonsavat adunk. A reakcióelegyet 16 órán keresztül forrásig melegítjük, és így a keletkező vizet eltávolítjuk. Az elegyet ezután szobahőmérsékletig hagyjuk lehűlni, először normál nátrium-hidroxid-oldattal, majd vízzel mossuk, szárítjuk, és vákuumban ledesztilláljuk az oldószert. 6,3 g kívánt terméket kapunk.

c) Reduktív eliminálás

6,3 g b) lépésben előállított termék 57 cm³ ecetsav és 6,3 cm³ víz oldatát 5 °C-ra hűtjük. Ezen a hőmérsékleten az oldathoz hozzáadunk 1,3 g finom cinkport, majd a reakcióelegyet 2 órán keresztül 20 °C-on keverjük. Végül az elegyet leszűrjük, vízzel és metilén-kloriddal mossuk a szilárd anyagot. A fáziso-

kat ezután elválasztjuk, és a kapott terméket vízzel mossuk, majd szárítjuk. 4,3 g olajat kapunk, amelyet jeges vízzel felveszünk, és pH = 10 eléréséig 2 n nátrium-hidroxidot adunk hozzá. Metilén-kloriddal végzett mosás után az elegyet pH = 3 eléréséig savanyítjuk, és a kapott csapadékot metilén-kloriddal extraháljuk, majd vízzel mossuk, szárítjuk, és szárazra pároljuk.

3,1 g kívánt hidrogén-bromidot kapunk.

NMR (CDCl₃) ppm

szémszédos CH₃-k H-je 1,24 ppm

sav H 10,5 ppm

a ciklopropán 1 és 3 helyzetű H-je 1,7 - 2,1 ppm

E, Z, keverék 50/50 %.

2. Referencia példa

1R, transz (E+Z)-2,2-dimetil-3-(2-fluor-2-klór-etenil)-
-ciklopropán-karbonsav

A lépés

Metil (1R, transz) 3-dimetoxi-metil-2,2-dimetil-ciklopropán-
-karboxilát

46,85 g nátrium-hidrogén-karbonát, 47 cm³ metanol, 0,47 g para-toluol-szulfonsav és 63,66 g ortoangyasav-metilészter keverékét 15 órán keresztül visszafolyatós hűtő alatt melegítjük. Ezután a reakcióelegyet nátrium-hidrogén-karbonáttal semlegesítjük, és vákuumban ledesztilláljuk az oldószert. 56 g kívánt terméket kapunk.

Fp.: 58 °C/0,67 mbar

IR spektrum:

C=O : 1723 cm⁻¹

C-O-C : 1102 - 1052 cm⁻¹

B lépés**Terc-butil-(1R,transz)-3-dimetoxi-metil-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát**

51 g kálium-tercier-butilát és 350 cm³ toluol keverékéhez hozzáadunk 50 g A lépésben kapott terméket. Az elegyet 7 órán keresztül 20 - 25 °C közötti hőmérsékleten keverjük, majd 500 cm³ jeges vízbe öntjük. Dekantálás után vízzel mossuk, szárítjuk, leszűrjük, és az oldószert vákuumban ledesztilláljuk. A maradékot vákuumban ledesztillálva (fp.: 75 °C 0,067 mbar nyomáson) 54,93 g kívánt terméket kapunk.

IR spektrum:

-C=O észter : 1711 cm⁻¹
szomszédos CH₃-k: 1395 - 1381 cm⁻¹
t-bu : 1370 cm⁻¹

C lépés**Terc-butil-(1R,transz)-3-formil-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát**

54,93 g B lépésben kapott termék, 500 cm³ dimetil-formamid és 275 cm³ normál sósav elegyét 15 órán keresztül keverjük, majd a reakcióelegyet 50 cm³ vízre öntjük. Az elegyet dekantáljuk, és benzollal extraháljuk, majd szárítjuk, leszűrjük, és az oldószert vákuumban ledesztilláljuk. 27,97 g kívánt terméket kapunk.

Fp.: 81 °C 2 mbar nyomáson.

IR spektrum:

észter max. : 1705 cm⁻¹
váll : 1720 cm⁻¹
aldehides CH : 2740 cm⁻¹

D lépés**Tercier-butil-(1R,transz)-(E+Z)-2,2-dimetil-3-(2-fluor-2-klór-etenil)-ciklopropán-karboxilát**

39,3 g trifenil-foszfín, 250 cm³ heptán és 11,25 g tercier-butanol elegyéhez keverés közben hozzáadunk 17 g kálium-tercier-butilátot. A reakcióelegyet 15 percig keverjük, majd 0 °C-ra hűtjük, és 30 perc alatt hozzáadjuk 18 g diklór-fluor-metán 200 cm³ heptánnal készített oldatát. A reakcióelegy hőmérsékletét hagyjuk 15 °C-ig emelkedni, majd 20 perc alatt hozzáadjuk 23,7 g C) lépésben kapott termék 25 cm³ heptánnal készített oldatát. Az elegyet ezután 1 órán keresztül 50 - 55 °C-ra melegítjük és keverjük, majd 16 órán keresztül szobahőmérsékleten pihentetjük. Az oldhatatlan részeket leszűrjük, és az oldószert vákuumban ledesztilláljuk. 38 g maradékot kapunk, amelyet szilikagélen kromatografálunk. Eluálószerként tiszta benzolt használunk. 15,4 g kívánt terméket kapunk.
R_f = 0,5 (eluálószer: tiszta benzol).

A terméket további tisztítás nélkül használjuk fel a következő lépéshez.

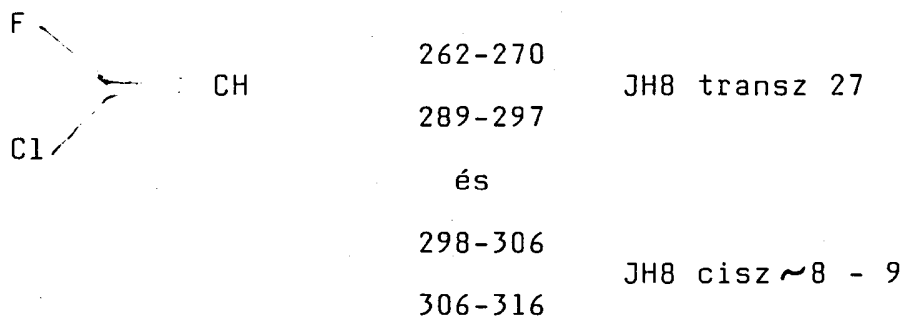
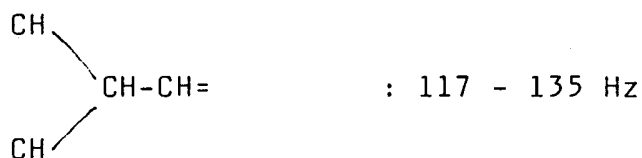
E lépés**1R,transz-(E+Z)-2,2-dimetil-3-(2-fluor-2-klór-etenil)-ciklopropán-karbonsav**

15,4 g C) lépésben kapott termék, 150 cm³ toluol és 800 mg para-toluolszulfonsav keverékét 1 óra 30 percig visszafolyató hűtő alatt melegítjük. A reakcióelegyet ezután vákuumban szárazra pároljuk. 14 g maradékot kapunk, amelyet szilikagélen kromatografálunk. Eluálószerként benzol/etil-acetát 1:1 arányú keverékét használjuk. 11,5 g kívánt terméket kapunk.

NMR spektrum (CDCl_3) 60 MHz:

szomszédos metilek: 71 - 79 Hz

savas H : 680 Hz



(E + Z ~ 1/2 ~ 1/2).

3. Referencia példa

(1R,transz) (E+Z) 2,2-dimetil-3-(2-fluor-2-bróm-etenil)-
-ciklopropán-karbonsav

A lépés:

Tercier-butil-(1R,transz) (E+Z)-2,2-dimetil-3-(2-fluor-
-2-bróm-etenil)-ciklopropán-karboxilát

3,2 g trifenil-foszfin, 2,4 g dibróm-fluor-metán, 100 g
benzil-trietil-ammónium-klorid és 10 cm³ metilén-klorid keveréké-
hez hozzáadunk 10 cm³ 50 tömeg%-os nátrium-hidroxidot, és közben
ügyelünk arra, hogy a hőmérséklet ne emelkedjék 30 °C fölé.

A kapott reakcióelegyet 30 percig keverjük, és hozzáadunk 2 g

2. referencia példa C) lépésében előállított terméket. A reakció-

50. Példa**Oldható koncentrátum előállítás**

Homogén keveréket készítünk a következő alkotórészekből:

Az 1. vagy a 45. példában előállított termék	0,25 g
Piperonil-butoxid	1,00 g
Tween 80	0,25 g
Topanol A	0,1 g
Víz	98,4 g

51. Példa**Emulgeálható koncentrátum készítése**

A következő alkotórészeket bensejégesen összekeverjük:

A 2. vagy a 10. példa szerinti termék	0,015 g
Piperonil-butoxid	0,5 g
Topanol A	0,1 g
Tween 80	3,5 g
Xilol	95,885 g

52. Példa**Emulgeálható koncentrátum előállítás**

Homogén keveréket készítünk a következő alkotórészekből:

1. vagy 45. példa terméke	1,5 g
Tween 80	20,0 g
Topanol A	0,1 g
Xilol	78,4 g

53. Példa

Füstölő készítményt állítunk elő a következő anyagok homogén összekeverésével:

5. példa terméke	0,25 g
Tabupor	25,00 g

Cédruslevél por	40,00 g
Fenyő fűrészpor	33,75 g
Fényes zöld	0,5 g
para-nitrofenol	0,5 g.

Hatástani vizsgálatok

A) "Kiütő hatás" vizsgálata házilegyeken

A vizsgált rovarok 4 napos nőnemű házilegyek. A vizsgálatot Kearns és March kamrában végezzük úgy, hogy 0,25 g/liter koncentrációjú oldatot közvetlenül porlasztunk. Oldószerként acetont (5 %) és Isopar L (kőolaj származék oldószer) keverékét használjuk, másodpercenként 2 ml oldószer keverékét permetezve. Egy vizsgálathoz 50 rovarot használunk. Az ellenőrzést percenként végezzük 10 percig, majd 15 perc elteltével, és a szokásos módon meghatározzuk a KT_{50} értékeket. A kapott eredményeket a következő táblázatban tüntetjük fel.

1. Táblázat

Vegyület (a példa száma)	KT_{50} (percben)	Koncentráció (g/l-ben)
1. példa	2,3	1
2. példa	2,4	1
5. példa	3,2	0,1
13. példa	7,1	0,1
18. példa	2,9	0,1
20. példa	9,4	0,1
29. példa	1,3	1
34. példa	5,7	0,1
36. példa	1,8	1

1. Táblázat

(folytatás)

Vegyület (a példa száma)	KT50 (percben)	Koncentráció (g/l-ben)
38. példa	2,2	0,1
42. példa	6,2	0,1
43. példa	3,5	0,1
45. példa	2,2	0,1
47. példa	9,4	0,1
49. példa	3,6	0,1

**B) A találmány szerint előállított vegyületek halálos hatása
különböző rovarok esetén**

a) Halálos hatás házilégyre

4-5 napos nőnemű házilégeket vizsgálunk. 1 μ l acetonos oldatot helyileg alkalmazunk a rovarok dorzális toraxára Arnold-féle mikromanipulátor segítségével. Egy vizsgálathoz 50 rovart kezelünk. Az elhalálozást kezelés után 24 órával vizsgáljuk.

A kapott eredményeket LD₅₀-ben fejezzük ki, vagyis megadjuk azt a dózist egységnyi rovarra, amely a rovarok 50 %-ának megöléséhez szükséges. Az eredményeket a 2. táblázatban tüntetjük fel.

2. Táblázat

Vegyület (példa száma)	LD ₅₀ ng/rovar
5.	3,8
6.	2,3

2. Táblázat

(folytatás)

Vegyület (példa száma)	LD ₅₀ ng/rovar
38.	4,9
44.	4,7
45.	2,1

b) Halálos hatás vizsgálata a Spodoptera Littoralis lárvára

A vizsgálatokat úgy végezzük, hogy a vegyületek acetonos oldatát helyileg alkalmazzuk Arnold-féle mikromanipulátor segítségével a lárvák dorzális toraxára. Egy vizsgálathoz 15 lárvát használunk. A használt lárvák a 4. lárvastádiumban vannak, vagyis körülbelül 10 naposak, miután 24 °C hőmérsékleten és 65 % relatív nedvességtartalom mellett neveltük őket. Kezelés után az egyeslárvákat mesterséges tápközegbe helyezük (Poitout közeg).

Az elhalálozást a kezelés után 48 órával vizsgáljuk. A kapott eredményeket a 3. táblázatban tüntetjük fel.

3. Táblázat

Vegyület (példa száma)	LD ₅₀ ng/rovar
5.	1,1
6.	2,8
18.	2,3
38.	4,6

3. Táblázat

(folytatás)

Vegyület (példa száma)	LD ₅₀ ng/rovar
44.	4,6
45.	2,1

c) A Diabrotica-ra gyakorolt hatás vizsgálata

A vizsgált rovarok utolsó stádiumban lévő Diabrotica lárvák.

9 cm átmérőjű kerek papír szűrőt egy Petri csésze aljára helyezünk, és 2 cm³ acetonos oldattal kezelünk. Szárítás után egy ilyen Petri-csészébe 10 lárvát helyezünk, és az elhalást kezelés után 24 órával vizsgáljuk. A halálos dózist (LD100) mg/literben fejezzük ki.

A következő eredményeket kapjuk:

- 1. példa szerinti vegyület:
- 2. példa szerinti vegyület:
- 3. példa szerinti vegyület: 0,6
- 4. példa szerinti vegyület: 0,6
- 5. példa szerinti vegyület:
- 6. példa szerinti vegyület: 0,3
- 10. példa szerinti vegyület: 0,07
- 18. példa szerinti vegyület: 0,3
- 29. példa szerinti vegyület: 1,2
- 44. példa szerinti vegyület: 0,15
- 45. példa szerinti vegyület: 0,04

C. A találmány szerint előállított vegyületek akaricid hatásának vizsgálata

2 levéllel rendelkező zöldbab növényeket vizsgálunk, amelyeket levelenként 25 nőnemű Tetranychus Urticae-val fertőzünk, majd jól levegőző helyre helyezzük állandó fényt adó világító mennyezet alá. A növényeket Fischer-pisztollyal kezeljük, 4 ml vegyszeres oldattal növényenként, amely egyenlő térfogatú vizet és acetont tartalmaz. A kezelés után 12 órán keresztül száradni hagyjuk, majd elvégezzük a fertőzést. Az elhalást kezelés után 80 órával vizsgáljuk. Az alkalmazott dózis hektáronként 5 g termék. Az 50 %-os halálos koncentrációt (LC_{50}) határozzuk meg.

A kapott eredményeket a 4. táblázatban tüntetjük fel.

4. Táblázat

Vegyület (példa száma)	LC_{50} ng/rovar
5.	682
6.	1357
44.	843
45.	429

D. A halálos hatás vizsgálata Aphis cracivora-ra

7 napos felnőtteket alkalmazunk, és az adott koncentrációként 10 aphides-t vizsgálunk. Kontakt-injekciós módszert alkalmazunk. A kezelést Fischer-pisztollyal végezzük egy bab levélen, amelyet műanyag Petri-csészében nedves papír karikára helyezünk. A kezelést 2 ml, vizsgálandó terméket tartalmazó acetonos oldat-

tal végezzük (levél oldalanként 1 ml). A rovarral történő fertőzést a levél megszáradása után végezzük. A rovarokat a levéllel 1 órán keresztül érintkezésben tartjuk. A rovarokat a kezeletlen levélre helyezzük, és az elhalálózást 24 óra elteltével ellenőrizzük. Az eredményeket az 5. táblázatban tüntetjük fel.

5. Táblázat

Vegyület (példa száma)	LC ₅₀ mg/liter
5.	0,01
6.	0,10
10.	0,7
18.	0,2
38.	2,1
43.	0,4
44.	0,04
45.	0,004
49.	0,7

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás (I) általános képletű vegyületek előállítására bármely lehetséges sztereoizomer, vagy a sztereoizomerek keveréke formájában, ahol
- Hal_1 és Hal_2 egymástól eltérően fluoratom, klóratom, brómatom vagy jódatom,
 - Z jelentése hidrogénatom, metilcsoport, $\text{C}\equiv\text{N}$ csoport vagy $\text{C}\equiv\text{CH}$ csoport,
 - n értéke 1 és 5 közötti egész szám,
 - m értéke 5-n és
 - Y jelentése hidrogénatom, halogénatom, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$ csoport, hidroxilcsoport, 1 - 8 szénatomos, adott esetben szubsztituált egyenes szénláncú, elágazó láncú, telített vagy telítetlen alkilcsoport; nitrilcsoport, COO-alkilcsoport, CO-alkilcsoport, $(\text{CH}_2)_{m'}\text{-O-alkilcsoport}$, $(\text{CH}_2)_{m'}\text{-S-alkilcsoport}$, $(\text{CH}_2)_{m'}\text{-N-(alkil)}_2\text{-csoport}$, ahol m' értéke 0, 1, 2, 3 vagy 4, és amely legfeljebb 12 szénatomot tartalmaz, Si (alkil)_3 csoport, ahol alkil jelentése 1 - 8 szénatomos, adott esetben szubsztituált egyenes vagy elágazó szénláncú telített vagy telítetlen alkilcsoport, O-aril vagy $-(\text{CH}_2)_{m'}\text{-arilcsoport}$, ahol aril jelentése 6 - 14 szénatomos arilcsoport, és az egy vagy több azonos vagy különböző Y szubsztituens a fenilgyűrű bármely helyzetében lehet -
- a z z a l j e l l e m e z v e , hogy egy (II) általános képletű savat, ahol Hal_1 és Hal_2 jelentése a tárgyi körben megadott, egy (III) általános képletű alkohollal reagáltatunk, ahol Y, Z, m és n jelentése a tárgyi körben megadott.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e -
m e z v e , hogy kiindulási anyagként egy (IIIa) általános képle-
letű vegyületet alkalmazunk, ahol Z és Y jelentése az 1. igény-
pontban megadott.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z -
v e , hogy kiindulási anyagként olyan (IIIa) általános képle-
tű vegyületet alkalmazunk, ahol

- Y jelentése hidrogénatom, halogénatom, hidroxilcsoport,
- 1 - 8 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú, telített
vagy telítetlen, adott esetben szubsztituált alkilcsoport,
nitrilcsoport, $(CH_2)_{m'}-O$ -alkil, $(CH_2)_{m'}-S$ -alkil, $(CH_2)_{m'}-N$ -
 $(alkil)_2$ általános képletű csoport, ahol m' értéke 0,
1, 2, 3 vagy 4, és amely legfeljebb 12 szénatomot tartalmaz,
egy Si $(alkil)_3$ általános képletű csoport, ahol alkil
jelentése 1- 8 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú
telített vagy telítetlen, adott esetben szubsztituált
alkilcsoport, egy O-aril vagy $-(CH_2)_{m'}-aril$ általános
képletű csoport, ahol aril jelentése 6 - 14 szénatomos
arilcsoport.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, a z z a l
j e l l e m e z v e , hogy kiindulási anyagként olyan (II) álta-
lános képletű vegyületet használunk, ahol Hal_1 és Hal_2 szubszti-
tuens közül az egyik jelentése fluoratom és a másiké klóratom.

5. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, a z z a l
j e l l e m e z v e , hogy kiindulási anyagként olyan (II) álta-
lános képletű vegyületet használunk, ahol Hal_1 és Hal_2 szubszti-
tuens közül az egyik jelentése fluoratom és a másik jelentése
brómatom.

6. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy kiindulási anyagként olyan (III) általános képletű vegyületet használunk, ahol Z jelentése hidrogénatom.

7. Az 1-6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy kiindulási anyagként olyan (III) általános képletű vegyületet használunk, ahol Y jelentése fluoratom.

8. Az 1-6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy kiindulási anyagként olyan (III) általános képletű vegyületet használunk, ahol Y jelentése hidrogénatom.

9. Az 1-6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy kiindulási anyagként olyan (III) általános képletű vegyületet alkalmazunk, ahol Y jelentése 2-propinilcsoport.

10. Az 1-6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy kiindulási anyagként olyan (III) általános képletű vegyületet alkalmazunk, ahol Y jelentése 2-propenilcsoport.

11. Az 1-6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy kiindulási anyagként olyan (III) általános képletű vegyületet alkalmazunk, ahol Y jelentése etilcsoport.

12. Az 1-11. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy kiindulási anyagként olyan (II) általános képletű vegyületet alkalmazunk, ahol a ciklopropán kopula szerkezete 1R,cisz.

13. A 2. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy kiindulási vegyületként $[IR/1\alpha,3\alpha(E+Z)]7-3-(2\text{-klór-2-fluor-etenil})-2,2\text{-dimetil-ciklopropán-karbonsavat}$ vagy $1R,cisz-(E+Z)-2,2\text{-dimetil-3-(2-fluor-2-bróm-etenil)-ciklopropán-karbonsavat}$ és pentafluor-benzilalkoholt, 2,3,5,6-tetrafluor-benzilalkoholt, 4-metil-2,3,5,6-tetrafluor-benzilalkoholt, 4-metoxi-2,3,5,6-tetrafluor-benzilalkoholt, 4-(2-propenil)-2,3,5,6-tetrafluor-benzilalkoholt vagy 4-(2-propinil)-2,3,5,6-tetrafluor-benzilalkoholt alkalmazunk.

14. Növények, melegvérű állatok és helyiségek parazitái ellen ható készítmények, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy 0,005 - 95 tömeg% (I) általános képletű vegyületet tartalmaznak, ahol

- Hal_1 és Hal_2 egymástól eltérően fluoratom, klóratom, brómatom vagy jódatom,
- Z jelentése hidrogénatom, metilcsoport, $C\equiv N$ csoport vagy $C\equiv CH$ csoport,
- n értéke 1 és 5 közötti egész szám,
- m értéke 5-n és
- Y jelentése hidrogénatom, halogénatom, $CH_2C\equiv N$ csoport, hidroxilcsoport, 1 - 8 szénatomos, adott esetben szubsztituált egyenes szénláncú, elágazó láncú, telített vagy telítetlen alkilcsoport, nitrilcsoport, COO-alkilcsoport, CO-alkilcsoport, $(CH_2)_{m'}-O$ -alkilcsoport, $(CH_2)_{m'}-S$ -alkilcsoport, $(CH_2)_{m'}-N-(alkil)_2$ -csoport, ahol m' értéke 0, 1, 2, 3 vagy 4, és amely legfeljebb 12 szénatomot tartalmaz, $Si(alkil)_3$ csoport, ahol alkil jelentése 1 - 8 szénatomos, adott esetben szubsztituált egyenes vagy elágazó szénláncú telített vagy telítetlen alkilcsoport, O-aril vagy $-(CH_2)_{m'}$ -

-arilcsoport, ahol aril jelentése 6 - 14 szénatomos aril-csoport, és az egy vagy több azonos vagy különböző Y szubsztituens a fenilgyűrű bármely helyzetében lehet -, szilárd vagy folyékony hordozóanyagokkal és adott esetben egyéb formálási segédanyagokkal összekeverve.

15. Inszekticid készítmények, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy 0,05- 95 tömeg% (I) általános képletű hatóanyagot tartalmaznak, a képletben

- Hal₁ és Hal₂ egymástól eltérően fluoratom, klóratom, brómatom vagy jódatom,
- Z jelentése hidrogénatom, metilcsoport, C≡N csoport vagy C≡CH csoport,
- n értéke 1 és 5 közötti egész szám,
- m értéke 5-n és
- Y jelentése hidrogénatom, halogénatom, CH₂C≡N csoport, hidroxilcsoport, 1 - 8 szénatomos, adott esetben szubsztituált egyenes szénláncú, elágazó láncú, telített vagy telítetlen alkilcsoport, nitrilcsoport, COO-alkilcsoport, CO-alkilcsoport, (CH₂)_{m'}-O-alkilcsoport, (CH₂)_{m'}-S-alkilcsoport, (CH₂)_{m'}-N-(alkil)₂-csoport, ahol m' értéke 0, 1, 2, 3 vagy 4, és amely legfeljebb 12 szénatomot tartalmaz, Si (alkil)₃ csoport, ahol alkil jelentése 1 - 8 szénatomos, adott esetben szubsztituált egyenes vagy elágazó szénláncú telített vagy telítetlen alkilcsoport, O-aril vagy -(CH₂)_{m'}-arilcsoport, ahol aril jelentése 6 - 14 szénatomos aril-csoport, és az egy vagy több azonos vagy különböző Y szubsztituens a fenilgyűrű bármely helyzetében lehet - szilárd vagy folyékony hordozóanyagokkal és adott esetben egyéb

formálási segédanyagokkal összekeverve.

16. Akaricid készítmények, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy hatóanyagként 0,05 - 95 tömeg% (I) általános képletű vegyület - ahol

- Hal_1 és Hal_2 egymástól eltérően fluoratom, klóratom, brómatom vagy jódatom,
 - Z jelentése hidrogénatom, metilcsoport, $\text{C}\equiv\text{N}$ csoport vagy $\text{C}\equiv\text{CH}$ csoport,
 - n értéke 1 és 5 közötti egész szám,
 - m értéke 5-n és
 - Y jelentése hidrogénatom, halogénatom, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$ csoport, hidroxilcsoport, 1 - 8 szénatomos, adott esetben szubsztituált egyenes szénláncú, elágazó láncú, telített vagy telítetlen alkilcsoport, nitrilcsoport, COO-alkilcsoport, CO-alkilcsoport, $(\text{CH}_2)_{m'}\text{-O-alkilcsoport}$, $(\text{CH}_2)_{m'}\text{-S-alkilcsoport}$, $(\text{CH}_2)_{m'}\text{-N-(alkil)}_2\text{-csoport}$, ahol m' értéke 0, 1, 2, 3 vagy 4, és amely legfeljebb 12 szénatomot tartalmaz, Si (alkil)_3 csoport, ahol alkil jelentése 1 - 8 szénatomos, adott esetben szubsztituált egyenes vagy elágazó szénláncú telített vagy telítetlen alkilcsoport, O-aril vagy $-(\text{CH}_2)_{m'}\text{-arilcsoport}$, ahol aril jelentése 6 - 14 szénatomos arilcsoport, és az egy vagy több azonos vagy különböző Y szubsztituens a fenilgyűrű bármely helyzetében lehet -
- tartalmaznak, szilárd vagy folyékony hordozóanyagokkal és adott esetben egyéb formálási segédanyagokkal összekeverve.

17. Inszekticid, akaricid vagy nematocid, készítmények, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy hatóanyagként egyrészt egy vagy több (I) általános képletű vegyületet - a képletben

- Hal_1 és Hal_2 egymástól eltérően fluoratom, klóratom, brómatom vagy jódatom,
 - Z jelentése hidrogénatom, metilcsoport, $\text{C}\equiv\text{N}$ csoport vagy $\text{C}\equiv\text{CH}$ csoport,
 - n értéke 1 és 5 közötti egész szám,
 - m értéke 5-n és
 - Y jelentése hidrogénatom, halogénatom, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$ csoport, hidroxilcsoport, 1 - 8 szénatomos, adott esetben szubsztituált egyenes szénláncú, elágazó láncú, telített vagy telítetlen alkilcsoport, nitrilcsoport, COO -alkilcsoport, CO -alkilcsoport, $(\text{CH}_2)_{m'}$ O-alkilcsoport, $(\text{CH}_2)_{m'}$ S-alkilcsoport, $(\text{CH}_2)_{m'}$ N-(alkil) $_2$ -csoport, ahol m' értéke 0, 1, 2, 3 vagy 4, és amely legfeljebb 12 szénatomot tartalmaz, Si (alkil) $_3$ csoport, ahol alkil jelentése 1 - 8 szénatomos, adott esetben szubsztituált egyenes vagy elágazó szénláncú telített vagy telítetlen alkilcsoport, O-aril vagy $-(\text{CH}_2)_{m'}$ -arilcsoport, ahol aril jelentése 6 - 14 szénatomos arilcsoport, és az egy vagy több azonos vagy különböző Y szubsztituens a fenilgyűrű bármely helyzetében lehet -
- és másrészt egy vagy több piretrinoid észtert tartalmaznak a következők közül választva: krizantémsav alletrolonnal, 3,4,5,6-tetrahidro-ftálimido metilalkohollal, 5-benzil-3-furil metilalkohollal, 3-fenoxi benzilalkohollal vagy alfa-ciano 3-fenoxi-benzilalkohollal alkotott észtere, vagy a 2,2-dimetil-3-(2-oxo-3-tetrahidrotio-fenilidén-metil) ciklopropán-1-karbonsav 5-benzil-3-furil metilalkohollal alkotott észterei, vagy a 2,2-dimetil-3-(2,2-diklór-vinil)-ciklopropán-1-karbonsavak 3-fenoxi-benzilalkohollal vagy alfa-ciano-3-

-fenoxi-benzilalkohollal alkotott észterei, vagy a 2,2-dimetil-3-(2,2-dibróm-vinil)-ciklopropán-1-karbonsavak alfa-ciano-3-fenoxi-benzilalkoholokkal alkotott észterei, vagy a 2-para-klór-fenil-2-izopropil-ecetsav 3-fenoxi-benzilalkohollal alkotott észterei, vagy 2,2-dimetil-3-(1,2,2,2-tetrahaloetil)-ciklopropán-1-karbonsavak alletronolokkal, 3,4,5,6-tetrahidro-ftál-imido-metilalkohollal, 5-benzil-3-furil-metilalkohollal, 3-fenoxi-benzilalkohollal vagy alfa-ciano-3-fenoxi-benzilalkohollal alkotott észterei, ahol "halo" jelentése fluoratom, klóratom vagy brómatom, és ahol az (I) általános képletű vegyület bármely lehetséges sztereoizomer formájában előfordulhat, és ugyanúgy az említett piretrinoid észterek sav- és alkohol-része is bármely sztereoizomer formájában előfordulhat.

1 oldal ragasztva

1990. 06. 12

PV.

A meghatalmazott:

 **DANUBIA**
Szabadalmi és Védjegy Iroda Rt.
28.

-52750-

