



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 30.05.1969 (P. 133914)

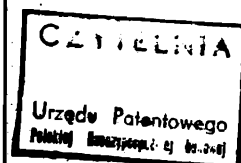
Pierwszeństwo: 03.06.1968 dla zastrz. 2—10
Japonia

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.1973

Opis patentowy opublikowano: 26.02.1976

MKP C07c 69/74

Int. Cl.² C07C 69/74



Twórcy wynalazku: Nobushige Itaya, Katsuzo Kamoshita, Toshio Mizutani, Shigeyoshi Kitamura, Shinji Nakai, Nobuyuki Kameda, Keimei Fujimoto, Yositosi Okuno

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

Sposób wytwarzania nowych estrów kwasów cyklopropanokarboksylowych

1
Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych estrów kwasów cyklopropanokarboksylowych o ogólnym wzorze 1, w którym Y oznacza atom tlenu lub siarki, R₁ oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, R₂ oznacza rodnik metylowy, 2-metylo-1-propenylowy, 2-metoksykarbonylo-1-propenylowy, fenyłowy lub 3,4-metylenodwuksofenylowy, gdy R₁ oznacza atom wodoru, a gdy R₁ oznacza rodnik metylowy, wówczas R₂ oznacza również rodnik metylowy, R₃ i R₄ są jednakowe lub różne i oznaczają atomy chlorowca lub rodniki metylowe, a n oznacza zero lub liczbę całkowitą 1—3. Związki te mają silne właściwości owadobójcze.

Związki o wzorze 1 wytwarza się zgodnie z wynalazkiem łatwo i z dobrą wydajnością w ten sposób, że pochodną eteru lub tioeteru dwufenylowego o ogólnym wzorze 2, w którym Y, R₃, R₄ i n mają wyżej podane znaczenie, a A oznacza atom chlorowca, grupę wodorotlenową lub toksyloksylową, poddaje się reakcji z kwasem cyklopropanokarboksylowym o ogólnym wzorze 3, w którym R₁ i R₂ mają wyżej podane znaczenie lub ze zdolną do reakcji pochodną tego kwasu, ewentualnie w obecności środka pomocniczego. Jako produkt wyjściowy stosuje się taką pochodną eteru dwufenylowego o wzorze 2, która może ulegać estryfikacji w wyniku reakcji z kwasem cyklopropanokarboksylowym o ogólnym wzorze 3, w którym R₁ i R₂ mają wyżej podane znaczenie, lub jego zdol-

2
ną do reakcji pochodną. Jako zdolne do reakcji pochodne kwasu cyklopropanokarboksylowego stosuje się chlorki kwasowe, bezwodniki kwasowe, niższe estry alkilowe lub sole tego kwasu. Jeżeli jako pochodną eteru dwufenylowego o wzorze 2 stosuje się alkohol o wzorze 4, w którym R₃, R₄ i n mają wyżej podane znaczenie, wówczas alkohol ten poddaje się reakcji z kwasem cyklopropanokarboksylowym o wzorze 3, bezwodnikiem, halogenkiem lub niższym estrem alkilowym tego kwasu. Gdy stosuje się kwas, wówczas reakcję prowadzi się w środowisku odwadniającym, na przykład przez ogrzewanie w obecności katalizatora odwadniania, takiego jak kwas mineralny, kwas p-toluenosulfonowy lub rozpuszczalnik azeotropowy, na przykład benzen lub toluen. Można też prowadzić reakcję w środowisku obojętnego rozpuszczalnika, takiego jak benzen, eter naftowy, zawierającego środek odwadniający, na przykład dwuimid kwasu dwucykloneksylokarboksylowego, ewentualnie w podwyższonej temperaturze.

Jeżeli stosuje się halogenek kwasu cyklopropanokarboksylowego, wówczas reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej w obecności trzeciorzędowej aminy, takiej jak pirydyna lub trójetoloamina, jako środka wiążącego chlorowódor. Można stosować dowolne halogenki kwasowe, ale przeważnie stosuje się chlorki. Reakcję prowadzi się korzystnie w środowisku obojętnego rozpusz-

czalnika, na przykład benzen, toluenu lub benzyne.

Przy użyciu bezwodnika kwasowego jako produktu wyjściowego, reakcję można prowadzić bez środka pomocniczego, w temperaturze pokojowej, przy czym powstaje ester o wzorze 1. Ogrzewanie i stosowanie rozpuszczalnika przyspiesza przebieg procesu.

Jeżeli jako materiał wyjściowy stosuje się niższy ester alkilowy, wówczas reakcję prowadzi się w obecności zasadowego katalizatora, na przykład alkanolanu sodowego, ogrzewając w środowisku obojętnego rozpuszczalnika, takiego jak benzen, toluen itp. Korzystnie jest stosować jako produkt wyjściowy ester metylowy, etylowy, n-propylowy, izopropylowy lub n-butylowy kwasu cyklopropanokarboksylowego o wzorze 3.

Śród estrów o ogólnym wzorze 1 szczególnie cenne właściwości mają następujące związki: ester 3-fenoksybenzylowy kwasu chryzantemowego o wzorze 7, ester 3-fenoksybenzylowy kwasu 2,2,3,4-czterometylcyklopropanokarboksylowego o wzorze 10 i ester 3-(m-toliloksy)-benzylowy kwasu chryzantemowego o wzorze 11. Estry te wytwarza się w sposób wyżej opisany, stosując jako związek o ogólnym wzorze 2 alkohol fenoksybenzylowy o wzorze 8, halogenek fenoksybenzylowy o wzorze 9a lub 9b, alkohol o wzorze 12 lub halogenek o wzorze 13a lub 13b.

Kwasy cyklopropanokarboksylowe o wzorze 3, stosowane zgodnie z wynalazkiem jako produkt wyjściowy, wytwarza się znanymi metodami. Alkohole o wzorze 4 wytwarza się łatwo przez redukcję odpowiednich estrów kwasów karboksylowych lub przez hydrolizę halogenków o wzorze 5, które otrzymuje się z dobrą wydajnością przez chlorowanie bocznego łańcucha w odpowiednich pochodnych toluenu. Tosylany o wzorze 6 wytwarza się łatwo z alkoholi o wzorze 4 przez reakcję z chlorkiem p-toluenosulfonylu. Należy zaznaczyć, że stosowane zgodnie z wynalazkiem kwasy karboksylowe o wzorze 3 i ich pochodne obejmują również optycznie czynne izomery tych związków, takie jak kwas D-trans-chryzantemowy i jego zdolne do reakcji pochodne.

Przykłady I—XXXIV. Wytwarzanie estrów kwasu cyklopropanokarboksylowego. Nazwy związków stosowanych w poszczególnych przykładach podano w poniższej tablicy 1.

A. Reakcja alkoholu o wzorze 4 z halogenkiem kwasu karboksylowego o wzorze 3. Do roztworu 0,05 mola alkoholu o wzorze 4 w trzykrotnej objętości bezwodnego benzeny dodaje się 0,075 mola pirydyny, a następnie dodaje się roztwór zawierający 0,053 mola chlorku kwasu karboksylowego w trzykrotnej objętości bezwodnego benzeny, przy czym zachodzi egzotermiczna reakcja. Mieszaninę po reakcji pozostawia się na okres 12 godzin w naczyniu szczelnie zamkniętym, po czym dodaje się nieco wody w celu rozpuszczenia wytrąconego chlorowodoru pirydyny i oddziela powstałą warstwę wodną. Warstwę organiczną przemycywa się wodnym roztworem kwasu solnego o stężeniu 5% wagowych, a następnie nasyconym roztworem wodnym wodorowęglanu sodu i wresz-

cie nasyconym roztworem wodnym chlorku sodowego, po czym suszy się nad bezwodnym siarczanem sodowym i oddestylowuje benzen. Pozostałość oczyszcza się metodą chromatografii na żelu krzemionkowym, otrzymując żądany ester o wzorze 1 w postaci oleju o barwie jasnożółtej.

B. Reakcja alkoholu o wzorze 4 z kwasem karboksylowym o wzorze 3. Do mieszaniny roztworu 0,05 mola alkoholu o wzorze 4 w trzykrotnej objętości benzeny dodaje się roztwór 0,05 mola kwasu karboksylowego o wzorze 3 w trzykrotnej objętości benzeny i do otrzymanej mieszaniny dodaje się mieszając 0,08 mola dwumidu kwasu dwucykloheksylokarboksylowego i pozostawia się na okres około 12 godzin w naczyniu szczelnie zamkniętym. Następnie doprowadza się reakcję do końca ogrzewając mieszaninę w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin, po czym żądany ester o wzorze 1 wyosabia się w sposób podany wyżej w ustępie A.

C. Reakcja alkoholu o wzorze 4 z bezwodnikiem kwasu karboksylowego o wzorze 3. Do roztworu 0,05 mola alkoholu o wzorze 4 w trzykrotnej objętości bezwodnego benzeny dodaje się 0,055 mola bezwodnika kwasu karboksylowego, otrzymanego przez reakcję kwasu karboksylowego o wzorze 3 z bezwodnikiem octowym. Mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 100°C w ciągu 3 godzin, po czym chłodzi i zobojętnia 10% roztworem wodnym wodorotlenku sodowego w temperaturze nie wyższej niż 10°C. Sól sodową kwasu karboksylowego odzyskuje się z warstwy wodnej, a z warstwy organicznej, postępując w sposób opisany wyżej w ustępie A, otrzymuje się żądany ester o wzorze 1.

D. Reakcja alkoholu o wzorze 4 z niższym e-strem alkilowym kwasu karboksylowego o wzorze 3. Do roztworu 0,06 mola estru etylowego kwasu karboksylowego o wzorze 3 i 0,05 mola alkoholu o wzorze 4 w pięciokrotnej objętości bezwodnego toluenu dodaje się 0,005 mola etanolanu sodowego i mieszając utrzymuje pod chłodnicą zwrotną w stanie wrzenia w ciągu 10 godzin, a równocześnie oddestylowuje się etanol w postaci mieszaniny azeotropowej. Następnie do pozostałości dodaje się wody i z warstwy organicznej wyosabia się otrzymany ester metodą opisaną wyżej w ustępie A.

E. Reakcja halogenku o wzorze 5 z kwasem karboksylowym o wzorze 3. Do roztworu 0,05 mola halogenku o wzorze 5 i 0,06 mola kwasu karboksylowego o wzorze 3 w trzykrotnej objętości acetonu w temperaturze 15—20°C wkrapla się mieszając w ciągu 1 godziny roztwór 0,08 mola trójetiloaminy w trzykrotnej objętości acetonu, po czym mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin i następnie chłodzi. Odsącza się wytrącony chlorowodorek trójetiloaminy, a z przesączu oddestylowuje aceton i do pozostałości dodaje trzykrotnie większą objętość benzeny. Z warstwy organicznej, postępując w sposób opisany wyżej w ustępie A, otrzymuje się żądany ester o wzorze 1.

F. Reakcja tosylanu o wzorze 6 z solą kwasu karboksylowego o wzorze 3. Do roztworu 0,05 mola tosylanu o wzorze 6 w trzykrotnej objętości

acetonu dodaje się mieszając w temperaturze pokojowej w ciągu 30 minut 0,06 mola soli sodowej kwasu karboksylowego o wzorze 3, otrzymanej przez traktowanie tego kwasu wodorotlenkiem sodowym i oddestylowanie wody, aż do uzyskania suchej masy. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się pod chłodnicą zwrotną w stanie wrzenia w ciągu 30 minut, a następnie chłodzi, przesącza i z przesączu oddestylowuje aceton. Pozostałość rozpuszcza się w trzykrotnej objętości benzenu i z warstwy organicznej wyosabia żądany ester o wzorze 1 metodą opisaną wyżej w ustępie A.

Stosując metody A—F opisane w przykładzie I i produkty wyjściowe podane w tablicy 1, otrzymuje się związki podane również w tablicy 1. W ostatniej rubryce tej tablicy podano sumaryczny wzór danego związku i jego skład obliczony z tego wzoru, a poniżej wyniki analizy elementarnej produktu. W tablicy podano również wydajność produktu w procentach wydajności teoretycznej i współczynnik załamania światła, oznaczony dla produktu w temperaturze 25°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych estrów kwasów cyklopropanokarboksylowych o ogólnym wzorze 1, w którym Y oznacza atom tlenu lub siarki, R₁ oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, R₂ oznacza rodnik metylowy, 2-metylo-1-propenylowy, 2-metoksykarbonylo-1-propenylowy, fenylowy lub 3,4-metylenodwuoksyfenylowy, gdy R₁ oznacza atom wodoru, a gdy R₁ oznacza rodnik metylowy, wówczas R₂ oznacza również rodnik metylowy, R₃ i R₄ są jednakowe lub różne i oznaczają atomy chlorowca lub rodniki metylowe, a n oznacza zero lub liczbę całkowitą 1—3, **znamienny tym**, że związek o ogólnym wzorze 2, w którym Y, R₃, R₄ i n mają wyżej podane znaczenie, a A oznacza atom chlorowca, grupę wodorotlenową lub tiosioksyłową, poddaje się reakcji z kwasem cyklopropanokarboksylowym o ogólnym wzorze 3, w którym R₁ i R₂ mają wyżej podane znaczenie, albo z jego pochodną zdolną do reakcji.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w celu otrzymania estru 3-fenoksybenzylowego kwasu chryzantemowego o wzorze 7, alkohol 3-fenoksybenzylowy o wzorze 8 poddaje się reakcji z chlorkiem chryzantemoilu w środowisku rozpuszczalnika i w obecności trzeciorzędowej aminy organicznej.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że

w celu otrzymania estru 3-fenoksybenzylowego kwasu chryzantemowego o wzorze 7, alkohol 3-fenoksybenzylowy o wzorze 8 poddaje się reakcji z niższym estrem alkilowym kwasu chryzantemowego w środowisku rozpuszczalnika i w obecności zasadowego katalizatora.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w celu otrzymania estru 3-fenoksybenzylowego kwasu chryzantemowego o wzorze 7, halogenek o wzorze 9a lub 9b poddaje się reakcji z chryzantemianem metalu alkalicznego lub trzeciorzędowej aminy w środowisku rozpuszczalnika.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w celu otrzymania estru 3-fenoksybenzylowego kwasu 2,2,3,3-czterometylocyklopropanokarboksylowego o wzorze 10, alkohol 3-fenoksybenzylowy o wzorze 8 poddaje się reakcji z chlorkiem chryzantemoilu w środowisku rozpuszczalnika i w obecności trzeciorzędowej aminy organicznej.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w celu otrzymania estru 3-fenoksybenzylowego kwasu 2,2,3,3-czterometylocyklopropanokarboksylowego o wzorze 10, alkohol 3-fenoksybenzylowy o wzorze 8 poddaje się reakcji z niższym estrem alkilowym kwasu chryzantemowego w środowisku rozpuszczalnika i w obecności zasadowego katalizatora.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w celu otrzymania estru 3-fenoksybenzylowego kwasu 2,2,3,3-czterometylocyklopropanokarboksylowego o wzorze 10, halogenek o wzorze 9a lub 9b poddaje się reakcji z chryzantemianem metalu alkalicznego lub trzeciorzędowej aminy w środowisku rozpuszczalnika.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w celu otrzymania estru 3-(m-toliloksy)-benzylowego o wzorze 11, alkohol 3-(m-toliloksy)-benzylowy o wzorze 12 poddaje się reakcji z chlorkiem chryzantemoilu w środowisku rozpuszczalnika i w obecności trzeciorzędowej aminy organicznej.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w celu otrzymania estru 3-(m-toliloksy)-benzylowego o wzorze 11, alkohol 3-(m-toliloksy)-benzylowy o wzorze 12 poddaje się reakcji z niższym estrem alkilowym kwasu chryzantemowego w środowisku rozpuszczalnika i w obecności zasadowego katalizatora.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w celu otrzymania estru 3-(m-toliloksy)-benzylowego kwasu chryzantemowego o wzorze 11, halogenek o wzorze 13a lub 13b poddaje się reakcji z chryzantemianem metalu alkalicznego lub trzeciorzędowej aminy w środowisku rozpuszczalnika.

Tablica 1

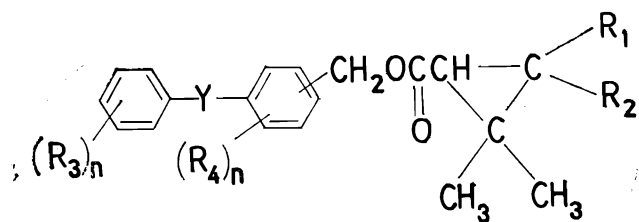
Numer przykła- du	Produkt wyjściowy		Proces	Nazwa związku	Wydaj- ność	n _D ²⁵	Otrzymany ester kwasu cyklopropanokarboksylowego				
	Pochodna eteru dwufenylowego	3					Analiza elementarna %				
							Wzór	C	H	Cl	S
I	alkohol 3-fenoksybenzylo- wy	3	4	ester 3-fenoksyben- zylowy kwasu chry- zantemowego	93	1,5483	C ₂₃ H ₂₆ O ₃ :	78,8 78,5	7,48 7,52	— —	— —
II	chlorek 4-fenoksybenzy- lu	3	E	ester 4-fenoksyben- zylowy kwasu chry- zantemowego	87	1,5511	C ₂₃ H ₂₆ O ₃ :	78,8 79,0	7,48 7,50	— —	— —
III	alkohol 2-fenoksybenzy- lowy	3	C	ester 2-fenoksybenzy- lowy kwasu chryzan- temowego	91	1,5465	C ₂₃ H ₂₆ O ₃ :	78,8 78,7	7,48 7,51	— —	— —
IV	alkohol 3-fenoksybenzylo- wy	3	A	ester 3-fenoksybenzy- lowy kwasu 2,2,3,3- -czterometylo-cyklo- propanokarboksylo- wego	92	1,5442	C ₂₁ H ₂₄ O ₃ :	77,8 77,7	7,46 7,48	— —	— —
V	alkohol 4-fenoksybenzylo- wy	3	B	ester 4-fenoksybenzy- lowy kwasu 2,2,3,3- -czterometylocyklo- propanokarboksylo- wego	86	1,5470	C ₂₁ H ₂₄ O ₃ :	77,8 77,9	7,46 7,50	— —	— —
VI	alkohol 3-fenoksybenzylo- wy	3	A	ester 3-fenoksybenzy- lowy kwasu pyretro- wego	94	1,5612	C ₂₄ H ₂₆ O ₅ :	73,1 73,1	6,64 6,66	— —	— —
VII	alkohol 4-fenoksybenzylo- wy	3	B	ester 4-fenoksyben- zylowy kwasu pyre- trowego	87	1,5642	C ₂₄ H ₂₆ O ₅ :	73,1 72,9	6,64 6,67	— —	— —
VIII	alkohol 3-fenoksybenzylo- wy	3	A	ester 3-fenoksyben- zylowy kwasu 2,2- -dwumetylo-3-feny- locyklopropanokar- boksylowego	90	1,5830	C ₂₃ H ₂₄ O ₃ :	80,6 80,4	6,50 6,53	— —	— —
IX	alkohol 3-fenoksybenzylo- wy	3	C	ester 3-fenoksybenzy- lowy kwasu 2,2-dwu- metylo-3-(3'4'-mety- lenodwuoksy)-fenylo- cyklopropanokarbo- ksylowego	85	1,5882	C ₂₆ H ₂₄ O ₅ :	75,0 74,8	5,81 5,88	— —	— —
X	alkohol 3-(4'-chlorofeno- ksy)-benzylowy	3	A	ester 3-(4'-chlorofe- noksy)-benzylowy kwasu chryzantemo- wego	92	1,5563	C ₂₃ H ₂₅ ClO ₃ :	71,8 71,7	6,50 6,52	9,23 9,38	— —
XI	alkohol 2-chloro-5-feno- ksybenzylowy	3	A	ester 2-chloro-5-fe- noksybenzylowy kwa- su chryzantemowego	90	1,5555	C ₂₃ H ₂₅ ClO ₃ :	71,8 71,6	6,50 6,50	9,23 9,10	— —

cd. tablicy 1

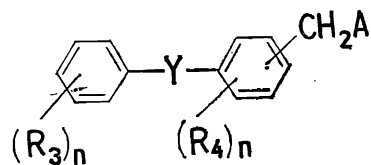
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
XII	alkohol 3-(2',4'-dwuchloro-fenoksy)-benzylowy	chlorek kwasu d l-cis, trans-chryzantemowego	A	ester 3-(2',4'-dwuchloro-fenoksy)-benzylowy kwasu chryzantemowego	87	1,5644	$C_{23}H_{24}Cl_2O_3$	65,9 65,7	5,73 5,79	17,0 16,9	— —
XIII	alkohol 3-(2'-chlorofenoksy)-benzylowy	chlorek kwasu d l-cis, trans-chryzantemowego	A	ester 3-(2'-chlorofenoksy)-benzylowy kwasu chryzantemowego	87	1,5458	$C_{23}H_{23}ClO_3$	71,8 71,7	6,50 6,53	9,23 9,28	— —
XIV	alkohol 2,6-dwuchloro-3-fenoksybenzylowy	chlorek kwasu d l-cis, trans-chryzantemowego	A	ester 2,6-dwuchloro-3-fenoksybenzylowy kwasu chryzantemowego	93	1,5640	$C_{23}H_{24}Cl_2O_3$	65,9 65,7	5,73 6,01	17,0 17,2	— —
XV	alkohol 3-(2',4',5'-trójchlorofenoksy)-benzylowy	chlorek kwasu d l-cis, trans-chryzantemowego	A	ester 3-(2',4',5'-trójchlorofenoksy)-benzylowy kwasu chryzantemowego	88	1,5786	$C_{23}H_{23}Cl_3O_3$	60,9 61,2	5,07 5,13	23,5 23,4	— —
XVI	alkohol 3-(4'-chlorofenoksy)-benzylowy	chlorek kwasu d l-cis, trans-2,2,3-trójmetylocyklopropanokarboksykowego	A	ester 3-(4'-chlorofenoksy)-benzylowy kwasu 2,2,3-trójmetylocyklopropanokarboksykowego	89	1,5538	$C_{20}H_{21}ClO_3$	69,7 70,3	6,10 6,14	10,3 10,1	— —
XVII	alkohol 3-(2'-metylo-4'-chlorofenoksy)-benzylowy	chlorek kwasu d l-cis, trans-chryzantemowego	A	ester 3-(2'-metylo-4'-chlorofenoksy)-benzylowy kwasu chryzantemowego	92	1,5525	$C_{24}H_{27}ClO_3$	72,3 71,9	6,78 6,80	8,91 8,94	— —
XVIII	alkohol 3-(o-toliloksy)-benzylowy	ester etylowy kwasu d l-cis, trans-chryzantemowego	D	ester 3-(o-toliloksy)-benzylowy kwasu chryzantemowego	84	1,5582	$C_{24}H_{28}O_3$	79,1 79,7	7,74 7,80	— —	— —
XIX	alkohol 3-(m-toliloksy)-benzylowy	chlorek kwasu d l-cis, trans-chryzantemowego	A	ester 3-(m-toliloksy)-benzylowy kwasu chryzantemowego	94	1,5453	$C_{24}H_{28}O_3$	79,1 78,6	7,74 7,75	— —	— —
XX	alkohol 3-(p-toliloksy)-benzylowy	sól sodowa kwasu d l-cis, trans-chryzantemowego	A	ester 3-(p-toliloksy)-benzylowy kwasu chryzantemowego	89	1,5450	$C_{24}H_{28}O_3$	79,1 79,8	7,74 7,78	— —	— —
XXI	alkohol 3-metylo-5-fenoksybenzylowy	chlorek kwasu d l-cis, trans-chryzantemowego	A	ester 3-metylo-5-fenoksybenzylowy kwasu chryzantemowego	90	1,5462	$C_{24}H_{28}O_3$	79,1 80,2	7,74 7,74	— —	— —
XXII	alkohol 2-metylo-5-fenoksybenzylowy	chlorek kwasu d l-cis, trans-chryzantemowego	A	ester 2-metylo-5-fenoksybenzylowy kwasu chryzantemowego	92	1,5472	$C_{24}H_{28}O_3$	79,1 80,1	7,74 7,75	— —	— —
XXIII	alkohol 3-(2',3'-ksyloksy)-benzylowy	chlorek kwasu d l-cis, trans-chryzantemowego	A	ester 3-(2',3'-ksyloksy)-benzylowy kwasu chryzantemowego	90	1,5425	$C_{25}H_{30}O_3$	79,3	7,95	—	—
XXIV	alkohol 3-(3',4'-ksyloksy)-benzylowy	chlorek kwasu d l-cis, trans-chryzantemowego	A	ester 3-(3',4'-ksyloksy)-benzylowy kwasu chryzantemowego	88	1,5434	$C_{25}H_{30}O_3$	79,3 80,2	7,99 8,00	— —	— —

cd. tablica 1

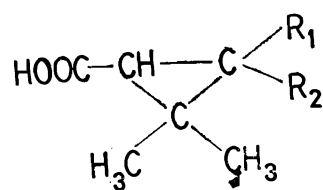
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
XXV	alkohol 3-(3',5'-ksyloksy)-benzylowy	chlorek kwasu d 1-cis, trans-chryzantemowego	A	ester 3-(3',5'-ksyloksy)-benzylowy kwasu d-trans-chryzantemowego	92	1,5450	C ₂₃ H ₃₀ O ₃ :	79,3	7,99	—	—
XXVI	alkohol 3-fenoksybenzylowy	chlorek kwasu d trans-chryzantemowego	A	ester 3-fenoksybenzylowy kwasu d-trans-chryzantemowego	93	1,5472 n _D ²¹	C ₂₃ H ₂₆ O ₃ :	78,8 79,3	7,48 7,49	—	—
XXVII	alkohol 3-fenylotiobenzylo- lowy	chlorek kwasu d 1-cis, trans-chryzantemowego	A	ester 3-fenylotiobenzylo- w kwasu chryzantemowego	94	1,5742	C ₂₃ H ₂₆ O ₂ S:	75,4 75,1	7,2 7,4	—	8,7 9,0
XXVIII	chlorek 3-fenylotio-benzylu	kwasy 2,2,3,3-czterometylo- cyklopropanokarbonylo- boksylowy	E	ester 3-fenylotiobenzylo- w kwasu 2,2,3,3-czterometylo- cyklopropanokarbonylo- w	89	1,5690	C ₂₁ H ₂₄ O ₂ S:	74,1 74,0	7,1 7,2	—	9,4 9,6
XXIX	alkohol 3-fenylotiobenzylo- lowy	kwasy d 1-trans-pyretrowy	B	ester 3-fenylotiobenzylo- w kwasu pyretrowego	88	1,5862	C ₂₄ H ₂₆ O ₄ S:	70,2 69,8	6,4 6,7	—	7,8 8,1
XXX	alkohol 3-fenylotiobenzylo- lowy	chlorek kwasu d 1-cis, trans-2,2-dwumetylo-3-fenylcyklopropanokarbonylo- w	A	ester 3-fenylotiobenzylo- w kwasu 2,2-dwumetylo-3-fenylcyklopropanokarbonylo- w	90	1,6077	C ₂₃ H ₂₄ O ₂ S:	77,3 76,9	6,2 6,5	—	8,3 8,4
XXXI	alkohol 3-p-tolilotiobenzylo- lowy	bezwodnik kwasu d 1-cis, trans-chryzantemowego	C	ester 3-p-tolilotiobenzylo- w kwasu chryzantemowego	85	1,5702	C ₂₄ H ₂₆ O ₂ S:	75,7 75,7	7,4 7,3	—	8,4 9,0
XXXII	3-m-tolilotiobenzylo- lotosylan	sól sodowa kwasu d 1-cis, trans-chryzantemowego	F	ester 3-m-tolilotiobenzylo- w kwasu chryzantemowego	83	1,5705	C ₂₄ H ₂₆ O ₂ S:	75,7 74,9	7,4 7,5	—	8,4 8,8
XXXIII	alkohol 3-o-tolilotiobenzylo- lowy	chlorek kwasu d 1-cis, trans-chryzantemowego	A	ester 3-o-tolilotiobenzylo- w kwasu chryzantemowego	89	1,5831	C ₂₄ H ₂₆ O ₂ S:	75,7 75,4	7,4 7,4	—	8,4 8,6
XXXIV	alkohol 3-p-chlorofenylotiobenzylo- lowy	ester etylowy kwasu d 1-cis, trans-chryzantemowego	D	ester 3-p-chlorofenylotiobenzylo- w kwasu chryzantemowego	82	1,5802	C ₂₃ H ₂₅ ClO ₂ S:	68,9 69,1	6,3 6,5	8,8 8,5	8,0 7,8



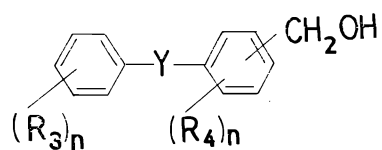
Wzór 1.



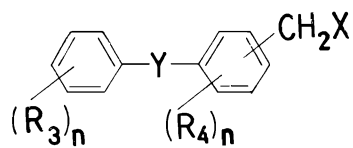
Wzór 2.



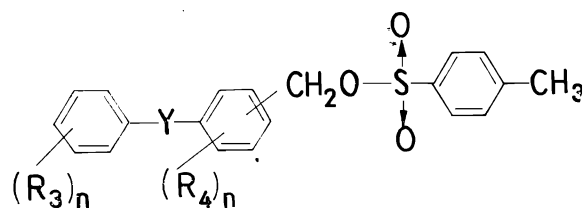
Wzór 3



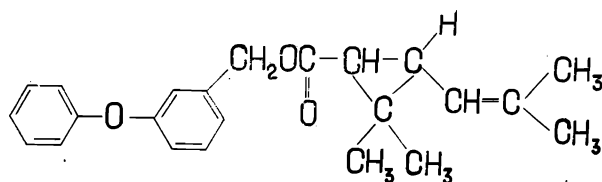
Wzór 4



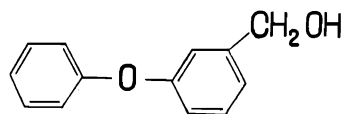
Wzór 5



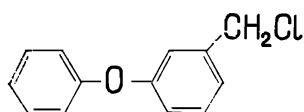
Wzór 6



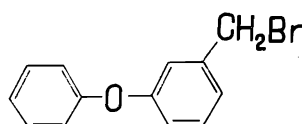
Wzór 7



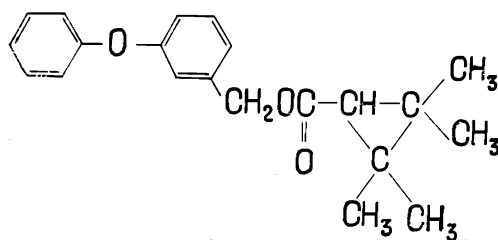
Wzór 8



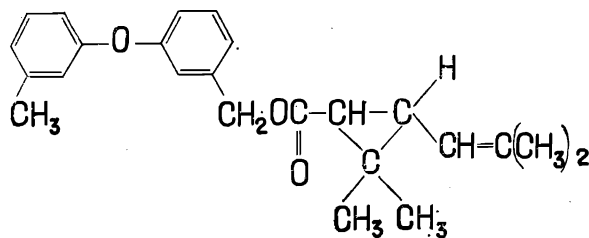
Wzór 9a



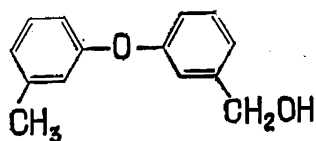
Wzór 9b



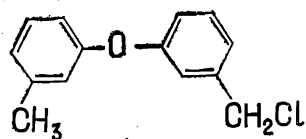
Wzór 10



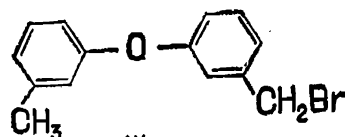
Wzór 11



Wzór 12



Wzór 13a



Wzór 13b

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
P. i. d. [illegible]