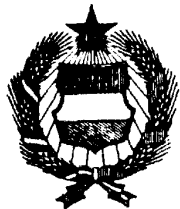


SZABADALMI LEÍRÁS

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

(11)

191 026

B

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO,

C 07 C 69/74

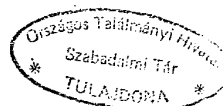
A 01 N 53/00

A bejelentés napja: (22) 81.01.23. (21) 146/81

A bejelentés elsőbbsége: (33) FR
(32) 80.01.25.
(31) (80-016440)

A közzététel napja: (41) (42) 84.01.28.

Megjelent: (45) 1989. 04. 17.



Feltaláló(k): (72)

MARTEL Jacques, vegyészmérnök, Bondy,
TESSIER Jean, vegyészmérnök, Vincennes,
GIRAULT Pierre vegyészmérnök, Párizs FR

Szabadalmas: (71)

Roussel Uclaf, Romainville, FR

(54)

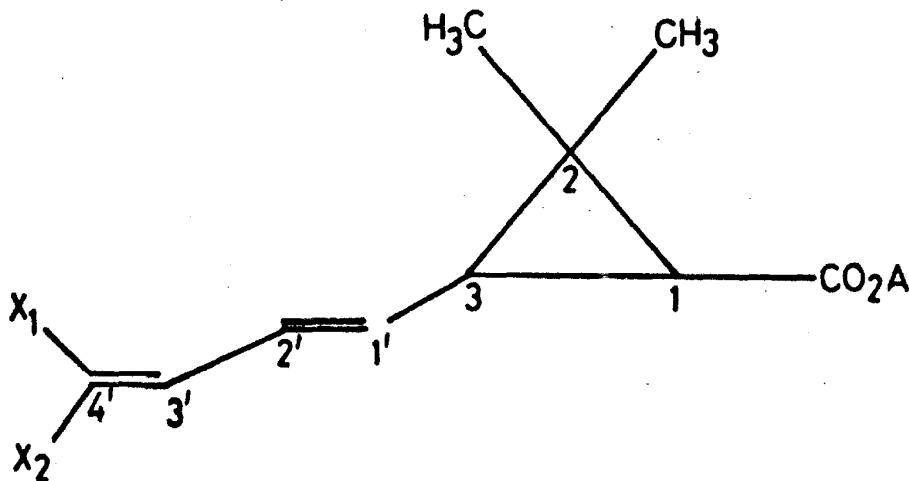
Inszekticid és akaracid készítmények és eljárás a hatóanyagként alkalmazott
ciklopropán-karbonsav-származékok előállítására

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás a (I) általános képletű ciklopropán-karbonsav-származékok cisz vagy transz sztereoizomer alakjainak vagy a sztereoizomerek elegyének előállítására. — a képletben

X_1 és X_2 jelentése azonos vagy eltérő halogénatom, A jelentése hidrogénatom, 1-4 szénatomos alkil-csoport, továbbá egy (b) általános képletű csoport — a képletben R_3 jelentése 2-6 szénatomos, egy vagy több telítetlen szénatomot tartalmazó alifás csoport, előnyösen vinil-, propen-1-íl, 1,3-dienil-, továbbá butén-1-íl-csoport, — továbbá

egy (c) általános képletű csoport — a képletben R_3 jelentése a fenti, R_1' és R_2' azonos vagy eltérő jelentésű hidrogénatom, halogénatom, 1-4 szénatomos alkilcsoport, fenil- vagy naftilcsoport, továbbá egy (d) általános képletű csoport — a képletben R_4 jelentése hidrogénatom, -NH vagy C=CH csoport, R_5 jelentése metilcsoport, n értéke 0 1 vagy 2, — célszerűen 3-fenoxi-benzil- vagy α -ciano-3-fenoxi-benzil- vagy α -etinil-3-fenoxi-benzil-csoport.



(1)

A találmány tárgya inszekticid, akaricid és illatszer készítmény és eljárás a hatóanyagként alkalmazott (I) általános képletű ciklopropán-karbonsav-származékok és e vegyületek sztereoizomer alakjainak és elegyeinek előállítására.

A (I) általános képletben

X_1 és X_2 jelentése azonos vagy eltérő halogénatom, A jelentése hidrogénatom, 1,4 szénatomos alkilcsoport továbbá egy (b) általános képletű csoport, —képletben R_3 jelentése 2-6 szénatomos, egy vagy több telítetlen szénatomot tartalmazó alifás csoport előnyösen vinil-, propen-1-il-, 1,3-dienil-továbbá butén-1-il-csoport — továbbá egy (c) általános képletű csoport — a képletben R_3 jelentése a fenti R_1 és R_2 azonos vagy eltérő hidrogénatom, halogénatom, 1,4 szénatomos alkilcsoport, fenil- vagy naftilcsoport — továbbá egy (d) általános képletű csoport, vagy —CN csoport, vagy —C≡CH-csoport, R_5 jelentése metilcsoport, n értéke 0, 1 vagy 2-célszerűen 3-fenoxi-benzil- vagy α-ciano-3-fenoxi-benzil- vagy α-etinil-3-fenoxi-benzil-csoport.

A (I) általános képletű vegyületek számos izomer formájában fordulnak elő, minthogy a ciklopropán gyűrű 1 és 3 helyzetében aszimmetriás szénatom van, lehetőség van az E/Z izomerizációra is az 1', 2' kettős kötés helyén, továbbá ha X_1 és X_2 jelentése egymástól eltérő az E/Z izomerizáció lehetősége is fennáll a 3', 4' kettős kötés helyén.

X_1 és X_2 jelentése célszerűen klór-, bróm- vagy jódatom.

Az A csoport szintén tartalmazhat egy vagy több aszimmetriás központot.

Abban az esetben, ha A jelentése alkilcsoport, ez célszerűen metil-, etil-, n-propil-, izopropil-, vagy n-butil-csoport.

Abban az esetben, ha A jelentése 1 vagy több alkilcsoporttal szubsztituált benzilcsoport, szubsztituensként célszerűen metil- vagy etilcsoport jön számításba.

Abban az esetben, ha A jelentése 1 vagy több alkenilcsoporttal helyettesített benzilcsoport, szubsztituensként célszerűen vinil-, allil-, 2-metil-allil- vagy izobutenil-csoport jön számításba.

A találmány szerinti megoldáshoz tartozik azon (I) általános képletű vegyület előállítása is, ahol a savkötés IR-cisz- vagy IR-transz szerkezetű.

A találmány tárgya közelebbről eljárás olyan (I) általános képletű vegyületek előállítására, ahol X_1 és X_2 azonos és jelentésük bróm- vagy klóratom, továbbá olyan (I) általános képletű vegyületek előállítására, ahol A jelentése hidrogénatom tovább e vegyületek sói.

Só megjelölés alatt alkálifémekkel, alkáliföld-fémekkel, rézzel, cinkkel képzett sókat, továbbá az aminsókat értjük.

A találmány tárgya továbbá olyan (I) általános képletű vegyületek előállítása, ahol A jelentés 1,4 szénatomos alkilcsoport, célszerűen etilcsoport, továbbá olyan vegyületek előállítása, ahol A jelentése α-ciano-3-fenoxi-benzil-csoport, továbbá olyan (I) általános képletű vegyületek előállítása, ahol A jelentése 3-allil-2-metil-4-oxo-ciklopent-2-en-1-il-csoport.

A (I) általános képletű vegyületek kedvező hatásuknál fogva alkalmasak a paraziták elpusztítására.

5

A növények e melegvérű állatok parazitáit egyaránt elpusztíthatók e vegyületek segítségével. A találmány szerinti vegyületek alkalmasak arra, hogy segítségükkel növények és állatok parazitáit, így rovarokat, fonalférgeket, atkákat pusztítsunk el.

10

A (I) általános képletű vegyületek alkalmasak arra, hogy a mezőgazdaságban a pikkelyesszárnyú lepkék és fedelesszárnyú rovarok lárváit továbbá a levélteveket elpusztítsuk. A hatóanyagból hektáronként 10–300 g-ot kell felhordani.

15

A (I) általános képletű vegyületek alkalmasak arra, hogy a háztartásban legyeket, szúnyogokat és csótányokat pusztítsunk el.

A (I) általános képletű vegyületek hatásosak a növényeken lévő parazitákkal, így az atkákkal és fonalférgekkel szemben.

20

A (I) általános képletű vegyületek segítségével elpusztíthatjuk az állatokon megtelepedett parazitákat, atkákat, mint például kullancsokat, elsősorban A Boophilus, Hyalomma, Amblyomma és Rhipicephalus fajtájú kullancsokat, továbbá különféle fajtájú rühöket, különösképpen a rühatkákat (psoroptikus és chorioptikus rühfélések).

25

A találmány szerinti (I) általános képletű vegyületeket szokásos módon kártevőirtószerré alakítjuk, e készítmények alkalmasak a növények és melegvérű állatok parazitáinak elpusztítására. Hatóanyagként a készítmények legalább egy találmány szerinti vegyületet tartalmaznak. Az előállított készítmények közül különösen a féregirtók értékesek.

30

A kártevőirtószereket a mezőgazdasági iparban, az állatgyógyászatban ismert megoldások szerint állítjuk elő.

35

A készítmény a találmány szerinti hatóanyag mellett egyéb kártevőirtó hatású anyagot is tartalmazhat. A készítményeket por, granula, szuszpenzió, emulzió, oldat aeroszolos oldat éghető töltények, stb. formájában állíthatjuk elő.

40

A készítmény a hatóanyag mellett valamilyen vívőanyagot és adott esetben egy nem-ionos felületaktív anyagot tartalmaz, ily módon biztosítva a hatóanyag egyenletes diszpergálását. Vívőanyagként alkalmazhatunk valamely folyadékot, mint például vizet, alkoholt szénhidrogéneket, vagy egyéb szerves oldószereket, ásványi, állati vagy növényi olajokat, porokat, mint talkum, agyagot, szilikátot, kovasavat vagy valamilyen éghető port, mint tabu por (pyrethrum porácsa).

45

A találmány szerinti kártevőirtószert 0,005–10 tömeg hatóanyagot tartalmaz.

50

A találmány szerinti rovarirtó készítményekhez hasonlóan az akaricid és nematocid készítmények a találmányszerinti vegyületek mellett egy vagy több kártevőirtó hatású vegyületet tartalmazhatnak. Az akaricid és nematocid készítményeket elsősorban por, granula szuszpenzió, emulzió, vagy oldat formájában állítjuk elő.

55

Az akaricid készítményeket célszerűen nedvesíthető porok formájában állítjuk elő, ezek alkalmasak a lombozat befújására. E készítmény 1–80% hatóanyagot tartalmaz, a lombozat permetezésére alkalmas folyadék literenként 1–500 g hatóanyagot tartalmaz. A lombozat beszórására porkészítményt is alkalmazhatunk amely 0,05–3% hatóanyagot tartalmaz.

60

A nematocid készítmények elsősorban folyékony

készítmények, amelyek a talaj kezelésére szolgálnak, literenként 300–500 g hatóanyagot tartalmaznak.

Az akaricid és nematocid hatású vegyületeket hektáronként 1–100 g mennyiségben, megfelelő készítmény formájában hordjuk fel.

A találmány szerinti vegyületek biológiai hatásának növelésére a készítményekhez ismert, színergetikus hatású anyagokat adhatunk. Így például 1-(2,5,8-trioxadodecyl)-2-propil-4,5-(metilén-dioxi)-benzént (vagy piperonil-butoxidot) vagy N-(2-etil-heptil)-bicziklo[2.2.1]-5-heptén-2,3-dikarboximidet vagy piperonil-bisz-(2-(n-butoxi-etoxi)-etil-acetalt (vagy tropitalt).

A (I) általános képletű vegyületek kiválóan tolerálhatók.

Az állatokon élősködő atkák elpusztítására szánt készítményeket orálisan adjuk be az állatok takarmányához keverve. A készítményt az állatok takarmányába keverhetjük, a felhasznált takarmányfélése az állatok fajtájától függ, a takarmányfajták között megtalálhatjuk a gabonaféléket, cukrokat, a szőzabab-, földimogyoró- vagy napraforgómagpogácsát, továbbá az állati eredetű tápanyagokat, mint például hallisztet, szintetikus anyagokat, ásványi sókat, vitaminokat és antioxidánsokat.

A találmány szerinti készítmények alkalmazhatók bioxid-szerként, vagy növekedést szabályozó szerként is.

A találmány szerinti (I) általános képletű vegyületek – a képletben A jelentése hidrogénatom – továbbá e vegyületek sói, valamint azok a (I) általános képletű vegyületek, amelyeknek képletében A jelentése 1-18 szénatomos alkilcsoport –, nemcsak biológiai hatású vegyületekként alkalmazhatók, hanem közbelső termékként is szolgálnak további, biológiailag hatásos termékek szintéziséhez.

Biológiai szempontból legfontosabbak azok a vegyületek, amelyeknek képletében A jelentése hidrogénatomtól és alkilcsoporttól eltérő.

A (I) általános képletű vegyületek figyelemreméltó organoleptikus tulajdonságokat mutatnak, ami lehetővé teszi, hogy e vegyületeket illatszerként is alkalmazzuk.

Illatszerként elsősorban azok az (I) általános képletű vegyületek alkalmazhatók, amelyeknek képletében A jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport, célszerűen metilcsoport, e vegyületek kellemes virágillattal rendelkeznek.

A (I) általános képletű vegyületek meglepő organoleptikus tulajdonságaiknál fogva illatosító anyagként továbbá a parfüm készítéséhez komponenseként alkalmazhatók.

A (I) általános képletű vegyületek alkalmasak arra, hogy egészségügyi cikkek, így például szappanok, parfümök, hintőporok samponok, komponenseiként nyerve felhasználást.

A (I) általános képletű vegyületek alkalmasak arra is, hogy detergens készítmények előállításához, mosóporhoz, tisztítószerhez, viaszokhoz kerüljenek felhasználásra.

A (I) általános képletű vegyületeket oly módon állíthatjuk elő, hogy

a) valamely (II) általános képletű 3-(3-oxo-1-propenil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-származékot, ahol Y jelentése hidrogénatom vagy 1-18 szén-

atomos alkilcsoport, e vegyület cisz és transz izomer alakjait vagy izomerjeinek elegyét valamely (III) általános képletű trihalogén-metánnal – a képletben X_1 , X_2 és X_3 jelentése azonos klór-atom vagy brómatom, vagy X_1 , X_2 és X_3 közül legalább két szubsztituens jelentése eltérő, amikor X_1 , X_2 és X_3 jelentése fluoratom, klór-atom, vagy brómatom, X_1 , X_2 és X_3 szubsztituensek azonos atomtömegűek, vagy az atomtömeg X_1 -től X_3 -ig növekvő értékű – reagáltatjuk, majd a reakcióeredményeként kapott (IV) általános képletű 3-(4',4',4'-trihalogén-3'-hidroxibutenil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-származékot – a képletben X_1 , X_2 , X_3 és X_4 jelentése a fenti – valamely RCO_2H általános képletű sav segítségével – a képletben R jelentése 1-6 szénatomos alkilcsoport – vagy e vegyület savklorid, savanhidrid vagy vegyes anhidrid-származékával reagáltatjuk, majd a kapott (V) általános képletű 3-(4',4',4'-trihalogén-3'-OCOR-butenil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-származékot – a képletben X_1 , X_2 , X_3 Y és R jelentése a fenti –, valamely redukálószerrel, előnyösen cinkkel ecetsavas közegben vagy cink/réz-eleggyel alkoholos közegben kezeljük, minek során az X_3 szubsztituens vagy a legnagyobb atomtömegű szubsztituens a vegyületről leszakítjuk és így módon (IA) általános képletű vegyületet kapunk, – a képletben X_1 és X_2 jelentése azonos klór- vagy brómatom, vagy eltérő fluor-, klór- vagy brómatom, Y jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport vagy hidrogénatom, majd kívánt esetben a kapott (IA) általános képletű ciklopropán-karbonsav-származékot – a képletben X_1 , X_2 és Y jelentése a fenti – elszappanosítjuk, így módon valamely A helyében hidrogénatomot tartalmazó (I) általános képletű vegyületet vagy e vegyület sóját kapjuk, vagy kívánt esetben az (IA) általános képletű ciklopropán-karbonsav-származékokat – a képletben Y jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport – vagy valamely Y helyében hidrogénatomot tartalmazó (IA) általános képletű vegyületet vagy e vegyület savkloridját, savanhidridjét vagy vegyes anhidridjét – célszerűen egy A_1OH általános képletű alkohollal, vagy e vegyület halogén származékával reagáltatjuk – a képletben A_1 jelentése A jelentésével azonos, azzal az eltéréssel, hogy A_1 hidrogénatomot nem jelenthet – így módon (I) általános képletű vegyületet kapunk, vagy

b) valamely (II) általános képletű vegyületet, ennek E vagy Z izomer alakját vagy izomer elegyét a Wittig reakció körülményei között (VII) általános képletű vegyülettel – a képletben X_1 és X_2 jelentése az a fentiekben megadott és X- jelentése halogenid ion – reagáltatunk.

A találmány egyik célszerű megoldása szerint

– Y helyében 1-4 szénatomos alkilcsoport áll,
– a (IV) általános képletű vegyületekben lévő hidroxilcsoportot valamely anhidriddel, például ecetsavanhidriddel, vagy valamely savhalogeniddel, például savkloriddal vagy -bromiddal, célszerűen acetilkloriddal vagy bromiddal kezeljük,
– az (V) általános képletű vegyületek redukciójához redukálószerként ecetsav jelenlétében cinket vagy valamely alkohol jelenlétében cinket vagy

valamely alkohol jelenlétében cink és réz elegyét használjuk.

- elszappanosításhoz nátrium- vagy kálium-hidroxidot alkalmazunk.
- az Y helyében hidrogénatomot tartalmazó (IA) általános képletű vegyületek funkciók származékai közül megemlítjük a savkloridokat, továbbá az alkálifémsókat, mint a nátrium- vagy káliumsót.

A találmány szerinti eljárást oly módon is megvalósíthatjuk, hogy valamely (II) általános képletű vegyületet vagy e vegyület izomer alakját vagy izomer elegyét Wittig reakciónak vetünk alá. Az eljárás során a (II) általános képletű vegyületeket valamely (VII) általános képletű vegyülettel reagáltatjuk, a képletben X_1 és X_2 jelentése a fenti, és X' jelentése egy halogén-ion. A reakció eredményeként valamely (IA) általános képletű vegyülethez jutunk.

A találmány tárgyahoz tartozik közelebbről egy eljárás a (I) általános képletű vegyületek előállítására, ahol kiindulási vegyületeként IR-cisz vagy IR-transz szerkezetű (II) általános képletű vegyületet használunk.

A fentiekben leírt Wittig reakciót valamely erős bázis, mint például alkálihidrid, alkáliamid, alkil-litium vagy alkáli-alkoholát, célszerűen nátrium-, kálium- vagy litium-terc-butilát jelenlétében végezzük.

A (II) általános képletű vegyületek ismertek, és ismert módon állíthatók elő (ELLIOTT és munkatársai J. Chem. Soc. Perkin, I., p. 2470).

Az IR-cisz-3-(3'-oxo-1'-propenil)-ciklopropán-karbonsav-2,2-dimetil-észter új termék, hasonlóképpen a (IV) és (V) általános képletű vegyületek.

A találmány szerinti eljárást az alábbi példák szemléltetik:

Előállítás

IR-cisz-3-(3'-oxo-1'-propenil)-ciklopropán-karbonsav-2,2-dimetil-észter előállítása

76,5 g kálium-terc-butilátot 3,74 ml heptánnal elegyítünk, ehhez 63,8 ml terc-butanolt és 66 ml heptánt adunk közömbös atmoszférában. 20°C hőmérsékleten 159,5 g trifenil-(1,3-dioxolán-2-il-metil)-foszfonium-bromidot adunk az elegyhez részletekben adagolva. Ezt követően az elegyet -10°C-ra lehűtjük, 44 g (IR, 5S)-6,6-dimetil-4(R)-hidroxil-3-oxo-biciklo-(3-1-0)-hexán-2-onnak 180 ml tetrahidrofuránnal készült oldatát adjuk hozzá, majd a reakcióelegyet 1 óra hosszat -10°C hőmérsékleten, ezt követően 17 óra hosszat szobahőmérsékleten tartjuk. Csökkentett nyomás alatt a reakcióelegyet szárazra pároljuk, a maradékot 400 ml 0,25 n nátrium-hidroxid-oldattal és 320 ml metilénkloriddal felvesszük, majd dekantáljuk. A vizes fázishoz aktív szenet, majd 176 ml tetrahidrofuránt és 70 ml koncentrált sósavat adunk ezt követően az egészet 3 óra hosszat 20°C hőmérsékleten keverjük. Az elegyet metilénkloriddal extraháljuk, a szerves fázist vízzel mossuk, szárítjuk, betöményítjük. A maradékot izopropil-éterrel felvesszük. Fél óráig 0°C hőmérsékleten keverjük, majd a szilárd anyagot elkülönítjük, 23,7 g cím szerinti vegyületet kapunk, olvadáspontja 129°C.

A kiindulási anyagként alkalmazott trifenil-(1,3-dioxolán-2-il-metil)-foszfonium-bromidot az alábbiak szerint állíthatjuk elő.

180 g 2-(brometil)-1,3-dioxolánt és 260 g trife-

nilfoszfint 80°C hőmérsékleten 36 óra hosszat hőkezeltük. Az elegyet lehűtjük, a kapott anyagot metilénkloridban feloldjuk, majd lassan 3000 ml etil-éterhez öntjük. Keverés után a fázisok elkülönülnek, etiléterrel eldörzsölve 359 g terméket kapunk. Olvadáspont 206°C.

1. példa

(IR, cisz)-2,2-dimetil-3-(4',4',4'-diklór-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsav

A lépés

(IR, cisz)-2,2-dimetil-3-(4',4',4'-triklór-3'-hidroxil-buta-1'-enil)-ciklopropán-karbonsav

- 15 10 g (IR, cisz)-2,2-dimetil-3-(3'-oxo-1'-propenil)-ciklopropán-karbonsavat, amelyet a fentiekben leírtak szerint állítunk elő, továbbá 24 ml kloroformot elegyítünk, majd közömbös gáz bevezetése alatt -10°C-ra lehűtjük. Ehhez 9,2 g kálium-metilát, 39 ml butanol és 32 ml tetrahidrofurán elegyét csepegtetjük. A reakcióelegyet 2 óra hosszat -5 és 0°C közötti hőmérsékleten keverjük, majd 300 ml jeges vízbe öntjük. A jeges víz 13 ml koncentrált sósavat tartalmaz. Az elegyet dekantáljuk, kloroformmal extraháljuk, vízzel mossuk, szárítjuk, majd csökkentett nyomáson betöményítjük. A maradékot petroléterrel felvesszük (60-80°C). Elkülönítés után 9,3 g cím szerinti terméket kapunk. Olvadáspont 130°C

B lépés

(IR, cisz)-2,2-dimetil-3-(4',4',4'-triklór-3'-acetoxil-buta-1'-enil)-ciklopropán-karbonsav

- 30 A fenti lépésben kapott anyagból 8 g-ot kiveszünk, ehhez 22,5 ml piridint és 11,5 ml ecetsavanhidridet majd jeget adunk, ezt követően az elegyet szobahőmérsékleten keverjük. Ezután az oldatot 30 ml koncentrált sósav és 150 ml jeges víz elegyéhez öntjük. Az elegyet kloroformmal extraháljuk, vízzel mossuk, szárítjuk aktív szénrel keverjük, majd csökkentett nyomáson beszárítjuk. 9,56 g olajos terméket kapunk, amit a következő lépésben használunk fel.

C lépés

(IR, cisz)-2,2-dimetil-3-(4',4',4'-diklór-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsav

- 35 9,5 g fenti terméket és 95 ml 10% vizet tartalmazó ecetsavval elegyítünk, majd keverés közben 5,65 g cinket adunk hozzá. Az elegyet 4 óra hosszat 35°C hőmérsékleten keverjük, ezt követően szárazra pároljuk. A maradékot vízzel felvesszük, majd kloroformmal extraháljuk. A szerves fázist vízzel mossuk, aktív szénrel kezeljük, szárítjuk, szárazra pároljuk, majd toluollal mossuk. 6,5 g olajos terméket kapunk amit szilikagélén kromatografálunk, petroléter (forráspont 40-60°C) és etiléter elegyével (75 : 25) eluálunk. 2,75 g cím szerinti vegyületet kapunk.

MMR spektrum:

- 55 1,225-1,3 ppm — csúcsok, a metilcsoport hidrogénjeinek tulajdoníthatók
1,66-2,08 ppm — csúcsok, a ciklopropil-csoport hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
6,17 -6,58 ppm — csúcsok, az etilén-csoport hidrogénjeinek tulajdoníthatók.

2. példa

- 60 (IR, transz)-2,2-dimetil-3-(4',4',4'-diklór-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsav-metil-észter

A lépés

(IR, transz)-2,2-dimetil-3-(4',4',4'-triklór-3'-hidroxibut-1'-etil)-ciklopropán-karbonsav-metil-észter

11,6 g Elliot szerint előállított (IR, transz)-2,2-dimetil-3-(3'-oxo-1'-propenil)-ciklopropán-karbonsav-metil-észter (J. Chem. Soc., 1975, p. 2470) 15 ml kloroformmal keverünk, majd az elegyet -10 és 5°C közötti hőmérsékletre lehűtjük, ehhez 5,25 g kálium-metilátot, 20 ml terc-butanolt és 15 ml tetrahidrofuránt adunk. Az elegyet -5°C hőmérsékleten 2 óra hosszat keverjük. A szuszpenziót 100 ml jeges vízhez öntjük, amely 7,5 ml koncentrált sósavat tartalmaz. Az elegyet keverjük, dekantáljuk, kloroformmal extraháljuk, szárítjuk, csökkentett nyomáson 50°C hőmérsékleten szárazra pároljuk, petroléterrel átkristályosítjuk (Forráspont $60-80^{\circ}\text{C}$). Ily módon 12,2 g cím szerinti vegyületet kapunk. Olvadáspont $20-25^{\circ}\text{C}$.

B. lépés

(IR, transz)-2,2-dimetil-3-(4',4',4'-triklór-3'-acetoxibut-1'-enil)-ciklopropán-karbonsav-metil-észter

33,5 ml piridint, 12,2 g fentiekben kapott terméket és 16,8 ml ecetsavanhidridet 4 óra hosszat szobahőmérsékleten keverünk. Az elegyhez 40 g jeget adunk, majd 30 percig keverjük, ezután az elegyet 60 g jeges víz és 39 ml koncentrált sósav elegyéhez adjuk. 10 perc eltelté után az elegyet metilén-kloriddal extraháljuk, mossuk, szárítjuk, csökkentett nyomáson 50°C hőmérsékleten szárazra pároljuk, így módon 11,8 g cím szerinti vegyületet kapunk. C lépés

(IR, transz)-2,2-dimetil-3-(4',4'-diklór-buta-1',3',dienil)-ciklopropán-karbonsav-metil-észter

11,3 g B lépésben kapott anyagot 236 ml, 10%-os vizet tartalmazó ecetsavval elegyítjük. Ehhez 6,73 g ginkport adunk, majd az egészet 4 óra hosszat 55°C hőmérsékletre felmelegítjük. Ezután az elegyet 20°C -ra lehűtjük, az oldhatatlan anyagot leszűrjük, a szűrletet csökkentett nyomás alatt 60°C -on szárazra pároljuk. A maradékot 125 ml metilén-klorid és 100 ml víz elegyével felvesszük, keverjük, majd dekantáljuk, a szerves fázist nátrium-hidrogén-karbonát telített vizes oldatával mossuk, ezt metilén-kloriddal ismét extraháljuk, a szerves fázist vízzel mossuk, szárítjuk, csökkentett nyomás alatt szárazra pároljuk, így módon 9 g terméket kapunk. A kapott anyagot szilikagélen kromatografáljuk, majd ciklohexán és etilacetát 9 : 1 arányú elegyével eluáljuk – 4,3 g olajos terméket kapunk.

MMR spektrum (CDCl_3):

- 1,18–1,28 ppm – csúcsok, a geminális metilcsoportok hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
- 1,58–1,67 ppm – csúcsok, a ciklopropil 1 helyzetében lévő hidrogénnek tulajdoníthatók,
- 2–2,21 ppm – csúcsok, a ciklopropil 3 helyzetében lévő hidrogénnek tulajdoníthatók,
- 3,68 ppm – csúcsok, a metil-észter hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
- 5,3–5,18 ppm – csúcsok, az oldalláncban lévő etilén-csoport hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
- 6,1–6,6 ppm – csúcsok, az oldallánc 2 és 3 helyzetében lévő etilén-csoport hidrogénjeinek tulajdoníthatók,

3. példa

(IR, transz)-2,2-dimetil-3-(4',4'-diklór-buta-1',3',dienil)-ciklopropán-karbonsav

4,3 g a 3. példa szerint előállított (IR, transz)-2,2-dimetil-3-(4',4'-diklór-buta-1',3',dienil)-ciklopropán-karbonsav-metil-észter, 114 ml metanolt és 17,2 ml 2 n nátrium-hidroxidot 4 óra hosszat visszafolyatósító hűtő alkalmazásával hőkezelünk. A kapott anyagot csökkentett nyomáson szárazra pároljuk, a száraz extraktumot 50 ml vízzel felvesszük, etil-éterrel extraháljuk. A vizes fázist 8 n sósavval 1 pH-ra savanyítjuk, majd etil-éterrel extraháljuk. A szerves fázist először csökkentett nyomás alatt 30°C hőmérsékleten, majd egy óra hosszat 50°C -on szárítjuk, 3,8 g terméket kapunk.

MMR spektrum (CDCl_3):

- 1,96–1,28 ppm – csúcsok, amelyek a geminális metilcsoportok hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
- 1,56–1,65 ppm – csúcsok, amelyek a ciklopropil 1 helyzetű hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
- 2,02–2,11–2,15–2,24 ppm – csúcsok, amelyek a ciklopropil-3 helyzetű hidrogénjeinek tulajdoníthatók

- 5,3–5,8 ppm – csúcsok, amelyek az oldalláncban lévő etilén-csoport hidrogénjeinek tulajdoníthatók
- 6,2–6,4 ppm – csúcsok, amelyek az oldalláncban lévő etilén-csoport hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
- 11,3 ppm – csúcs, amely a hidroxilcsoportnak tulajdonítható.

4. példa

(IR, cisz)-2,2-dimetil-3-(4',4'-dibrom-buta-1',3',dienil)-ciklopropán-karbonsav

24 ml terc-butanolt, 16 ml heptánt és 6,6 g kálium-terc-butilátot közömbös gáz bevezetése mellett 75°C hőmérsékleten hőkezelünk. 20°C hőmérsékleten 14,7 g dibrom-metil-trifenil-foszfonium-bromidot adunk hozzá. Az elegyet 0°C -ra lehűtjük, 4 g (IR, cisz)-2,2-dimetil-3-(3'-oxo-1'-propenil)-ciklopropán-karbonsav-észter adunk hozzá (amelyet az 1. példában szereplő előállítási eljárás szerint kaptunk), majd az egész elegyet 0°C hőmérsékleten 1 óra hosszat keverjük. Ezt követően az elegyet csökkentett nyomás alatt szárazra pároljuk. A maradékot 30 ml 1N nátrium-hidroxid-oldattal és 20 ml metilén-kloriddal felvesszük. Az elegyhez 96 ml desztillált vizet adunk. Az elegyet ezután dekantáljuk majd metilén-kloriddal mossuk. A szerves fázist 20 ml 0,25 n nátrium-hidroxid-oldattal keverjük. A vizes fázisokat egyesítjük, aktív szénnel kezeljük, majd 4 ml koncentrált sósavat adunk hozzá. Gumiszerű terméket kapunk, amit metilén-kloridban oldunk. Ezt 40°C hőmérsékleten csökkentett nyomás alatt szárazra pároljuk, így módon 5,68 g olajos terméket kapunk, amit szilikagélen kromatografálunk. Eluáláshoz petroléter (forráspont $40-70^{\circ}\text{C}$) és etiléter 75 : 25 arányú elegyét alkalmazzuk. 3 g cím szerinti vegyületet kapunk.

MMR spektrum (CDCl_3):

- 1,23–1,3 ppm – csúcsok, amelyek a geminális metilcsoportok hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
- 1,75–2,33 ppm – csúcsok, amelyek a ciklopropil-hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
- 6,2–6,4 és 6,9–7,1 ppm – csúcsok, amelyek az etilén hidrogénjeinek tulajdoníthatók.

5. példa

(IR, transz)-2,2-dimetil-3-(4',4'-dibróm-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsav-metil-észter

Keverés közben közömbös atmoszférában 20°C hőmérsékleten 9,74 g kálium-terc-butilátot 100 ml heptánhoz adunk, majd ehhez 7,95 ml terc-butanolt elegyítünk. Keverés közben lassan 43,5 g dibróm-metil-trifenil-foszfonium-bromidot adunk az elegyhez, majd az egészet 1 óra hosszat keverjük. A reakcióelegyet -10°C hőmérsékletre lehűtjük. 12,8 g (IR, transz)-2,2-dimetil-3-(3'-oxo-1'-propenil)-ciklopropán-karbonsav-metil-észternek 40 ml tetrahidrofuránal készült oldatát adjuk hozzá, majd az elegyet 1 óra hosszat -10°C hőmérsékleten 2 napig keverjük. Az elegyet csökkentett nyomás alatt beszáritjuk, a maradékot jég/víz elegyével felvesszük, metilén-kloriddal extraháljuk, mononátrium-foszfát-oldattal mossuk, szárítjuk és bepároljuk. A maradékot kromatografáljuk, metilén-kloriddal eluáljuk, beszáritva 19,8 g cím szerinti vegyületet kapunk.

$n_D^{25} = 1,561$

MMR spektrum (CDCl₃):

- 1 15–1,25 ppm – csúcsok, amelyek a geminális hidrogénnek tulajdoníthatók,
- 1 58–1 675 ppm – csúcsok, amelyek a ciklopropil 1 helyzetű hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
- 3 7 ppm – csúcsok, amelyek a metilészter hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
- 1 99–2,08 ppm és 2 12–2,21 ppm – csúcsok, amelyek a ciklopropil-3 helyzetű hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
- 5 4–5 5 és 5 6–5,8 ppm – csúcsok, amelyek az oldallánc etilén-csoport hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
- 6 0–6,2 és 6 3–6,5 ppm – csúcsok, amelyek az oldallánc 2 helyzetű hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
- 6 8–7,0 ppm – csúcsok, amelyek az oldallánc 3 helyzetű hidrogénjeinek tulajdoníthatók,

6. példa

(IR, transz)-2,2-dimetil-3-(4',4'-dibróm-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsav

A 3. példa szerint járunk el. Kiindulási anyagként 14 g 5. példa szerint előállított (IR, transz)-3-(4',4'-dibróm-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsav-2,2-dimetil-észtert alkalmazunk, majd izopropil-éterrel extrahálunk. Szilikagélén kromatografálunk, metilén-klorid és etil-acetát 9 : 1 arányú elegyével eluálunk, így módon 6,62 g cím szerinti terméket kapunk.

MMR spektrum (CDCl₃):

- 1,3–1,32 ppm – csúcsok, amelyek a geminális metilcsoportok hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
- 1,6–1,68 ppm – csúcsok, amelyek a ciklopropil 1 helyzetű hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
- 2–2,25 ppm – csúcsok, amelyek a ciklopropil-3 helyzetű hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
- 5,4–5,8 ppm – csúcsok, amelyek az oldallánc etilén-csoportjának hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
- 6,1–6,3–6,5 ppm – csúcsok, amelyek az oldallánc etilén-csoportjának 2 helyzetű hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
- 6,8–7,0 ppm – csúcsok, amelyek az oldallánc etilén-csoportjának 3 helyzetű hidrogénjeinek tulajdoníthatók,

7. példa

(IR, cisz)-2,2-dimetil-3-(4',4'-dibróm-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsav-(S)-α-ciano-3-fenoxibenzil-észter

A lépés

(IR, cisz)-2,2-dimetil-3-(4',4'-diklór-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsav-klorid.

10

2,72 g 1. példa szerint előállított (IR, cisz)-2,2-dimetil-3-(4',4'-diklór-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsavat 28 ml petroléterben (forráspont 40–70°C) oldunk, ehhez 8,25 ml tionil-kloridot elegyítünk, és az oldatot 4 óra hosszat visszafolyatós hűtő alkalmazásával forraljuk. Az elegyet 35°C-on csökkentett nyomáson ezután bepároljuk. 2,91 g cím szerinti vegyületet kapunk.

15

B lépés

(IR, cisz)-2,2-dimetil-3-(4',4'-diklór-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsav-(S)-α-ciano-3-fenoxibenzil-észter

20

A fentiek szerint kapott termékhez 30 ml benzolt és 2,7 g (S)-α-ciano-3-fenoxibenil-alkoholt adunk. A fenti elegyhez ezután 4,44 ml piridint, 9,0 ml benzolt csepegtetünk 15°C hőmérsékleten keverjük. A reakcióelegyet 100 ml 2 n sósavoldathoz öntjük, keverjük, majd dekantáljuk. A szerves fázist vízzel mossuk, aktív szénnel kezeljük, szárítjuk, majd 35–40°C hőmérsékleten szárazra pároljuk, így módon 4,87 g cím szerinti terméket kapunk.

25

Szilikagélén kromatografáljuk a kapott terméket, majd hexán és izopropiléter 1 : 1 arányú elegyével átkristályosítjuk. 1,5 g cím szerinti vegyületet kapunk. Olvadáspont: 65°C

30

$\alpha_D^{25} = +53^{\circ} \pm 2,5$ (c = 0,5, %benzol)

MMR spektrum (CDCl₃):

35

1 23 ppm – csúcs, amely a geminális metilcsoportok hidrogénjeinek tulajdoníthatók,

40

1 77–2,2 ppm – csúcsok, amelyek a ciklopropil-hidrogénjeinek tulajdoníthatók,

45

5,8–6,7 ppm – csúcsok, amelyek az etilén-csoport hidrogénjeinek tulajdoníthatók.

50

6 5 ppm – csúcsok, amelyek a CN csoportok kapcsolódó szénatomon lévő hidrogénnek tulajdoníthatók,

55

7–7 6 ppm – csúcsok, amelyek az aromás hidrogénnek tulajdoníthatók.

60

8. példa

(IR, transz)-2,2-dimetil-3-(4',4'-diklór-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsav-(RS)-α-ciano-3-fenoxibenzil-észter

A lépés

(IR, transz)-2,2-dimetil-3-(4',4'-diklór-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsav-klorid

50

A 7. példa A lépése szerint járunk el, 2,37 g 3. példa szerint előállított (IR, transz)-2,2-dimetil-3-(4',4'-diklór-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsav vegyületből kiindulva 2,5 g cím szerinti vegyületet kapunk.

55

B lépés

(IR, transz)-2,2-dimetil-3-(4',4'-diklór-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsav-(RS)-α-ciano-3-fenoxibenzil-észter

60

A 7. példa B lépésében leírtak szerint járunk el, 4,9 g nyersteget kapunk, ha kiindulási anyag-

ként az előző lépésben előállított vegyületet alkalmazzuk. E vegyületet 2,3 g (RS)- α -ciano-3-fenoxi-benzil-alkohollal reagáltatjuk, a kapott vegyületet szilikagélén kromatografáljuk, eluálószerként petroléter (forráspont 40–75°C) és etiléter 75 : 25 arányú elegyét alkalmazva. 2,46 g cím szerinti vegyületet kapunk.

$\alpha_D = -25^\circ \pm 2.5$ (c = 0,6% benzol)

MMR spektrum (CDCl_3)

1,17–1,2–1,3 ppm – csúcsok, amelyek a geminális metilcsoportok hidrogénjeinek tulajdoníthatók, 1,55–1,72 ppm – csúcsok, amelyek a ciklopropil 1 helyzetében lévő hidrogénnek tulajdoníthatók, 2–2,33 ppm – csúcsok, amelyek a ciklopropil csoport 3 helyzetében lévő hidrogénnek tulajdoníthatók,

6,33 ppm – csúcs, amely a CN-nel szomszédos szénatomon lévő hidrogénnek, és az etilén oldallánc 2 és 3 helyzetében lévő hidrogéneknek tulajdoníthatók,

5,3–5,8 ppm – csúcsok, amelyek az etilén oldallánc 1 helyzetében lévő hidrogénnek tulajdoníthatók,

6,9–7,7 ppm – csúcsok, amelyek az aromás hidrogéneknek tulajdoníthatók,

9. példa

(IR, transz)-2,2-dimetil-3-(4',4'-diklór-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsav-(S)- α -ciano-3-fenoxibenzol-észter

A 7. példa B lépése szerint járunk el, kiindulási anyagként 1,4 g, a 8. példa A lépése szerint kapott (IR, transz)-2,2-dimetil-3-(4',4'-diklór-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsavat alkalmazunk, e vegyületet 1,35 g (S)- α -ciano-3-fenoxibenzil-alkohollal reagáltatjuk. 2,51 g olajos terméket kapunk. Ezt szilikagélén kromatografáljuk, ciklohexán és etil-acetát 85 : 15 arányú elegyével eluálva. 1,86 g cím szerinti terméket kapunk, amit petroléterből (forráspont 40–70°C) átkristályosítunk. 1,3 g cím szerinti terméket kapunk. Olvadáspont 78°C.

$\alpha_D = +6^\circ \pm 2$ (c = 0,6% benzol)

MMR spektrum (CDCl_3):

1,17–1,23 ppm – csúcsok, amelyek a geminális metilcsoportok hidrogénjeinek tulajdoníthatók, 1,66–1,75 ppm – csúcsok, amelyek a ciklopropil csoport 1 helyzetében lévő hidrogénnek tulajdoníthatók,

2,1–2,19–2,24–2,33 ppm – csúcsok, amelyek a ciklopropil csoport 3 helyzetében lévő hidrogéneknek tulajdoníthatók,

5,2–5,8 ppm – csúcsok, amelyek az etilén oldallánc 3 helyzetében lévő hidrogénnek tulajdoníthatók,

6,2–6,6 ppm – csúcsok, amelyek az 1 és 2 etilén oldallánc hidrogénjeinek tulajdoníthatók,

6,3–6,5 ppm – csúcs, amely CN-nel szomszédos szénatomon lévő hidrogénnek és az etilén oldallánc 2' és 3 helyzetében lévő hidrogéneknek tulajdonítható,

7,07–7,6 ppm – csúcsok, amelyek az aromás hidrogéneknek tulajdoníthatók.

10. példa

(IR, cisz)-2,2-dimetil-3-(4',4'-dibrom-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsav-(S)- α -ciano-3-fenoxibenzil-észter

A lépés

(IR, cisz)-2,2-dimetil-3-(4',4'-dibrom-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsav-klorid

5 A műveletet a 7. példa A lépése szerint végezzük, kiindulási anyagként 7 g, a 4. példában kapott (IR, cisz)-2,2-dimetil-3-(4',4'-dibrom-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsavat alkalmazunk. 7,6 g cím szerinti vegyületet kapunk.

B lépés

10 (IR, cisz)-2,2-dimetil-3-(4',4'-dibrom-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsav-(S)- α -ciano-3-fenoxibenzil-észter

15 A 7. példa B lépése szerint járunk el. 5,83 g nyersteget kapunk, a kiindulási vegyületet 2,9 g (S)- α -ciano-3-fenoxibenzil-alkohollal reagáltatjuk. A kapott terméket szilikagélén kromatografáljuk (eluálószerként petroléter és etil-éter 75 : 25 arányú elegyét alkalmazva). 1,61 g cím szerinti vegyületet kapunk.

$\alpha_D = +46^\circ \pm 2$ (c = 0,4 % benzol)

20 MMR spektrum (CDCl_3):

1,22–1,23 ppm – csúcsok, amelyek a geminális metilcsoportok hidrogénjeinek tulajdoníthatók, 6,4 ppm – csúcs, amely CN-nel szomszédos szénatomon lévő hidrogénnek és az etil oldallánc 2 és 3 helyzetében lévő hidrogéneknek tulajdoníthatók,

25 6,2–6,5 ppm – csúcsok, amelyek az etilén hidrogénjeinek tulajdoníthatók,

6,9–7,7 ppm – csúcsok, amelyek az aromás hidrogéneknek tulajdoníthatók.

11. példa

30 (IR, transz)-2,2-dimetil-3-(4',4'-dibrom-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsav-(RS)- α -ciano-3-fenoxibenzil-észter

A lépés

35 (IR, transz)-2,2-dimetil-3-(4',4'-dibrom-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsav-klorid

A 7. példa A lépése szerint járunk el, kiindulási anyagként 1,8 g, a 6. példa szerint kapott (IR, transz)-2,2-dimetil-3-(4',4'-dibrom-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsavat alkalmazunk. Íly módon 1,9 g cím szerinti vegyületet kapunk.

40 B lépés

(IR, transz)-2,2-dimetil-3-(4',4'-dibrom-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsav-(RS)- α -ciano-3-fenoxibenzil-észter

45 Az A lépésben kapott vegyületet a 7. példa B lépése szerint 1,4 g (RS)- α -ciano-fenoxi-benzil-alkohollal reagáltatjuk. 2,7 nyersteget kapunk. A kapott anyagot szilikagélén kromatografáljuk és hexán-izopropiléter 8 : 2 arányú elegyével eluáljuk. 1,33 g cím szerinti vegyületet kapunk.

$\alpha_D = -14^\circ \pm 2.5$ (c = 0,5% benzol)

50 MMR spektrum (CDCl_3):

1,18–1,23 ppm – csúcsok, amelyek a geminális metilcsoportok hidrogénjeinek tulajdoníthatók S termékben,

1,23–1,32 ppm – csúcsok, amelyek a geminális metilcsoportok hidrogénjeinek tulajdoníthatók, R termékben.

55 1,65–1,75 ppm és 2,05–2,38 ppm – csúcsok, amelyek ciklopropil-hidrogénjeinek tulajdoníthatók,

6,9–7,3 ppm – csúcsok, amelyek az oldallánc 3 helyzetében lévő rezolvált hidrogéneknek tulajdoníthatók,

60

- 5,4–5,9 ppm – csúcsok, amelyek az oldallánc 1 helyzetében lévő hidrogénnek tulajdoníthatók,
 6,1–6,6 ppm – csúcsok, amelyek az oldallánc 2 helyzetében lévő rezolvált hidrogénnek tulajdoníthatók,
 6,5 ppm – csúcs, amely CN-nel szomszédos szénatomon lévő hidrogénnek és az etilén oldallánc 2 és 3 helyzetében lévő hidrogénnek tulajdonítható,
 6,9–7,6 ppm – csúcsok, amelyek az aromás hidrogéneknek tulajdoníthatók,

12. példa

(IR, transz)-2,2-dimetil-3-(4',4'-dibróm-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsav-(S)- α -ciano-3-fenoxibenzil-észter

A 7. példa: Ilépése szerint járunk el, kiindulási anyagként a 11. példa (IR, transz)-2,2-dimetil-3-(4',4'-dibróm-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsav-klorid vegyületét alkalmazzuk. E vegyületet 6,11 g (S)- α -ciano-3-fenoxibenzil-alkohollal reagaltatjuk.

A reakcióelegyet 20°C hőmérsékleten 17 óra hosszat keverjük, majd 200 ml vízbe öntjük, keverjük, dekantáljuk, benzollal extraháljuk. A szerves fázist n 0,1 sósavval, majd vízzel mossuk. A szerves fázist szárazra párolva 15,7 g terméket kapunk. A kapott anyagot kétszer szilikagélén kromatografáljuk. Eluálószerként először hexán-etil-acetát 9 : 1 arányú elegyét, majd hexán-izopropil-észter 8 : 2 arányú elegyét alkalmazzuk. 4,4 g cím szerinti vegyületet kapunk, ami hexán-izopropil 1 : 1 arányú elegyével átkristályosítjuk. 2,2 g cím szerinti vegyületet kapunk. Olvadáspont 120°C

$\alpha_D = +16^\circ \pm 1^\circ$ (c = 1% benzol)

MMR spektrum (CDCl₃)

- 1,2–1,16 ppm – csúcsok, amelyek a geminális metilcsoportok hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
 2,1–2,3 ppm – csúcsok, amelyek a ciklopropil csoport 3 helyzetében lévő hidrogénnek tulajdoníthatók,
 1,66–1,75 ppm – csúcsok, amelyek a ciklopropil csoport 1 helyzetében lévő hidrogénnek tulajdoníthatók,
 5,4–5,8 ppm – csúcsok, amelyek az etilén oldallánc 1 helyzetében lévő hidrogénnek tulajdoníthatók,
 6,1–6,5 ppm – csúcsok, amelyek a ciklopropil csoport 2 helyzetében lévő hidrogénnek tulajdoníthatók,
 6,8–7,0 ppm – csúcsok, amelyek az etilén oldallánc 3 helyzetében lévő hidrogénnek tulajdoníthatók,
 6,4 ppm – csúcs, amely CN-nel szomszédos szénatomon lévő hidrogénnek és az etilén oldallánc 2 és 3 helyzetében lévő hidrogénnek tulajdoníthatók,
 6,9–7,6 ppm – csúcsok, amelyek az aromás hidrogéneknek tulajdoníthatók,

13. példa

(IR, cisz)-2,2-dimetil-3-(4',4'-diklór-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsav-(S)-3-allil-2-metil-4-oxo-ciklopent-2-en-1-il-észter

A műveletet a 7. példában leírtak szerint hajtjuk végre. Kiindulási anyagként az 1. példa szerint előállított 2,5 g (IR, cisz)-2,2-dimetil-3-(4',4'-diklór-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsavat alkalmazzuk. A

5

vegyületet 1,8 g (S)-3-allil-1-hidroxi-2-metil-4-oxo-ciklopent-2-en-1-il-észterrel reagáltatjuk. 3,23 g nyersterméket kapunk, amit szilikagélén kromatografálunk. Eluálószerként hexán és etil-acetát 9 : 1 arányú elegyét alkalmazva 600 ml tiszta terméket kapunk.

$\alpha_D = 14^\circ \gamma 2^\circ$ (c = 0,4% benzol)

MMR spektrum (CDCl₃)

10

- 1,22–1,28 ppm – csúcsok, amelyek a geminális metilcsoportok hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
 2 ppm – csúcs, amely az alletrolon metilcsoportján lévő hidrogéneknek tulajdonítható,
 2,93–3,0 ppm – csúcsok, amelyek az allil-csoport 1 helyzetű hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
 4,7–5,2 ppm – csúcsok, amelyek az allil-csoport 3 helyzetű hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
 5,6–5,7 ppm – csúcs, amely CN-nel szomszédos szénatomon lévő hidrogénnek tulajdonítható,
 5,4–6,3 ppm – csúcsok, amelyek az allil-csoport 2 helyzetű hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
 6–6,5 ppm – csúcsok, amelyek a ciklopropil-3 helyzetű etilén oldalláncan lévő hidrogéneknek tulajdoníthatók,

15

20

14. példa

(IR, transz)-2,2-dimetil-3-(4',4'-diklór-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsav-(S)-3-allil-2-metil-4-oxo-ciklopent-2-en-1-il-észter

A műveletet a 7. példában leírtak szerint véghezvük. Kiindulási anyagként 1,53 g (IR, transz)-2,2-dimetil-3-(4',4'-diklór-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsavat alkalmazzunk, e vegyületet 1,07 g a 3. példában kapott (S)-3-allil-1-hidroxi-2-metil-4-oxo-ciklopent-2-en-1-il-észterrel reagáltatjuk, 2,17 g nyersterméket kapunk, amit szilikagélén kromatografálunk. Eluálószerként benzol-etil-acetát 9 : 1 arányú elegyét alkalmazva 850 mg tiszta termékhez jutunk.

35

Fizikai állandók:

$n_D^{25} = 1,5539$

$\alpha_D = -76^\circ \pm 2,5$ (c = 0,4% benzol)

MMR spektrum (CDCl₃):

40

- 1,17–1,25 ppm – csúcsok, amelyek geminális metilcsoportok hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
 2,0 ppm – csúcs, amely az alletrolon metilcsoportján lévő hidrogéneknek tulajdonítható,
 1,6–1,69 ppm – csúcsok, amelyek a ciklopropil-csoport 1 helyzetében lévő hidrogénnek tulajdoníthatók,
 4,7–5,2 ppm – csúcsok, amelyek az allil-csoport 3 helyzetű hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
 5,3–6,2 ppm – csúcsok, amelyek az allilcsoport 2 helyzetű hidrogénjeinek és a ciklopropil-csoport etilén oldalláncán lévő 1 helyzetű hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
 6,2–6,5 ppm – csúcsok, amelyek a ciklopropil-csoport 2 és 3 helyzetében lévő etilén-csoport hidrogénjeinek tulajdoníthatók.

45

50

55

15. példa

(IR, transz)-2,2-dimetil-3-(4',4'-dibróm-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsav-(S)-allil-2-metil-4-oxo-ciklopent-2-en-1-il-észter

A 7. példában leírtak szerint járunk el. Kiindulási anyagként 2,0 g, a 6. példában előállított (IR, transz)-2,2-dimetil-3-(4',4'-dibróm-buta-1',3'-di-

60

enil)-ciklopropán-karbonsavat alkalmazunk, e vegyületet 1 g (S)-3-allil-1-hidroxi-2-metil-4-oxo-ciklopent-2-enel reagáltatjuk, 2,5 g nyersteget kapunk, amit szilikagélén kromatografálunk. Eluálószerként hexán és izopropiléter 8 : 2 arányú elegyét alkalmazva 1,5 g tiszta terméket kapunk.

$\alpha_D = -55.5 \pm 3.0$ ($c = 0.3\%$ benzol)

MMR spektrum ($CDCl_3$):

1,2–1,28 ppm – csúcsok, amelyek a geminális metilcsoportok hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
1,62–1,71 ppm – csúcsok, amelyek a ciklopropil-csoport 1 helyzetű hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
2,03 ppm – csúcs, amely az alletronon metil csoportjában lévő hidrogénnek tulajdonítható,
4,8–5,2 ppm – csúcsok, amelyek az allil-csoport 3 helyzetű hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
5,4–6,5 ppm – csúcsok, amelyek az allil-csoport 2 helyzetű hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
6,9–7,0 ppm – csúcsok, amelyek a ciklopropil-csoport oldalláncában lévő etilén-csoport 3 helyzetű hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
6,1–6,5 ppm – csúcsok, amelyek a ciklopropil-csoport oldalláncában lévő etilén-csoport 2 helyzetű hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
5,43–5,83 ppm – csúcsok, amelyek a ciklopropil-csoport oldalláncában lévő etilén-csoport 1 helyzetű hidrogénjeinek tulajdoníthatók,

16. példa

(IR, cisz, ΔZ)-2,2-dimetil-3-(4',4'-dibróm-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsav-(S)-3-allil-2-metil-4-oxo-ciklopent-2-en-1-il-észter

A 7. példában leírtak szerint járunk el. Kiindulási anyagként 6,2 g, a 4. példában előállított (IR, cisz)-2,2-dimetil-3-(4',4'-dibróm-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsavat alkalmazzuk. E vegyületet 0,98 g (S)-3-allil-1-hidroxi-2-metil-4-oxo-ciklopent-2-enel hozzuk össze, 2,2 g nyersteget kapunk, amit szilikagélén kromatografálunk. Eluálószerként hexán és izopropiléter 8 : 2 arányú elegyét alkalmazva 760 g tiszta terméket kapunk.

$\alpha_D = +1.25 \pm 1$ ($c = 1.5\%$ benzol)

MMR spektrum ($CDCl_3$):

1,22–1,28 ppm – csúcsok, amelyek a geminális metilcsoportok hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
2,0 ppm – csúcs, amely az alletronon metil-csoportjában lévő hidrogénnek tulajdonítható,
4,8–5,2 ppm – csúcsok, amelyek az allil-csoport 3 helyzetű hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
5,7 ppm – csúcs, amely az alletronon 1 helyzetű hidrogénjeinek tulajdonítható,
5,5–7,1 ppm – csúcsok, amelyek az etilén hidrogénjeinek tulajdoníthatók,

Előállítás

(IR, cisz, ΔZ)-3-(2'-formil-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karbonsav-terc-butil-észter

3,4 g (IR, cisz)-2,2-dimetil-3-(3',3'-dioxo-prop-1-en-1-il)-ciklopropán-karbonsav-terc-butil-észtert (a vegyületet H. J. Bestmann, K. Roth és M. Ettinger, Angew. Chem. Int. 18 (1979) 9. szám szerint állítjuk elő), 5 ml vizet és 20 ml ecetet elegyítünk. Az elegyet 0 és $50^\circ C$ közötti hőmérsékletre lehűtjük és néhány paratoluolszulfonsav kristállyal beoltjuk. Az elegyet 0 és $50^\circ C$ közötti hőmérsékleten 45 percig

keverjük majd lehűtött vizes nátrium-hidrogén-karbonát telített oldatához öntjük. Pentánnal extrahálunk, az oldószer víztmentesítjük, bepároljuk, ilymódon 2,47 g cím szerinti vegyületet kapunk. MMR spektrum ($CDCl_3$):

1,28–1,33 ppm – csúcsok, amelyek a geminális metilcsoportok hidrogénjeinek tulajdoníthatók,
2,47–2,78 ppm – a terc-butil-3. helyzetű hidrogén-jének tulajdonítható csúcsok,
1,87–2,01 ppm – a terc-butil-1 helyzetű hidrogén-jének tulajdonítható csúcsok,
1,45 ppm – a terc-butil- hidrogénjeinek tulajdonítható csúcs,
6,87 – 7,3 ppm – az 1' helyzetű hidrogénnek tulajdonítható csúcsok,
5,93–6,06 és 6,13–6,27 ppm – a 2' helyzetű hidrogénnek tulajdonítható csúcsok,
10,1–10,2 ppm – a 3' helyzetű hidrogénnek tulajdonítható csúcsok.

17. példa

(IR, cisz, ΔZ)-2,2-dimetil-3-(4',4'-dibróm-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsav

A lépés

(IR, cisz)-2,2-dimetil-3-(4',4'-dibróm-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsav-terc-butil-észter

3 ml heptánt, 4,5 ml terc-butanolt és 0,28 g lítium-terc-butilátot elegyítünk, majd az elegyet $20^\circ C$ hőmérsékleten 15 percig keverjük. Az elegyhez ezután 2,27 g dibróm-metil-trifenil-foszfonium-bromidot adunk. Az elegyet $20^\circ C$ hőmérsékleten 1 óra hosszat keverjük, majd $-60^\circ C$ hőmérsékletre lehűtjük és ezután 0,64 g (IR, cisz, ΔZ)-3-(2'-formil-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karbonsav-terc-butil-észternek 6 ml heptánnal készült oldatát csepegtetjük hozzá. A hőmérsékletet ismét $0^\circ C$ -ra hagyjuk felmelegedni, majd az elegyet fél óra hosszat keverjük és ezután 60 ml jeges víz és 60 ml izopropiléter elegyéhez öntjük. Az egészet dekantáljuk, a szerves fázist víztmentesítjük, aktív szénnel kezeljük, ezután az oldószeret lepároljuk, a maradékot izopropiléterrel felvesszük, szűrjük, az oldószeret bepároljuk 1,48 g nyersteget kapunk. A kapott terméket szilikagélén kromatografáljuk, hexán és izopropiléter 95 : 5 arányú elegyével eluáljuk, ilymódon 0,53 g cím szerinti vegyületet kapunk.

B lépés

(IR, cisz, ΔZ)-2,2-dimetil-3-(4',4'-dibróm-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsav

0,48 g A lépésben kapott terméket, 5 ml toluolt és 0,03 g para-toluol-szulfonsavat elegyítünk, majd 15 percig visszafolyatós hűtő alkalmazásával forraljuk ezután az elegyet szárazra pároljuk, 0,5 g terméket kapunk amit a 18. példában közvetlenül felhasználhatunk.

18. példa

(IR, cisz, ΔZ)-2,2-dimetil-3-(4',4'-dibróm-buta-1',3'-dienil)-ciklopropán-karbonsav-(S)- α -ciano-3-fenoxibenzil-észter

0,42 g, a 17. példában leírt terméket 2 ml metilén-kloriddal, és 0,04 g dimetil-amino-piridinnel elegyítünk. Az elegyet 10 percig keverjük, majd $0^\circ C$ -ra lehűtjük és 0,27 g diciklohexil-karbondiimidnek 2 ml metilén-kloriddal készült oldatát csepegtetjük

hozza. A kapott szuszpenziót 15 percig keverjük 0°C hőmérsékleten, majd 0,34 g (S)- α -ciano-3-fenoxibenzil-alkoholnak 3 ml metilén-kloriddal készült oldatát adjuk hozzá. A hőmérsékletet hagyjuk ismét 20°C-ra felemelkedni, majd az elegyet 1 óra hosszat keverjük az oldhatatlan anyagot leszűrjük, a szűrletet szárazra pároljuk és a maradékot szilikagélen kromatografáljuk. Eluálószerként hexán és izopropil-éter 8:2 arányú elegyét alkalmazva 0,57 g cím szerinti vegyületet kapunk.

IR spektrum (CHCl_3):

Abszorpció 1743 cm^{-1} -nél ($c = 0$, észter), $1590\text{--}1490\text{ cm}^{-1}$ -nél ($c = \text{aromás } c$), $1390\text{--}1380\text{ cm}^{-1}$ -nél (gem dimetil)

MMR spektrum (CDCl_3):

6,83–7,66 ppm – csúcsok, amelyek a 3' helyzetű etilén-hidrogéneknek tulajdoníthatók,

5,66–6,5 ppm – csúcsok, amelyek az 1' és 2' helyzetű hidrogéneknek tulajdoníthatók,

6,41 ppm – csúcs, amely a CN-nel szomszédos szénatomon lévő hidrogénnek tulajdonítható,

1,23 ppm – csúcs, amely a geminális CH_3 csoport CH_3 csoportjának tulajdonítható.

A találmány szerinti vegyületek hatásának vizsgálata

A 7., 10. és 12. példában ismertetett vegyületek az alábbi vizsgálatok során, A, B és C-vel jelöljük. E vegyületek hatását *Epilachna Varivestris* lárváin vizsgáltuk hígítási sorozattal, ahol a legalacsonyabb koncentráció 0,01 tömeg% volt. A vizsgálati oldatot Arnold-féle mikromanipulátorral visszük fel a lárvák thorax dorsal részére. Minden dózis értéknél 15–15 lárvát vizsgáltunk. A lárvák az utolsó lárvá stádiumában kerülnek vizsgálatra. Kezelés után a lárvákat bab-palántával tápláljuk. A pusztulást 72 órával a kezelést követően ellenőrizzük.

A vizsgálati eredményeket LD_{50} -ben adjuk meg. Az eredményeket az alábbi táblázat foglalja össze: LD_{50} rovaronként ng-ban

A vegyület	1,8
B vegyület	1,9
C vegyület	2,9

Következtetés

Az A, B és C vegyületek az *Epilachna Varivestris*-szel szemben erős inszekticid hatást mutatnak.

19. példa

Emulgeálható koncentrátum előállítása

Az alábbi összetétel szerint homogén elegyet állítunk elő:

A 7. példa szerinti termék	0,25 g
Piperonil-butoxid	1 g
Tween 80 20 mól etilénoxidral etoxilezett szorbitán-monooleát	0,25 g
Topanol A (2,4-dimetil-6-terc-butil-fenil)	0,1 g
Víz	98,4 g

20. példa

Emulgeálható koncentrátum előállítása

Az alábbi komponenseket alaposan elkeverjük:

A 7. példa szerinti termék	0,015 g
Piperonil-butoxid	0,5 g
Topanol A	0,1 g
Xilol	99,385 g

21. példa	
Emulgeálható koncentrátum előállítása	
Az alábbi összetétel szerint homogén elegyet állítunk elő:	
A 7. példa szerinti termék	1,5 g
Tween 80	20 g
Topanol A	0,1 g
Xilol	78,4 g

22. példa

Füstképzésre alkalmas készítmény előállítása

Az alábbi komponenseket alaposan elkeverjük:

A 7. példa szerinti termék	0,25 g
Tabu por (örölt és szárított piretrin	25 g
Elporított cédrustű	40 g
Fenyő fűrészpör	33,75 g
Zöld színezék	0,5 g
p-nitro-fenol	0,5 g

23. példa

Emulgeálható koncentrátum előállítása

Az alábbi összetétel szerint homogén elegyet állítunk elő:

A 7. példa szerinti termék	10 g
Piperonil-butoxid	20 g
Tween 80	2 g
Topanol A	1 g
Víz	67 g

24. példa

Illatszer előállítására

Az alábbi komponenseket elegyítjük:

A 2. példa szerinti vegyület	0,05 g
Alkohol	60 g
Víz	39,95 g

25. példa

Illatszer előállítására

Az alábbi komponenseket elegyítjük:

Citrom olaj	200 súlyrész
Geranium olaj	180 súlyrész
Geranium acetát	45 súlyrész
Narancsvirág olaj	15 súlyrész
Metil-jonon	15 súlyrész
Fenil-etil-alkohol	170 súlyrész
Citronellil-acetát	40 súlyrész
Benzoegyanta	15 súlyrész
Pézsmaolaj	15 súlyrész
9 szénatomos aldehidek elegye	15 súlyrész
Alfa jonon	15 súlyrész
7. példa szerinti vegyület	100 súlyrész

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás a (I) általános képletű ciklopropán-karbonsav-származékok előállítására cisz vagy transz-sztereoizomerek vagy a sztereoizomerek elegyének formájában – a képletben

X_1 és X_2 jelentése azonos vagy eltérő halogénatom,

A jelentése hidrogénatom, 1,4 szénatomos alkilcsoport, továbbá egy (b) általános képletű csoport –

a képletben R_3 jelentése 2-6 szénatomos, egy vagy több telítetlen szénatomot tartalmazó alifás csoport, előnyösen vinil-, propen-1-íl-, 1,3-dienil-

továbbá butén-1-íl-csoport, – továbbá egy (c) általános képletű csoport – a képletben R_3 jelentése a fenti, R_1 és R_2 azonos vagy eltérő

60

191 026

jelentésű hidrogénatom, halogénatom, 1-4 szénatomos alkilcsoport, fenil- vagy naftilcsoport —, továbbá egy (d) általános képletű csoport — a képletben R_4 jelentése hidrogénatom, -CN csoport vagy -C=CH csoport, R_5 jelentése metilcsoport n értéke 0, 1 vagy 2 —, célszerűen 3-fenoxi-benzil- vagy α -ciano-3-fenoxi-benzil vagy q-etinil-3-fenoxi-benzil-csoport —

azzal jellemezve, hogy

a (II) általános képletű cisz vagy transz 3-(3-oxo-1-propenil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-származékot vagy a cisz és transz izomerek elejét a képletben Y jelentése hidrogénatom vagy 1-18 szénatomos alkilcsoport — (III) általános képletű trihalogén-metán-származékkal — a képletben X_1 , X_2 és X_3 jelentése azonos, klóratom, vagy brómatom, vagy X_1 , X_2 és X_3 közül legalább két szubsztituens jelentése eltérő, amikor X_1 , X_2 és X_3 jelentése fluoratom, klóratom, vagy brómatom, X_1 , X_2 és X_3 szubsztituensek azonos atomtömegűek, vagy az atomtömeg X_1 -től X_3 -ig növekvő értékű — reagáltatjuk, majd a reakció-eredményeként kapott (IV) általános képletű 3-(4',4',4'-trihalogén-3'-hidroxi-butenil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-származékot — a képletben X_1 , X_2 , X_3 , X_4 és Y jelentése a fenti — valamely RCO_2H általános képletű savval — a képletben R jelentése 106 szénatomos alkilcsoport — vagy e vegyület savklorid, savanhidrid vagy vegyes anhidrid-származékával reagáltatjuk, majd a kapott (V) általános képletű 3-(4',4',4'-trihalogén-3'-OCOR-butenil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-származékot — a képletben X_1 , X_2 , X_3 Y és R jelentése a fenti —, valamely redukálószerrel, előnyösen cinkkel ecetsavas közegben vagy cink/réz-eleggyel alkoholos közegben reagáltatjuk az X_3 szubsztituens vagy a legnagyobb atomtömegű szubsztituens a vegyületről leszakítva és ilymódon (IA) általános képletű vegyületet kapunk, — a képletben X_1 és X_2 jelentése azonos klór- vagy brómatom, vagy eltérő fluor-, klór- vagy brómatom, Y jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport vagy hidrogénatom, majd kívánt esetben a kapott (IA) általános képletű ciklopropánkarbonsav-származékot — a képletben X_1 , X_2 és Y jelentése a fenti — elszappanosítjuk, ily módon valamely, A helyében hidrogénatomot tartalmazó (I) általános képletű vegyületet vagy e vegyület sóját kapjuk, vagy kívánt esetben a (IA) általános képletű ciklopropánkarbonsav-származékokat — a képletben X jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport — vagy valamely Y helyében hidrogénatomot tartalmazó (IA) általános képletű vegyületet vagy e vegyület savkloridját, savanhidridjét vagy vegyes anhidridjét — célszerűen egy A_1OH általános képletű alkohol vagy e vegyület halogén származéka hatásának tesszük ki. — a képletben A_1 jelentése

A jelentésével azonos, azzal az eltéréssel, hogy A_1 hidrogénatomot nem jelenthet — ilymódon (I) általános képletű vegyületet kapunk, vagy

b) valamely (II) általános képletű vegyületet, ennek E vagy Z izomer alakját vagy izomer elegyét a Wittig reakció körülmények között valamely (VII) általános képletű vegyülettel, — a képletben X_1 és X_2 jelentése a fentiekben megadott és X' jelentése halogénid ion — reagáltatunk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy kiindulási anyagként X_1 , X_2 és X_3 helyében azonos bróm- vagy klóratomot tartalmazó (II) általános képletű vegyületet alkalmazunk.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy az észterezéshez A_1 helyében 1-4 szénatomos alkilcsoportot, célszerűen metilcsoportot tartalmazó A_1OH általános képletű vegyületet alkalmazunk.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy az észterezéshez A_1 helyében α -ciano-3-fenoxi-benzil-csoportot tartalmazó A_1OH általános képletű vegyületet alkalmazunk.

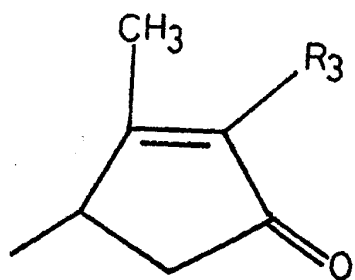
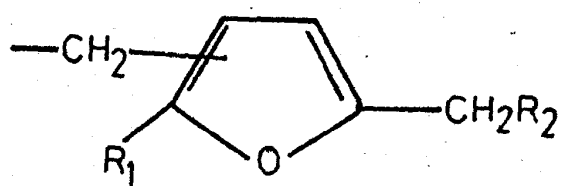
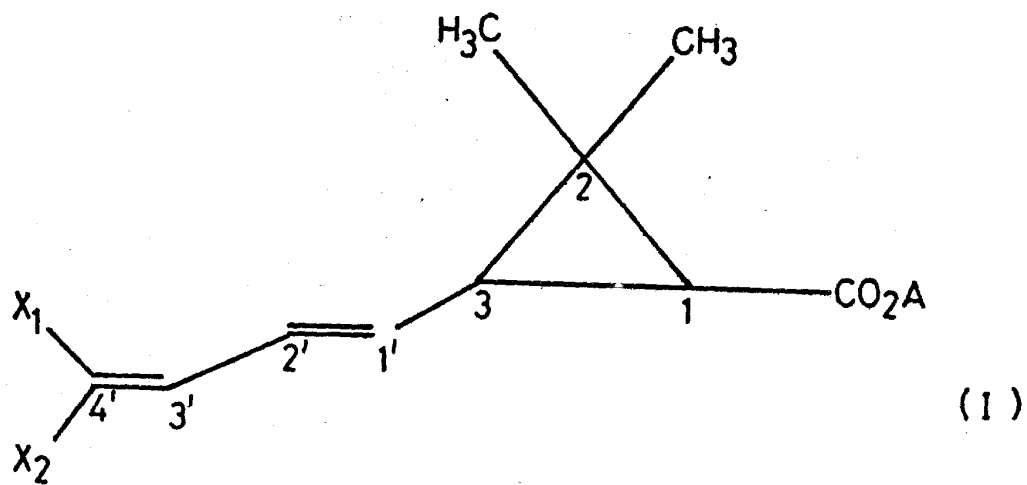
5. Az 1. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy az észterezéshez A_1 helyében 3-allil-2-metil-4-oxo-ciklopent-2-en-1-il-csoportot tartalmazó A_1OH általános képletű vegyületet használunk.

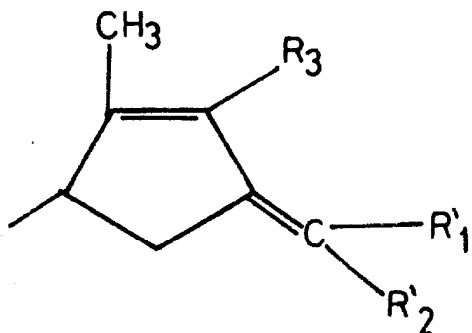
6. Inszekticid és akaricid szer, amely folyékony hígítóanyaggal, így célszerűen vízzel, alkohollal, szénhidrogénnel, vagy egyéb szerves anyaggal, ásványi eredetű vagy állati vagy növényi olajjal, továbbá szilárd hordozóanyaggal, így célszerűen talkummal, agyaggal, szilikátokkal, szilikagéllal, vagy éghető szilárd anyaggal, célszerűen elporított cédrus tűvel, tabuporral, valamint adott esetben egy nem-ionos felületaktív anyaggal, előnyösen 20 etilénoxid egységet tartalmazó polioxietilén-szorbitán-monoleáttal készül, azzal jellemezve, hogy a készítmény hatóanyagként 0,05 tömeg%-ban (I) általános képletű ciklopropánkarbonsav-származékot — a képletben X_1 és X_2 egymástól függetlenül halogénatom, A jelentése hidrogénatom, 1-4 szénatomos alkilcsoport, továbbá egy (b) általános képletű csoport, — a képletben R_3 jelentése 1-6 szénatomos, egy vagy több telítetlen szénatomot tartalmazó alifás csoport előnyösen vinil-, propen-1-il-, 1,3-dienil-, továbbá butén-1-il-csoport — továbbá egy (c) általános képletű csoport — a képletben R_3 jelentése a fenti, R_1 és R_2 azonos vagy eltérő hidrogénatom, halogénatom, 1-4 szénatomos alkilcsoport, fenil-, vagy naftilcsoport — továbbá egy (d) általános képletű csoport — a képletben R_4 jelentése hidrogénatom, -CN csoport vagy -C=CH csoport, R_5 jelentése metilcsoport, n értéke 0, 1 vagy 2 — célszerűen 3-fenoxi-benzil- vagy α -ciano-3-fenoxi-benzil vagy α -etinil-3-fenoxi-benzil-csoport — tartalmaz.

5 db rajz

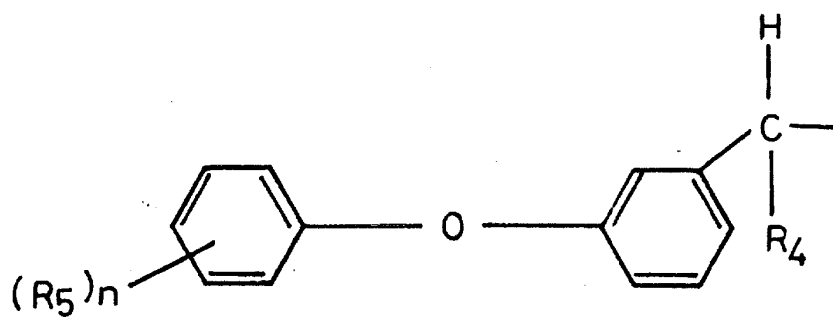
Kiadja: Országos Találmányi Hivatal
Felelős kiadó: Himer Zoltán o.v.

KÓDEX

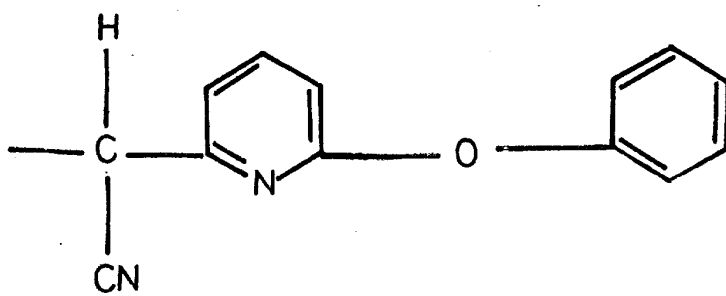




(c)

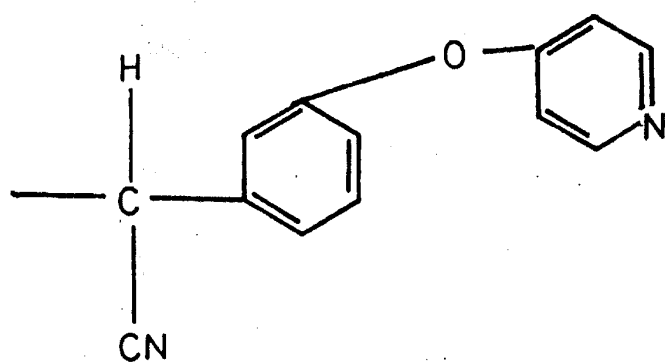


(d)

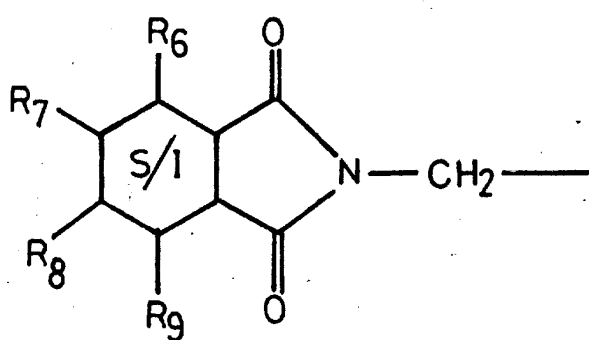


(e)

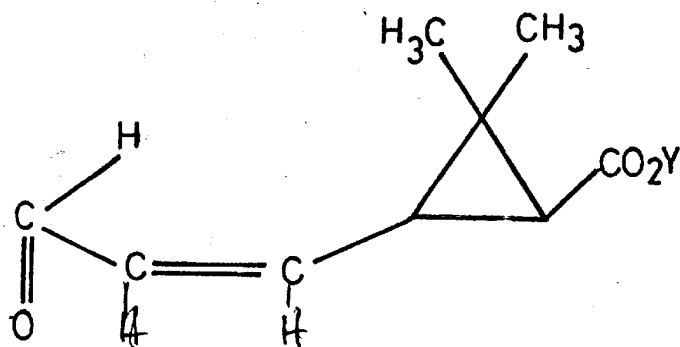
191.026
Nemzetközi osztályjelzet: C 07 C 69/74,
A 01 N, 53/00



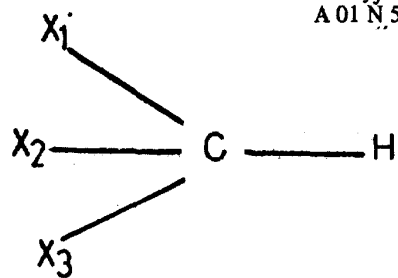
(f)



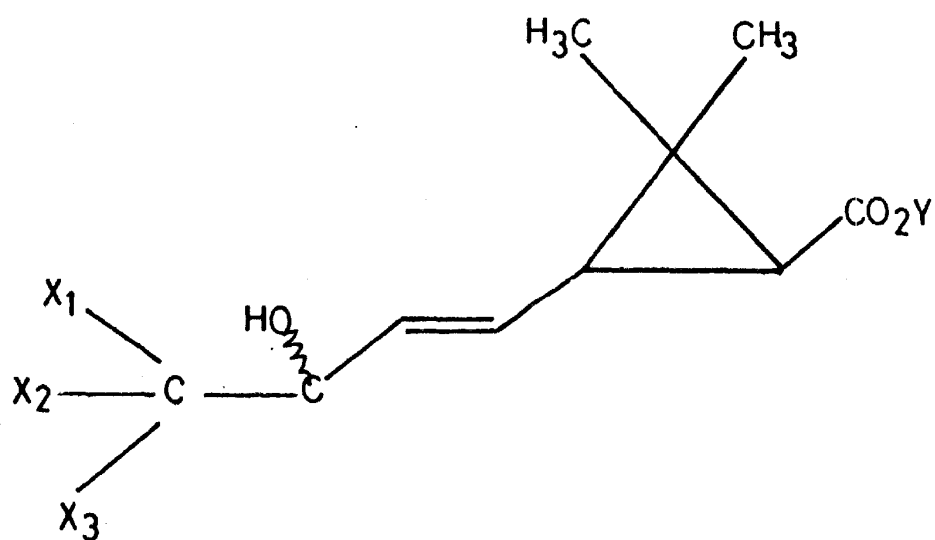
(g)



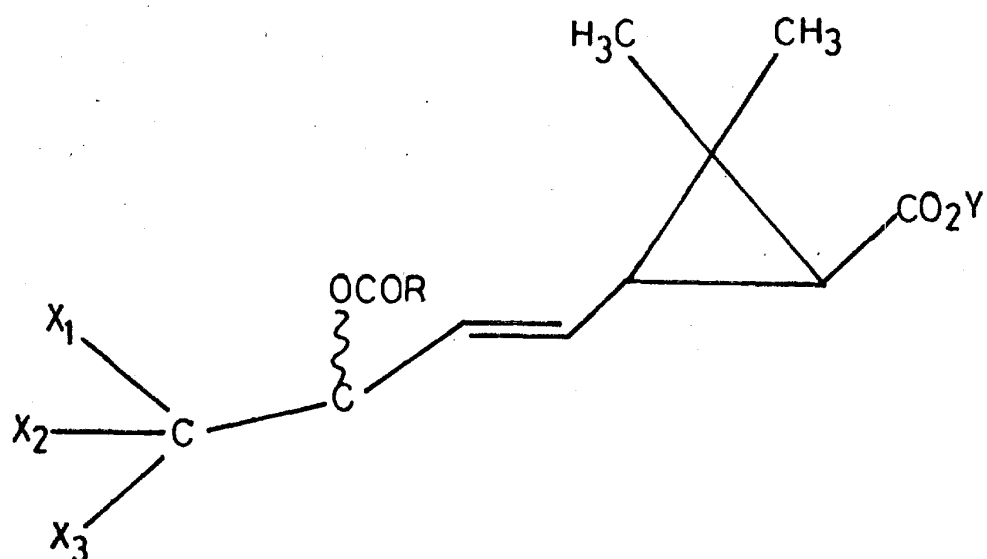
(II)



(III)



(IV)



(V)

