



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu _____

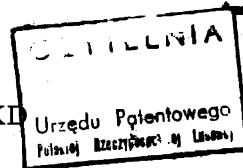
Zgłoszono: 02.IV.1964 (P 104 204)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10.V.1967

Kl. 12 o, 21

MKP C 07



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

Właściciel patentu: Sumitomo Chemical Company, Ltd, Osaka (Ja-
ponia)

Sposób wytwarzania estrów kwasu cyklopropanokarboksylowego

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania estrów kwasu cyklopropanokarboksylowego o wzorze ogólnym 1, w którym X^1 , X^2 , X^3 i X^4 oznaczają atomy wodoru, chlorowca, rodnik metylowy lub acetoksylowy, Z oznacza atomy tlenu lub siarki, F oznacza podwójne wiązanie w każdym położeniu pierścienia cykloheksanu, zaś R oznacza rodnik metylowy lub metoksykarbonylowy.

Nowe estry kwasu cyklopropanokarboksylowego, zwłaszcza estry kwasu chryzantemowego posiadają wysoką aktywność owadobójczą, przy czym wykazują niską toksyczność wobec zwierząt ciepłokrwistych i roślin.

Przez długi czas jako insektycyd stosowano wyciąg z pyretrum (złocień dalmatyński), który można wykorzystywać bezpiecznie, gdyż nie jest szkodliwy dla zwierząt ciepłokrwistych. Niedawno zsyntezowano alletrynę, która jest analogiem pyretryny i cyneryny, składników czynnych występujących w wyciągu z pyretrum i zastosowano ją jako substancję owadobójczą. Substancje te wykazują wysoką aktywność oraz bardzo szybkie działanie owadobójcze, ponadto nie powodują lub powodują tylko w bardzo małym stopniu powstawanie odporności u owadów. Jednakże stosowanie ich jest ograniczone wskutek skomplikowanego sposobu ich wytwarzania i znacznych kosztów związanych z produkcją.

Stwierdzono, że estry kwasu cyklopropanokarboksylowego posiadają bardzo dobre działanie

2

owadobójcze, przy czym są nieszkodliwe dla zwierząt ciepłokrwistych.

Na przykład estry tetrahydro(tio)ftalimidometylowe kwasu chryzantemowego posiadają właściwości podobne do właściwości pyretryny, cyneryny i alletryny, pomimo że reszty alkoholowe tych związków złożone z atomów węgla, wodoru, tlenu lub siarki i azotu są niezmiernie proste w porównaniu do reszt tych znanych związków.

Według wynalazku związki o wzorze 1 wytwarza się przez estryfikację pochodnej tetrahydroftalimidu o wzorze ogólnym 2, w którym X^1 , X^2 , X^3 , X^4 , Z i F mają znaczenie wyżej podane, zaś A oznacza atom chlorowca lub grupę wodorotlenową, za pomocą kwasu cyklopropanokarboksylowego o wzorze ogólnym 3, w którym R ma wyżej podane znaczenie lub jego pochodnej.

Pochodne tetrahydroftalimidu stosowane w sobie według wynalazku, to znaczy N-metylo-tetrahydroftalimidy inaczej N-(hydroksymetylo)-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidy wytwarzają się z kwasu tetrahydroftalowego, jego bezwodnika, pochodnych imidowych lub pochodnych podstawionych w pierścieniu. Na przykład N-(hydroksymetylo)-1-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimid można wytwarzać przez reakcję 1-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidu z formaldehydem lub jego niskocząsteczkowym polimerem w zwykłych warunkach metylolowania w obecności lub w nieobecności alkalicznego katalizatora, takiego

jak wodorotlenek sodowy i węglan potasowy, w środowisku rozpuszczalnika, takiego jak woda, benzen i toluen. Podobnie można wytwarzać różne N-(hydroksymetylo)-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidy.

Do estryfikacji tetrahydroftalimidu stosować można kwas chryzantemowy o wzorze 4 lub jego pochodne, takie jak ester metylowy, chlorek kwasowy lub bezwodnik.

Reakcję estryfikowania można prowadzić w różny sposób. Pochodną tetrahydroftalimidu można ogrzewać z kwasem cyklopropanokarboksylowym w obecności mocnego kwasu, takiego jak aromatyczny kwas sulfonowy i kwas siarkowy w roztworze organicznego rozpuszczalnika tworzącego azeotrop z wodą, w celu usunięcia z układu wody powstającej przy estryfikacji. Można również ogrzewać pochodną tetrahydroftalimidu z estrem alkilowym o najwyżej 2 atomach węgla kwasu cyklopropanokarboksylowego w obecności zasadowego katalizatora, takiego jak sól, potas, alkoholan sodowy lub potasowy, ażeby usunąć z układu w sposób ciągły niższy alkohol, powstały w wyniku reakcji przeestryfikowania.

Najkorzystniejszy sposób prowadzenia estryfikacji polega na traktowaniu wyżej wymienionej pochodnej tetrahydroftalimidu chlorkiem kwasu chryzantemowego, w środowisku obojętnego organicznego rozpuszczalnika, korzystnie w obecności czynnika odszczepiającego chlorowcowodór, takiego jak pirydyna, trójetyloamina lub inna III-rzęd. amina, wskutek czego podczas estryfikacji następuje wydzielanie się soli kwasu chlorowcowodorowego w krótkim okresie czasu. Pochodną tetrahydroftalimidu można również ogrzewać do wrzenia z bezwodnikiem kwasu chryzantemowego w środowisku obojętnego rozpuszczalnika w ciągu kilku godzin.

Otrzymuje się ester i wolny kwas chryzantemowy, który odzyskuje się i przeprowadza znowu w bezwodnik, działając na przykład bezwodnikiem octowym. Pochodną tetrahydroftalimidu o wzorze ogólnym 2 można również poddawać estryfikacji za pomocą soli metalu alkalicznego lub czwartorzędowej soli amoniowej kwasu cyklopropanokarboksylowego w środowisku obojętnego rozpuszczalnika. Otrzymuje się żądany ester i powstaje sól w postaci halogenku metalu alkalicznego lub amonowego. Pochodną tetrahydroftalimidu o wzorze 2 ewentualnie można ogrzewać z wolnym kwasem w obecności czynnika odszczepiającego chlorowcowodór, takiego jak trzeciorzędowe aminy.

W przypadku gdy we wzorze 1 R oznacza grupę metoksykarbonylową, do reakcji stosuje się kwas piretrynowy o wzorze 5 lub jego pochodne.

Jako pochodne kwasu piretrynowego stosuje się do reakcji estryfikacji niższe estry alkilowe tego kwasu, takie jak metylowy, etylowy. Można również stosować chlorek lub bezwodnik kwasu piretrynowego.

Wiadomo, że kwas cyklopropanokarboksylowy posiada różne izomery przestrzenne i izomery optyczne. Izomery te również objęte są zakresem wynalazku.

Jak podano wyżej, wymienione estry posiadają dużą aktywność owadobójczą i powodują bardzo szybkie porażenie much domowych, moskitów, karaluchów itd. Ponadto estry te są szczególnie użyteczne do celów sanitarnych i domowych wskutek ich dużej skuteczności wobec insektów i nieszkodliwości dla ssaków (np. N-(chryzantemooksymetylo)-1-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimid wykazuje przy stosowaniu doustnym toksyczność wobec myszy LD₅₀ przy ilości większej niż 800 mg/kg). Estry te mogą również występować w preparatach owadobójczych, które znajdują szerokie zastosowanie i odznaczają się niskimi kosztami produkcyjnymi.

W celu sporządzenia preparatu owadobójczego estry wytwarzane według wynalazku komponuje się z wszystkimi znanymi nośnikami, takimi jak olej, środki powierzchniowo czynne, rozpuszczalniki i tym podobne. Stosunek ilościowy dobiera się dla każdej kompozycji. Jeżeli substancja czynna jest krystaliczna, korzystnie wytwarza się jej roztwór w organicznym rozpuszczalniku, takim jak aceton, ksylen, metylonaftalen itd.

Jeżeli to jest pożądane estry można stosować w preparatach w połączeniu z innymi składnikami o właściwościach owadobójczych, takimi jak pyretroid, na przykład ekstrakt pyretrum i alletryny, związki organiczne chloru i związki organiczne fosforu, czynnik synergetyczny pyretroidu, np. butanolan piperonylu, sulfotlenek piperonylu, eter β-butoksy-β'-tiocyjanodwuetylowy itd. W połączeniu z tymi składnikami preparat owadobójczy może być stosowany szerzej i z większym efektem.

Ażeby otrzymać preparat posiadający w wysokim stopniu aktywność owadobójczą z natychmiastowym efektem można nowe estry mieszać z co najmniej jedną z następujących substancji, takich jak pyretryna, alletryna, 0,0-dwumetylo-0-(3-metylo-4-nitrofenylo)-dwutiofosforan, dwuazy-non itp., γ-BHC i inne. W takich przypadkach obydwa składniki można mieszać w szerokim zakresie stosunków wagowych, np. od 0,05:1 do 1:0,05 estru do drugiego odmiennego składnika owadobójczego.

Estry otrzymane sposobem według wynalazku są stosunkowo trwałe. Jednakże, jeżeli estry mają być przechowywane w uciążliwych warunkach w ciągu długiego okresu czasu, korzystnie jest dodać małą ilość stabilizatora, np. związków alkilofenolu o wzorach 23, 24, 25 i 26. Ilość stabilizatora w przypadku dodawania go wynosi mniej niż 1% wagowy w stosunku do estru według wynalazku, przeważnie 0,1%—1%.

Następujące przykłady mają na celu objaśnienie szczegółowe sposobu według wynalazku, lecz nie ograniczają zakresu wynalazku.

Przykład I. Mieszaninę 18,1 g N-hydroksymetylo-4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidu i 48 ml suchej pirydyny dodano do 50 ml suchego toluenu i mieszaninę oziębiono lodem. Do mieszaniny tej wkroplono podczas mieszania 19 g chlorku chryzantemoilu w 50 ml suchego toluenu. Reakcja zachodziła egzotermicznie, przy czym wydzielila się z mieszaniny reakcyjnej sól pirydyny

i kwasu solnego. Naczynie reakcyjne szczelnie zamknięte pozostawiono na noc. Nadmiar pirydyny zobojętniono 5% kwasem solnym i rozdzielono utworzone dwie warstwy. Warstwę organiczną przemyto nasyconym roztworem kwaśnego węglanu sodowego, a następnie nasyconym roztworem chlorku sodowego i wysuszono nad siarczanem sodowym. Odparowanie rozpuszczalnika w próżni i przekrystalizowanie pozostałości w ligroinie dało 28,5 g N-(chryzantemooksymetylo)-4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidu o wzorze 6 (o temperaturze topnienia 100–107°C), o zabarwieniu jasnych młodych liści.

Analiza

Znaleziono: C = 69,00; H = 7,58; N = 4,30%

Wyliczono: (dla $C_{19}H_{25}NO_4$) C = 68,86; H = 7,60; N = 4,23%

Przykład II. Mieszaninę 19,3 g N-(hydroksymetylo)-3-metylo-4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidu, 20 g chryzantemianu etylu i 20 g etylanu sodowego ogrzewano do temperatury około 150°C w ciągu 3 godzin, aż prawie cała ilość teoretyczna alkoholu etylowego została oddestylowana. Mieszaninę reakcyjną oziębiono i rozpuszczono w eterze etylowym i roztwór przemywano kolejno 5% kwasem solnym, nasyconym roztworem kwaśnego węglanu sodowego, a następnie nasyconym roztworem chlorku sodowego, po czym osuszono siarczanem sodowym. Rozpuszczalnik oddestylowano z mieszaniny reakcyjnej. Pozostałość oczyszczono przez rozpuszczenie w toluenie i przepuszczenie przez kolumnę z tlenku glinowego. Otrzymano 27,6 g jasnożółtego ciekłego N-(chryzantemooksymetylo)-3-metylo-4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidu, n_D^{20} 1,5133, o wzorze 7.

Analiza

Znaleziono: C = 69,35; H = 8,05; N = 3,93%

Wyliczono: (dla $C_{20}H_{27}NO_4$) C = 69,54; H = 7,88; N = 4,06%

Przykład III. Do roztworu 19,5 g N-(hydroksymetylo)-4-metylo-4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidu i 18 g kwasu chryzantemowego w 100 ml suchego toluenu dodano 1 g kwasu p-toluenosulfonowego. Mieszaninę ogrzewano do wrzenia, a utworzoną wodę oddestylowano azeotropowo. Po usunięciu teoretycznej ilości wody, mieszaninę reakcyjną przemyto nasyconym roztworem kwaśnego węglanu sodowego, a następnie nasyconym roztworem chlorku sodowego, po czym wysuszono nad siarczanem sodowym. Rozpuszczalnik częściowo oddestylowano w próżni, ażeby usunąć resztę wody i roztwór przeprowadzono przez kolumnę z tlenku glinowego. Otrzymano jasnożółty, lepki, ciekły N-(chryzantemooksymetylo)-4-metylo-4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimid o wadze 28,0 g, n_D^{20} 1,5129 o wzorze 8.

Analiza

Znaleziono: C = 70,01; H = 7,96; N = 4,03%

Wyliczono: (dla $C_{20}H_{27}NO_4$) C = 69,54; H = 7,88; N = 4,06%

Przykład IV. Mieszaninę 19,5 g N-(hydroksymetylo)-1-metylo-4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidu, 32 g bezwodnika kwasu chryzantemowego i 60 g suchego toluenu ogrzewano do wrzenia w ciągu 3 godzin, po czym mieszaninę reakcyjną przemyto 3% wodnym roztworem wodorotlenku sodowego w temperaturze poniżej 20°C, ażeby usunąć utworzony jako produkt uboczny kwas chryzantemowy. Następnie masę reakcyjną przemywano nasyconym roztworem chlorku sodowego, suszono nad siarczanem sodowym i przeprowadzono przez kolumnę z tlenku glinowego w celu oczyszczenia. Otrzymano 31,7 g N-(chryzantemooksymetylo)-1-metylo-4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidu o wzorze 9 w postaci jasnożółtej, lepkiej cieczy n_D^{19} 1,5139.

Analiza

Znaleziono: C = 69,35; H = 7,74; N = 4,28%

Wyliczono: (dla $C_{20}H_{27}NO_4$) C = 69,54; H = 7,88; N = 4,06%

Przykład V. Mieszaninę 21,4 g N-(chlorometylo)-4-metylo-4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidu i 19 g chryzantemianu sodowego w środowisku ropy naftowej ogrzewano do temperatury około 150°C podczas mieszania, aż do zakończenia wydzielania się chlorku sodowego. Po oziębieniu mieszaninę reakcyjną przefiltrowano i rozpuszczalnik usunięto przez oddestylowanie w próżni. Produkt oczyszczono jak w poprzednich przykładach i otrzymano taki sam ester jak w przykładzie III w ilości 26,7 g.

Przykład VI. W sposób opisany w przykładzie I, 20,9 g N-(hydroksymetylo)-3,6-dwumetylo-4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidu wprowadza się w reakcję z 19 g chlorku chryzantemoilu i otrzymuje 32,3 g N-(chryzantemooksymetylo)-3,6-dwumetylo-4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidu o wzorze 10 w postaci jasnożółtego, lepkiego, ciekłego produktu, n_D^{20} 1,5145.

Analiza

Znaleziono: C = 70,05; H = 8,13; N = 3,99%

Wyliczono: (dla $C_{21}H_{29}NO_4$) C = 70,17; H = 8,13; N = 3,90%

Przykład VII. Postępując w sposób opisany w przykładzie I, wprowadzono w reakcję 23,7 g N-(hydroksymetylo)-3,4,5,6-tetrametylo-4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidu z 19 g chlorku chryzantemoilu. Otrzymano 36,0 g N-(chryzantemooksymetylo)-3,4,5,6-tetrametylo-4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidu o wzorze 11, n_D^{20} 1,5188.

Analiza

Znaleziono: C = 71,67; H = 8,43; N = 3,54%

Wyliczono: (dla $C_{23}H_{33}NO_4$) C = 71,29; H = 8,58; N = 3,61%

Przykład VIII. Postępując jak w przykładzie IV, 21,6 g N-(hydroksymetylo)-3-chloro-4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidu wprowadzono w reakcję z 32 g bezwodnika kwasu chryzantemowego. Otrzymano 33,5 g N-(chryzantemo-

oksymetylo)-3-chloro-4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidu o wzorze 12, n_D^{20} 1,5156.

Analiza

Znaleziono: C = 62,45; H = 6,55; N = 9,83%

Wyliczono: (dla $C_{19}H_{24}ClNO_4$) C = 62,37; H = 6,61; Cl = 9,69%

Przykład IX. Postępując jak w przykładzie I, 21,1 g N-(hydroksymetylo)-3-metylo-4-cyklohekseno-1-karboksy-2-tiokarboksyimidu wprowadzono w reakcję z 19 g chlorku chryzantemoilu. Otrzymano 32,5 g N-(chryzantemooksymetylo)-3-metylo-4-cyklohekseno-1-karboksy-2-tiokarboksyimidu o wzorze 13 w postaci jasnoczerwonej cieczy.

Analiza

Znaleziono: C = 66,69; H = 7,48; S = 0,01%

Wyliczono: (dla $C_{20}H_{27}NO_4S$) C = 66,45; H = 7,53; S = 8,87%

Przykład X. Postępując jak w przykładzie I, 19,5 g N-(hydroksymetylo)-5-metylo-1-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidu wprowadzono w reakcję z 19 g chlorku chryzantemoilu. Otrzymano 32,8 g N-(chryzantemooksymetylo)-5-metylo-1-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidu o wzorze 14, n_D^{21} 1,5198.

Analiza

Znaleziono: C = 70,05; H = 7,71; N = 4,13%

Wyliczono: (dla $C_{20}H_{27}NO_4$) C = 69,54; H = 7,88; N = 4,06%

Przykład XI. Postępując jak w przykładzie I, 18,1 g N-(hydroksymetylo)-1-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidu wprowadzono w reakcję z 19 g chlorku chryzantemoilu. Otrzymano N-(chryzantemooksymetylo)-1-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimid w ilości 29,0 g o wzorze 15, $n_D^{21,5}$ 1,5175, o temperaturze topnienia 62–72°C, w postaci jasnożółtego, lepkiego produktu.

Analiza

Znaleziono: C = 69,11; H = 7,58; N = 4,23%

Wyliczono: (dla $C_{19}H_{23}NO_4$) C = 68,86; H = 7,60; N = 4,23%

Przykład XII. Postępując jak w przykładzie I, 19,5 g N-(hydroksymetylo)-3-metylo-1-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidu wprowadzono w reakcję z 19 g chlorku chryzantemoilu. Otrzymano 31,4 g N-(chryzantemooksymetylo)-3-metylo-1-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidu o wzorze 16, n_D^{20} 1,5200 w postaci jasnożółtej cieczy.

Analiza

Znaleziono: C = 69,48; H = 7,91; N = 4,16%

Wyliczono: (dla $C_{20}H_{27}NO_4$) C = 69,54; H = 7,88; N = 4,06%

Przykład XIII. Postępując jak w przykładzie I, 19,7 g N-(hydroksymetylo)-1-cyklohekseno-1-karboksy-2-tiokarboksyimidu wprowadzono w

reakcję z 19 g chlorku chryzantemoilu. Otrzymano 31,0 g N-(chryzantemooksymetylo)-1-cyklohekseno-1-karboksy-2-tiokarboksyimidu o wzorze 17, n_D^{19} 1,5177, w postaci czerwonej cieczy.

Analiza

Znaleziono: C = 65,77; H = 7,24; S = 9,86%

Wyliczono: (dla $C_{19}H_{23}NO_4S$) C = 65,67; H = 7,25; S = 9,23%

Przykład XIV. Postępując jak w przykładzie I, 20,9 g N-(hydroksymetylo)-3,6-dwumetylo-1-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidu wprowadzono w reakcję z 19 g chlorku chryzantemoilu. Otrzymano 32,6 g N-(chryzantemooksymetylo)-3,6-dwumetylo-1-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidu o wzorze 18, n_D^{21} 1,5213, w postaci ciekłej.

Analiza

Znaleziono: C = 70,21; H = 8,05; N = 4,01%

Wyliczono: (dla $C_{21}H_{29}NO_4$) C = 70,17; H = 8,13; N = 3,90%

Przykład XV. Postępując jak w przykładzie I, 23,9 g N-(hydroksymetylo)-3-acetoksy-4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidu wprowadzono w reakcję z 19,1 g chlorku chryzantemoilu. Otrzymano 37,7 g N-(chryzantemooksymetylo)-3-acetoksy-4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidu o wzorze 19, n_D^{20} 1,5150, w postaci jasnożółtej cieczy.

Analiza

Znaleziono: C = 64,73; H = 7,01; N = 3,58%

Wyliczono: (dla $C_{21}H_{27}NO_6$) C = 64,76; H = 6,99; N = 3,60%

Przykład XVI. Mieszaninę 20,0 g N-(chlorometylo)-1-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidu i 21,2 g kwasu pyretrowego rozpuszczono w 200 ml acetonu i wkroplono 11,1 g trójetiloaminy w temperaturze pokojowej, podczas mieszania. Następnie mieszaninę ogrzewano do wrzenia w ciągu 2 godzin, po czym mieszaninę reakcyjną oziębiono i przesączono w celu usunięcia nierozpuszczonego chlorowodorku aminy. Przesącz odparowano w próżni, ażeby usunąć rozpuszczalnik, a pozostałość rozpuszczono w suchym toluenie. Roztwór przemyto wodą i wysuszono nad siarczanem sodowym. Roztwór przeprowadzono przez kolumnę z tlenkiem glinowym, po czym odparowano w próżni. Pozostałość stanowił N-(pyretroksymetylo)-1-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimid, otrzymany z 85,0% wydajnością.

Analiza

Znaleziono: C = 63,87; H = 6,68; N = 3,85%

Wyliczono: (dla $C_{20}H_{25}NO_6$) C = 63,98; H = 6,71; N = 3,73%

Przykład XVII. Postępując jak w przykładzie I, N-(hydroksymetylo)-3-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimid wprowadzono w reakcję z chlorkiem pyretroilu. Otrzymano N-(pyretroksyme-

tylo)-3-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimid o wzorze 20, z wydajnością 88,0%.

Analiza

Znaleziono: C = 63,79; H = 6,94; N = 3,69%

Wyliczono: (dla $C_{20}H_{22}NO_2$) C = 63,98; H = 6,71; N = 3,73%

Przykład XVIII. Postępując jak w przykładzie IV, N-(hydroksymetylo)-3-metylo-4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimid wprowadzono w reakcję z bezwodnikiem kwasu pyretrowego. Otrzymano N-(pyretroksymetylo)-3-metylo-4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimid o wzorze 21, z 81,3% wydajnością.

Analiza

Znaleziono: C = 64,88; H = 7,09; N = 3,56%

Wyliczono: (dla $C_{21}H_{27}NO_2$) C = 64,76; H = 6,99; N = 3,60%

Przykład XIX. Postępując jak w przykładzie I, N-(hydroksymetylo)-3-acetoksy-4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimid wprowadzono w reakcję z chlorkiem pyretroilu. Otrzymano N-(pyretroksymetylo)-3-acetoksy-4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimid o wzorze 22, z wydajnością 88,5%.

Analiza

Znaleziono: C = 61,00; H = 6,25; N = 3,21%

Wyliczono: (dla $C_{22}H_{27}NO_2$) C = 60,96; H = 6,28; N = 3,23%

Następujące przykłady dotyczą sposobu sporządzania preparatów owadobójczych, zawierających estry kwasu cyklopropanokarboksylowego o działaniu owadobójczym.

Przykład XX. Roztwór 0,5 g N-(chryzantemooksymetylo)-4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidu w 1 g ksylenu rozcieńczono rafinowaną naftą do objętości 100 ml. Otrzymano 0,5% olejowy preparat.

Za pomocą metody stołu obrotowego każdorazowo 5 ml 0,5% olejowego preparatu lub preparatu rozcieńczonego naftą rafinowaną spryskiwano około 100 much domowych (dorosłych) w ciągu 10 sekund. Po 20 sekundach zasłonę odsunęto i muchy wystawiono na działanie rozpylonego preparatu w postaci mgły w ciągu 10 minut. Następnie muchy przeniesiono do klatki i policzono ilość porażonych much. Po 24 godzinach obliczono ilość zabitych much.

Stężenie składnika czynnego %	Stosunek % (po 10 minutach)	Śmiertelność %
0,5	90,5	71,2
0,25	80,1	40,8
0,125	45,3	22,5

Przykład XXI. Sporządzono roztwór z 100 ml rafinowanej nafty i 0,4 g N-(chryzantemooksymetylo)-3-metylo-4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidu.

W szklanym pudełku o 70 cm³ pojemności umieszczono 30 much domowych (dorosłych) i równomiernie spryskano je 0,3 ml 0,4% olejowego

preparatu za pomocą rozpylacza. W odpowiednich okresach czasu obserwowano ilość porażonych much. Podobny test przeprowadzono dla porównania z 0,4% preparatem zawierającym alletrynę.

Stosunek porażonych much w zależności od okresu czasu (%)

	30 sek.	42 sek.	1 min.	1 1/4 min.	2 min.	2 1/2 min.	4 min.	5 1/2 min.	9 min.
10 Związek wyżej wymie- niony	0,8	4,0	15,2	36,2	43,1	56,6	70,9	75,4	80,4
Alletryna	2,9	9,6	19,1	34,3	42,2	57,9	71,0	84,2	92,4

15 Przykład XXII. Zdolny do emulgowania koncentrat otrzymano przez jednorodne zmieszanie 10 g N-(chryzantemooksymetylo)-3-chloro-4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidu, 80 g ksylenu i 10 g Sorpol SM-200 (czynnik powierzchniowo czynny, znak fabryczny Toho Chemical Co., Ltd.).

Otrzymany 10% zdolny do emulgowania koncentrat rozcieńczono wodą i każdorazowo 10 ml preparatu spryskiwano muchy domowe (dorosłe) w wieży opadowej w ciągu 10 sekund. Po 5 sekundach zasłonę odsłonięto i muchy wystawiono na działanie rozpylonego preparatu w postaci mgły w ciągu 10 minut, po czym usunięto je z wieży opadowej. Muchy trzymano w stałej temperaturze i zbadano śmiertelność po 20 godzinach.

	Stężenia składnika czynnego	Śmiertelność %
35	1,0	97,8
	0,5	80,3
	0,25	53,2
	0,125	24,6

40 Przykład XXIII. Sporządzono roztwór ze 100 ml rafinowanej nafty i 0,5 g N-(chryzantemooksymetylo)-3-metylo-1-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidu i 1 g ksylenu.

W szklanym pudełku o pojemności 70 cm³ umieszczono około 30 much domowych (dorosłych) i spryskano je równomiernie za pomocą rozpylacza 0,3 ml 0,5% roztworu olejowego. W odpowiednich okresach czasu obserwowano ilość porażonych much. Podobnie sporządzono 0,3% preparat olejowy zawierający alletrynę i przeprowadzono porównawcze badanie.

Stosunek porażonych much domowych w zależności od okresu czasu (%)

	30 sek.	42 sek.	1 min.	1 1/4 min.	2 min.	2 1/2 min.	4 min.	5 1/2 min.	8 min.
55 Związek wyżej wymienio- nych	2,1	6,3	12,4	20,7	41,5	50,2	59,1	63,4	72,0
60 Alletryna	1,3	4,2	13,6	24,9	32,7	39,8	51,0	57,9	64,5

65 Przykład XXIV. Sporządzono roztwór ze 100 ml rafinowanej nafty i 0,4 g N-(chryzantemooksymetylo)-1-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidu.

W szklanym pudełku o 70 cm³ pojemności umieszczono około 30 much domowych (dorosłych) i spryskano je równomiernie 0,3 ml 0,4% olejowego preparatu za pomocą rozpylacza. Obserwowano w odpowiednich okresach czasu ilość porażonych much. Podobnie sporządzono 0,4% olejowy preparat zawierający alletrynę i przeprowadzono badanie porównawcze.

Stosunek porażonych much domowych w różnych okresach czasu (%)

	30 sek.	42 sek.	1 min.	1 1/12 min.	2 min.	2 3/4 min.	4 min.	5 1/2 min.	8 min.
Związek wyżej wymieniony	5,8	25,0	42,3	55,8	61,6	65,5	73,4	79,8	86,6
Alletryna	4,2	7,6	20,4	43,8	56,0	64,5	71,2	80,9	86,7

Przykład XXV. Roztwór 1,5 g N-(chryzantemooksymetylo)-1-cyklohekseno-1-karboksy-2-tio-karboksyimidu w 20 g acetonu zmieszano z 98,5 g talku przesianego przez sito o 200 oczkach i aceton odparowano z tej mieszaniny. Pozostałość stanowiła 1,5% preparat w postaci pyłu.

Muchy domowe (dorosłe) opylano każdorazowo 1 g otrzymanego 1,5% preparatu w postaci pyłu w wieży opadowej w ciągu 5 sekund. Po 10 sekundach odsunięto zasłonę i muchy wystawiono na działanie powietrza rozpylonego w ciągu 10 minut, po czym zabrano je z wieży i utrzymywano w stałej temperaturze. Śmiertelność badano po 20 godzinach. Wynosiła ona 92,7%.

Przykład XXVI. W sposób podobny do opisanego w przykładzie XXI sporządzono roztwór ze 100 ml rafinowanej nafty i 0,5 g N-(chryzantemooksymetylo)-3-acetoksy-4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidu i 5 g ksylenu i przeprowadzono test.

Stosunek porażonych much domowych w zależności od okresu czasu (%)

	30 sek.	42 sek.	1 min.	1 1/12 min.	2 min.	2 3/4 min.	4 min.	5 1/2 min.	8 min.
Związek wyżej wymieniony (0,5%)	6,8	11,4	18,2	29,6	40,7	60,4	68,5	75,4	84,1
Alletryna (0,3%)	4,4	7,0	13,7	20,8	38,4	54,5	61,3	70,5	82,2

Przykład XXVII. W sposób podobny do opisanego w przykładzie XXII, sporządzono 10% koncentrat zdolny do emulgowania z 10 g N-(chryzantemooksymetylo)-3-acetoksy-4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidu, 80 g ksylenu i 10 g Sorpol SM-200 (środek powierzchniowo czynny, znak fabryczny Toho Chemical Co., Ltd.) i badano.

Stężenie składnika czynnego (%)	Śmiertelność %
2,0	91,5
1,0	67,2
0,5	40,1

Przykład XXVIII. Roztwór 1,5 g N-(pyretroksymetylo)-1-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidu w 50 ml acetonu zmieszano z 98,5 g nośnika

mosquito coil (mieszanka proszku tabu i wytlóczyn pyretum w stosunku wagowym 2:3). Po odparowaniu acetonem mieszaninę zmieszano przez ugniatanie z 180 ml wody. Ugnieciony produkt formowano w postaci spirali w celu otrzymania mosquito coil, zawierającego 1,5% substancji czynnej.

W szklanym pudełku o pojemności 70 cm³ umieszczono około 30 pospolitych moskitów (dorosłych). Jednogramowy kawałek 1,5% mosquito coil umieszczono poziomo w środku pudełka i zapalono z obu końców. Obserwowano stosunek porażonych moskitów w zależności od okresu czasu. Podobnie sporządzono 0,6% mosquito coil, zawierający alletrynę i przeprowadzono badanie porównawcze.

Stosunek porażonych moskitów w zależności od okresu czasu (%)

	3 minuty	6 minut	12 minut	24 minuty	48 minut
Związek poddawany badaniu	1,1	4,2	16,5	35,0	84,8
Alletryna	2,1	13,5	29,2	43,6	93,0

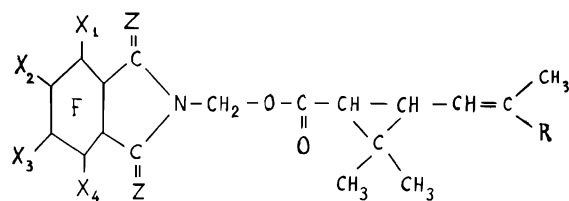
Przykład XXIX. W sposób podobny do opisanego w przykładzie XXI, sporządzono roztwór ze 100 ml rafinowanej nafty i 0,3 g N-(pyretroksymetylo)-3-acetoksy-4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksyimidu i 3 g ksylenu i poddano badaniu. Podobnie otrzymano 0,3% preparat olejowy, zawierający alletrynę i przeprowadzono próbę porównawczą.

Stosunek porażonych much domowych w zależności od okresu czasu (%)

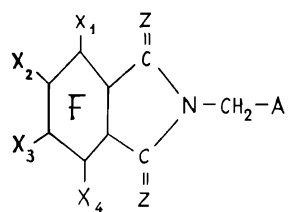
	30 sekund	1 minuta	2 minuty	4 minuty	8 minut
Związek badany (0,3%)	1,8	18,9	56,4	72,7	84,6
Alletryna (0,3%)	2,7	14,5	46,8	68,3	80,4

Zastrzeżenia patentowe

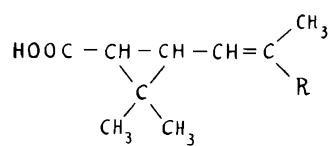
1. Sposób wytwarzania estrów kwasu cyklopropanokarboksyłowego o wzorze 1, w którym X¹, X², X³ i X⁴ oznaczają atomy wodoru, chlorowca, rodnik metylowy lub acetoksyłowy, Z oznacza atomy tlenu lub siarki, F oznacza podwójne wiązanie w dowolnym położeniu pierścienia cykloheksanowego zaś R oznacza rodnik metylowy lub metoksykarbonyłowy, **znamienny tym**, że pochodną tetrahydroftalimidu o wzorze ogólnym 2, w którym X¹, X², X³ i X⁴, Z i F mają wyżej podane znaczenie, a A oznacza grupę wodorotlenową lub atom chlorowca, wprowadza się w reakcję z kwasem cyklopropanokarboksyłowym o wzorze ogólnym 3, w którym R ma wyżej podane znaczenie lub z jego pochodną.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako pochodną kwasu cyklopropanokarboksyłowego o wzorze 3, w którym R ma wyżej podane znaczenie stosuje się ester alkilowy o najwyżej dwóch atomach węgla, halogenek kwasowy, bezwodnik, sól metalu alkalicznego lub czwartorzędową sól amoniową.



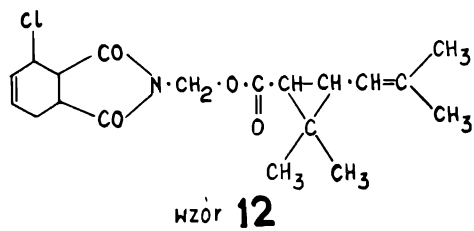
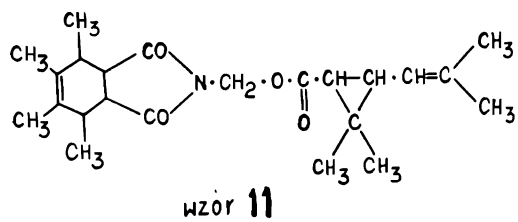
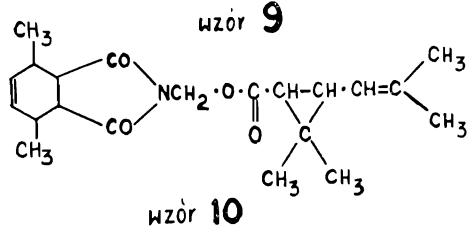
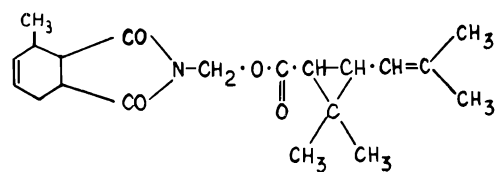
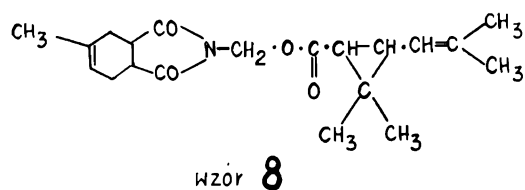
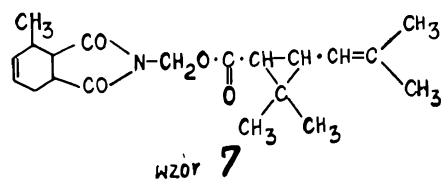
Wzór 1

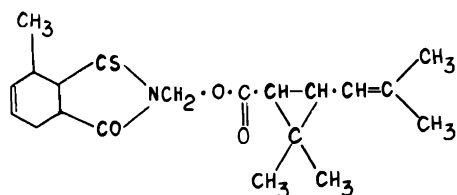


Wzór 2

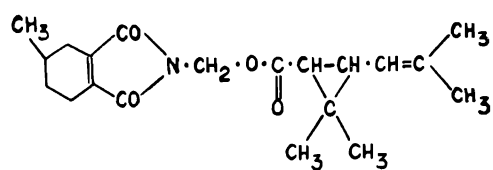


Wzór 3

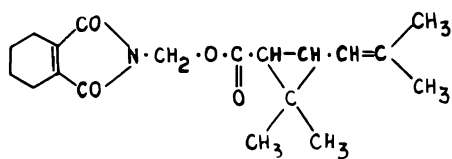




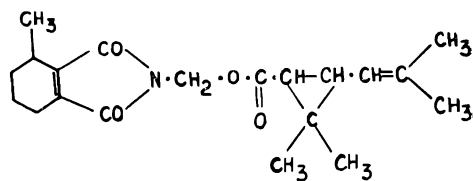
wzór 13



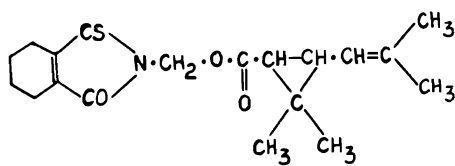
wzór 14



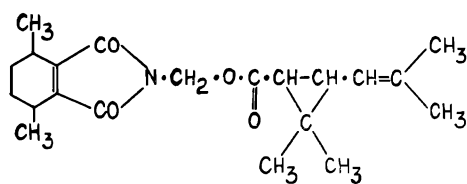
wzór 15



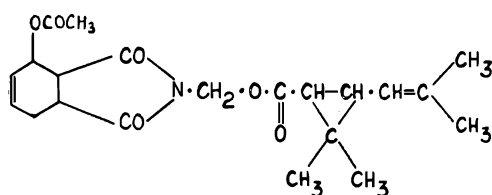
wzór 16



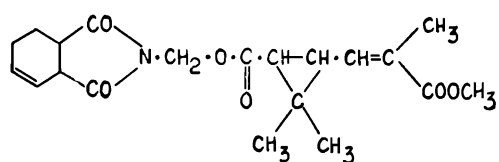
wzór 17



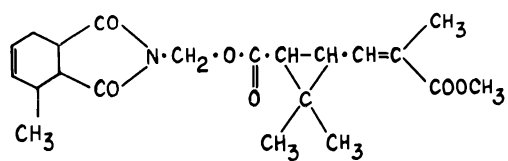
wzór 18



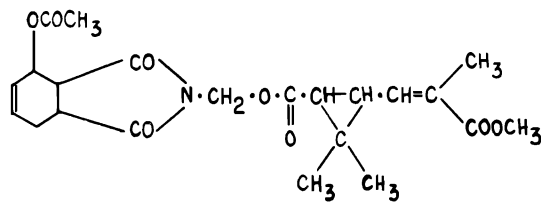
wzór 19



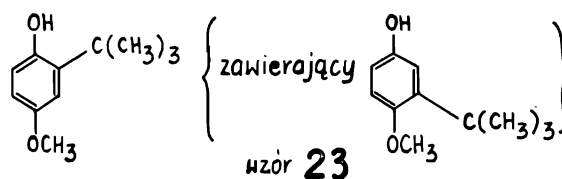
wzór 20



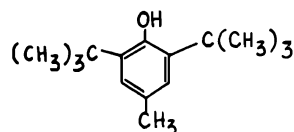
wzór 21



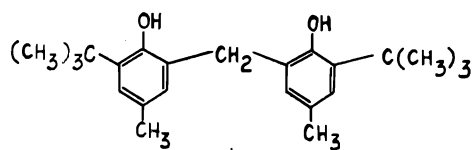
WZÓR 22



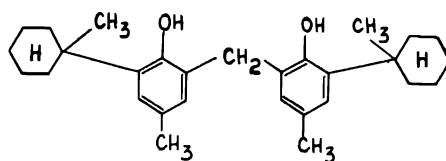
WZÓR 23



WZÓR 24



WZÓR 25



WZÓR 26

