



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 24.05.1972 (P. 155567)

Pierwszeństwo: 08.06.1971 Francja

Zgłoszenie ogłoszono: 10.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1976

MKP C07c 61/04
C07c 69/74

Int. Cl.² C07C 61/04
C07C 69/74

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Jacques Martel, Jean Buendia

Uprawniony z patentu: Roussel-UCLAF, Paryż (Francja)

**Sposób wytwarzania nowych pochodnych kwasów
cyklopropanokarboksylowych o działaniu owadobójczym**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych pochodnych kwasów cyklopropanokarboksylowych o strukturze cis lub trans, racemicznych lub optycznie czynnych, o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru, atom metalu alkalicznego lub rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla ewentualnie podstawiony, zwłaszcza chlorowcem, rodnikiem alkilowym lub alkiloksylowym, lub rodnik benzylowy ewentualnie podstawiony jednym lub kilkoma podstawnikami, takimi jak rodnik alkilowy, alkenylowy, alkadienylowy, metylenodwukowy, benzylowy, atom chlorowca, a zwłaszcza rodnik 2-dwumetylo-4-allilobenzylowy lub oznacza rodnik cykloheksenodwukarboksylimidometylowy o jednym podwójnym wiązaniu w dowolnej pozycji pierścienia sześciocząłowego ewentualnie podstawionego jednym lub kilkoma podstawnikami, takimi jak atom chlorowca, rodnik metylowy, acetoksylowy, a zwłaszcza rodnik 1-cyklohekseno-1,2-dwukarboksylimidowy lub oznacza rodnik o ogólnym wzorze 2, w którym Y₁ i Y₂ są identyczne lub różne i oznaczają atom wodoru, rodnik alkilowy, alkenylowy lub alkadienylowy a Y₃ oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy, alkenylowy, alkadienylowy, alkinylowy, aryłowy lub rodnik heterocykliczny, przy czym każdy z pierścieni ewentualnie zawiera podstawniki, zwłaszcza takie jak rodnik 5-benzyl-3-furylometylowy lub oznacza resztę 1-keto-2-Z-3-metylo-2-cyklopentenyl-4 o ogólnym wzorze 3, w którym Z oznacza rodnik

2

alkilowy, alkenylowy, alkadienylowy (taki jak rodnik allilowy, butenylowy lub pentadienylowy, lub w którym Z oznacza rodnik alkinylowy, aryłowy, aralkilowy, cykloalkilowy, cykloalkenylowy, taki jak cyklopentenylowy lub cykloheksenylowy, lub w którym Z oznacza rodnik heterocykliczny, taki jak rodnik furfurylowy, zwłaszcza w którym Z oznacza rodnik 1-keto-2-allilo-3-metylo-2-cyklopentenyl-4 lub rodnik 1-keto-(2',4'-pentadienyl-1)-2-cyklopentenyl-4.

Związki o wzorze 1 mogą mieć strukturę trans o konfiguracji (1R, 3R) lub (1S, 3S) lub racemiczną lub strukturę cis o konfiguracji (1R, 3S) lub (1S, 3R) lub racemiczną.

Spośród związków o ogólnym wzorze 1 szczególnie korzystnymi są: ester 5-benzyl-3-furylometylowy kwasu 2,2-dwumetylo-3S-(2'-keto-(E)-cyklopentylidenometylo)-(cyklopropano-1R-karboksylowego; ester dl-alletrolonowy kwasu 2,2-dwumetylo-3S-(2'-keto-(E)-cyklopentylidenometylo)-(cyklopropano-1R-karboksylowego; ester 5-benzyl-3-furylometylowy kwasu 2,2-dwumetylo-3R-(2'-keto-(E)-cyklopentylidenometylo)-(cyklopropano-1R-karboksylowego; ester dl-alletrolonowy kwasu 2,2-dwumetylo-3R-(2'-keto-(E)-cyklopentylidenometylo)-(cyklopropano-1R-karboksylowego.

Związki o ogólnym wzorze 1, w którym R ma wyżej podane znaczenie wyłączając atom wodoru lub metalu alkalicznego, a zwłaszcza związki o konfiguracji cis (1R, 3S), wykazują właściwości owa-

dobójcze i są szczególnie korzystne do stosowania w rolnictwie i gospodarstwie domowym.

Duża aktywność owadobójcza powyższych związków jest szczególnie zaskakująca, ponieważ dotychczas uważano, że spośród związków o strukturze piretrynowej największą aktywność owadobójczą wykazują pochodne tych związków o konfiguracji trans (1R, 3R). Na przykład ester 5-benzyl-3-furylometylowy kwasu 2,2-dwumetylo-3S-(2'-keto-)E-cyklopentylidenometylo-cyklopropano-1R-karboksylowego wykazuje aktywność owadobójczą przeciwko muchom domowym około dwukrotnie większą niż ester dl-alletrolonowy kwasu d-trans-chryzantemowego.

Sposób wytwarzania według wynalazku związków o ogólnym wzorze 1, w którym R ma wyżej podane znaczenie, polega na tym, że kwas 2,2-dwumetylo-3-formylcyklopropano-1-karboksylowy o wzorze 5, dowolnej konfiguracji, poddaje się reakcji z fosforanem 2-keto-cyklopentylidenotrójarylowym o ogólnym wzorze 4 i otrzymany kwas 2,2-dwumetylo-3-(2'-keto-)E-cyklopentylidenometylo-cyklopropano-1-karboksylowy o wzorze 6, o takiej samej konfiguracji w pozycji 1 i 3 jak wyjściowy kwas 2,2-dwumetylo-3-formylcyklopropano-1-karboksylowy o wzorze 5, ewentualnie przetwarza się w jedną z jego pochodnych funkcyjnych o wzorze 1, w którym R=H, następnie otrzymany kwas o wzorze 6 lub ewentualną jego pochodną, poddaje się reakcji bądź z alkoholem o wzorze X-OH, w którym X ma takie same znaczenie jak symbol R wyłączając atom wodoru lub metalu alkalicznego, bądź pochodną alkaliczną lub chlorowcową tego alkoholu i wytwarza pochodną kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2'-keto-)E-cyklopentylidenometylo-cyklopropano-1-karboksylowego o wzorze 1, w którym R ma wyżej podane znaczenie wyłączając atom wodoru, o strukturze cis lub trans, racemicznej lub optycznie czynnej, o takiej samej konfiguracji w pozycji 1 i 3 jak wyjściowy kwas 2,2-dwumetylo-3-formylcyklopropano-1-karboksylowy.

Reakcję fosforanu 2-ketocyklopentylidenotrójarylowego o wzorze 4 z kwasem 2,2-dwumetylo-3-formylcyklopropano-1-karboksylowym o wzorze 5 prowadzi się w środowisku rozpuszczalnika organicznego, takiego jak metanol, etanol, chlorek metylenu, dwuchloroetan, chloroform, eter jednoetylowy glikolu etylenowego, eter dwuetylowy glikolu etylenowego, eter etylowy, dwumetylosulfotlenek, czterowodorofuran, dwumetoksyetan lub ich mieszaniny.

Proces estryfikacji korzystnie prowadzi się wychodząc z chlorku kwasu o wzorze 6 i alkoholu o wzorze X-OH, w którym X ma wyżej podane znaczenie, w obecności trzeciorzędowej aminy, takiej jak pirydyna lub trójetylamina, w środowisku rozpuszczalnika organicznego, takiego jak benzen lub toluen.

Chlorek kwasu o wzorze 6 łatwo otrzymuje się przez działanie chlorkiem oksalilu na sól alkaliczną tego kwasu, taką jak sól potasowa. Sól alkaliczną kwasu o wzorze 6 otrzymuje się w wyniku reakcji tego kwasu z metylanem alkalicznym lub wodorotlenkiem alkalicznym, użytych w ilości

stechiometrycznej. Chlorki kwasu o wzorze 6 stosowane w sposób według wynalazku nie są opisane w literaturze. Proces estryfikacji kwasu o wzorze 6 można również prowadzić, stosując jego bezwodnik lub mieszaną bezwodnik.

Estry o wzorze 1, w którym R ma wyżej podane znaczenie, można również wytwarzać przez podanie reakcji halogenku o wzorze X-hal, w którym X ma wyżej podane znaczenie a hal oznacza atom chlorowca, z solą srebrową kwasu o wzorze 6, lub z solą tego kwasu z trójetylaminą. Estry o wzorze 1 można również wytwarzać przez podanie reakcji chlorku kwasu o wzorze 6 z pochodną metalu alkalicznego alkoholu o wzorze X-OH, w którym X ma wyżej podane znaczenie.

Związki o wzorze 1, w którym R ma wyżej podane znaczenie wyłączając atom wodoru lub metalu alkalicznego, mają zastosowanie jako substancje czynne w środkach owadobójczych, ewentualnie z dodatkiem jednego lub kilku innych składników szkodnikobójczych. Środki te mogą być stosowane w postaci sproszkowanej, granulatu, zawiesiny, emulsji, roztworów, aerozoli i innych, zazwyczaj stosowanych. Ponadto środki zawierają substancje jako rozcieńczalnik nośne i/lub środki powierzchniowo czynne niejonowe umożliwiające równomierne rozproszenie składników mieszaniny. Jako rozcieńczalnik można stosować składniki w postaci cieczy, takie jak woda, alkohol, węglowodory, rozpuszczalniki organiczne, oleje mineralne, zwierzęce lub roślinne lub składniki stałe w postaci subtelnie rozdrobnionej, takie jak talk, glinki, krzemiany, krzemionki i inne.

W celu wzmożenia aktywności owadobójczej można stosować dodatkowo znane środki o działaniu synergicznym, takie jak 1-(2,5,8-trójketododecylo)-2-propylo-4,5-metylenodwuoksybenzen, tlenek butylowo-piperonylowy, imid N-2-etyloheptylowy kwasu dwucyklo-(2,2-1)-5-hepteno-2,3-dwukarboksylowego i inne.

Środek owadobójczy może być stosowany np. w postaci koncentratu emulsyjnego zawierającego w proporcji wagowej 1% estru 5-benzyl-3-furylowego kwasu 2,2-dwumetylo-3S-(2'-keto-)E-cyklopentylidenometylo-cyklopropano-1R-karboksylowego, 10% tlenku butylowo-piperonylowego, 5% środka emulgującego „Tween 80”, będącego pochodną polioksyetylenową częściowych estrów kwasów tłuszczowych z sorbitolem, 83,9% ksylenu i 0,1% środka powierzchniowo czynnego, znanego pod nazwą „Topanol A”.

Środki owadobójcze zawierają korzystnie 0,2—90% substancji czynnej i mogą być stosowane do zwalczania szkodliwych owadów.

Kwasy 2,2-dwumetylo-3-formylcyklopropano-1-karboksylowe o strukturze cis lub trans, racemiczne lub optycznie czynne można wytwarzać w sposób podany we francuskim opisie patentowym nr 1580575.

Fosforan 2-ketocyklopentylidenotrójfenylowy wytwarza się w sposób opisany przez H. O. Honse i H. Babad. J. org. 28,90 (1963), przez reakcję estru etylowego kwasu 5-jodowalerianowego z trójfenylofosfiną, następnie cyklizację w środowisku zasadowym wytworzonego jodku etoksykarbonyloczte-

rometylenotrójfenylofosfoniowego, przy czym inne fosforany 2-ketocyklopentylidenotrójfenylowe otrzymuje się w analogiczny sposób.

Niżej podane przykłady objaśniają wynalazek nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Wytworzenie kwasu 2,2-dwumetylo-3S-(2'-keto-)E(-cyklopentylidenometylo)-cyklopropano-1R-karboksylowego (wzór 6), konfiguracja cis (1R, 3S). Do 50 ml czterowodorofuranu wprowadzono 6,84 g fosforanu 2-ketocyklopentylidenotrójfenylowego i 1,84 g pół-acylatu wewnętrznego kwasu 2,2-dwumetylo-3S-formylocyklopropano-1R-karboksylowego, otrzymanego według francuskiego opisu patentowego nr 1 580 475 pod nazwą pół-acylatu wewnętrznego kwasu 3,3-dwumetylo-2-formylocyklopropano-1-karboksylowego (1R, 2S), o temperaturze topnienia 116°C, (α_D) = -102° (c = 1%, etanol). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w ciągu 3 godzin, po czym odparowano czterowodorofuran przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Do pozostałości dodano nasyconego roztworu wodnego węglanu sodu, fazę wodną wyekstrahowano chlorkiem metylenu i ekstrakty organiczne usunięto. Warstwę wodną zakwaszono w temperaturze 0°C stężonym kwasem solnym, fazę wodną oddzielono i wyekstrahowano chlorkiem metylenu, po czym ekstrakt przemyto wodą, wysuszono i odparowano do suchości przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość przekrystalizowano z eteru izopropylowego i otrzymano 3,4 g kwasu 2,2-dwumetylo-3S-(2'-keto-)E(-cyklopentylidenometylo)-cyklopropano-1R-karboksylowego o temperaturze topnienia 160°C, (α_D) = +5° (c = 0,8% etanol).

Analiza: $C_{12}H_{16}O_3$ = 208,25

Obliczono: C% 69,21 H% 7,74

Otrzymano: 68,9 7,6

Widmo w ultrafiolecie (etanol): max.

przy λ 268 nm $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ = 625

Dichroizm (dwuoksan):

$\Delta\epsilon$ = -0,39 przy λ 347 nm

$\Delta\epsilon$ = +0,83 przy λ 275 nm

$\Delta\epsilon$ = +1,86 przy λ 230 nm

Widmo (M.R.J.) (dwuterochloroform)

76,5—82 Hz (wodór w grupach metylowych)

117—180 Hz wodór układu cyklopropanowego i cyklopentylowego)

450—470 Hz (wodór etylenowy).

W podobny sposób, wychodząc z 10,1 g fosforanu 2-ketocyklopentylidenotrójfenylowego i 3,57 g kwasu 2,2-dwumetylo-3R-formylocyklopropano-1R-karboksylowego otrzymanego według francuskiego opisu patentowego 1 580 475 pod nazwą kwasu trans 3,3-dwumetylo-2-formylocyklopropano-1-karboksylowego (1R, 2R), otrzymano 4,35 g kwasu 2,2-dwumetylo-3R-(2'-keto-)E(-cyklopentylidenometylo)-cyklopropano-1R-karboksylowego o temperaturze topnienia 180°C, (α_D) = +84° (c = 0,6% etanol).

Analiza: $C_{12}H_{16}O_3$ = 208,25

Obliczono: C % 69,21 H % 7,74

Otrzymano: 68,9 H 7,8

Widmo w ultrafiolecie (etanol):

max. przy λ 267 nm ϵ = 16 000

w paśmie λ 336 nm ϵ = 100

Dichroizm (dwuoksan):

$\Delta\epsilon$ = +5,09 przy λ 257 nm

$\Delta\epsilon$ = -0,140 przy λ 310 nm

$\Delta\epsilon$ = -0,184 przy λ 297 nm

$\Delta\epsilon$ = -163 przy λ 285 nm

5 Widmo (M.R.J.) (deuteriochloroform)

76,5—81,5 Hz (wodór w grupach metylowych)

104,5—109,5 Hz wodór przy grupie karbonylowej)

110—130 Hz (wodory w układach

cyklopropanowych)

10 110—150 Hz (wodór w pozycji 4' układu

cyklopentylowego)

129,5—141 Hz (wodór w pozycji 3' układu

cyklopentylowego)

156—161—170 Hz (wodór w pozycji 5' układu

cyklopentylowego)

15 380,5—385—386 Hz (wodór etylenowy)

665 Hz (wodór przy grupie karbonylowej).

Przykład II. Wytworzenie estru 5-benzyl-3-furylometylowego kwasu 2,2-dwumetylo-3S-(2'-keto-)E(-cyklopentylidenometylo)-cyklopropano-1R-karboksylowego (wzór 1), konfiguracja cis (1R, 3S).

Otrzymanie soli potasowej kwasu 2,2-metylo-3S-(2'-keto-)E(-cyklopentylidenometylo)-cyklopropano-1R-karboksylowego.

Do 5 ml metanolu wprowadzono 1,04 g kwasu 2,2-dwumetylo-3S-(2'-keto-)E(-cyklopentylidenometylo)-cyklopropano-1R-karboksylowego i wkropiono 0,68 N roztworu wodorotlenku potasu w metanolu, aż do uzyskania różowego zabarwienia na fenoloftaleinę (około 7,35 ml), po czym metanol usunięto przez oddestylowanie pod zmniejszonym ciśnieniem, następnie całkowicie odwodniono przez dwukrotne dodanie i oddestylowanie benzenu pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano sól potasową kwasu 2,2-dwumetylo-3S-(2'-keto-)E(-cyklopentylidenometylo)-cyklopropano-1R-karboksylowego.

W podobny sposób, wychodząc z kwasu 2,2-dwumetylo-3R-(2'-keto-)E(-cyklopentylidenometylo)-cyklopropano-1R-karboksylowego, otrzymano sól potasową kwasu 2,2-dwumetylo-3R-(2'-keto-)E(-cyklopentylidenometylo)-cyklopropano-1R-karboksylowego.

Otrzymanie chlorku kwasu 2,2-dwumetylo-3S-(2'-keto-)E(-cyklopentylidenometylo)-cyklopropano-1R-karboksylowego.

Do wyżej otrzymanej soli potasowej dodano w temperaturze 0°C 10 ml eteru naftowego o temperaturze wrzenia 65—75°C i 1 ml pirydyny, po czym wkropiono roztwór 0,95 g chlorku oksalilu w 5 ml eteru naftowego o temperaturze wrzenia 65—75°C i mieszano w ciągu 2 godzin w temperaturze 0°C, następnie rozpuszczalnik usunięto przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem i mieszaninę poreakcyjną odwodniono benzenem w wyżej opisany sposób. Otrzymano chlorek kwasu 2,2-dwumetylo-3S-(2'-keto-)E(-cyklopentylidenometylo)-cyklopropano-1R-karboksylowego.

W podobny sposób, wychodząc z soli potasowej kwasu 2,2-dwumetylo-3R-(2'-keto-)E(-cyklopentylidenometylo)-cyklopropano-1R-karboksylowego, otrzymano chlorek kwasu 2,2-dwumetylo-3R-(2'-keto-)E(-cyklopentylidenometylo)-cyklopropano-1R-karboksylowego.

65 Estryfikacja. Chlorek kwasu, otrzymany sposo-

bem wyżej opisanym, rozpuszczono w 20 ml bezwodnego benzenu i dodano 1,5 ml pirydyny, po czym wkropiono roztwór 1,88 g alkoholu 5-benzyl-3-furylometylowego w 10 ml benzenu i miesza-
no w temperaturze otoczenia w ciągu 15 godzin. Mieszaninę poreakcyjną przemyto nasyconym roz-
tworem wodnym kwaśnego węgla sodu i roz-
dzielono warstwy. Z warstwy wodnej, po zakwa-
szeniu, odzyskano nieprzereagowany kwas użyty
do reakcji. Warstwę benzenową przemyto 2N roz-
tworem kwasu solnego i wodą, po czym wysuszono
i odparowano do suchości pod zmniejszonym
ciśnieniem. Pozostałość oczyszczono chromatogra-
ficznie na żelu krzemionkowym stosując jako elu-
ent mieszaninę benzenu i octanu etylu w propor-
cji 9:1. Otrzymano 0,730 g estru 5-benzyl-3-furylo-
metylowego kwasu 2,2-dwumetylo-3S-(2'-keto-)E(-
cyklopentylidenometylo)-cyklopropano-1R-karbo-
ksylowego ($\alpha_D = 21,5^\circ$).

(c=1%, etanol).

Analiza: $C_{24}H_{26}O_4 = 378,48$

Obliczono: C % 76,16 H % 6,93

Otrzymano: 76,5 7,0

Widmo w ultrafiolecie (etanol): pasmo w zakresie
 λ 216 nm $\epsilon = 1\% = 360$, max. przy λ 264 nm $E = 1\% = 386$,

Dichroizm (dwuoksan):

$\Delta\epsilon = -0,307$ przy λ 360 nm

$\Delta\epsilon = -0,389$ przy λ 348 nm

$\Delta\epsilon = +1,12$ przy λ 290 nm

$\Delta\epsilon = -0,356$ przy λ 265 nm

$\Delta\epsilon = +3,66$ przy λ 230 nm

Widmo M.R.J. (Deuteriochloroform)

73—79 Hz (wodór grup metylowych)

104—113 Hz (wodór w pozycji 1 układu
cyklopropanowego)

234 Hz (wodory grupy CH_2 rod-
nika benzyłowego)

298 Hz (wodór grupy CH_2 przy węglu α rod-
nika karboksylowego)

360 Hz (wodór w pozycji 4 układu
furanowego)

407—416 Hz (wodór etylenowy)

433,5 Hz (wodór benzenowy)

438 Hz (wodór w pozycji 2 układu
furanowego)

W podobny sposób, wychodząc z chlorku kwasu
2,2-dwumetylo-3R-(2'-keto-)E(-cyklopentylidenome-
tylo)-cyklopropano-1R-karboksylowego, otrzymano
ester 5-benzyl-3-furylometylowego kwasu 2,2-
dwumetylo-3R-(2'-keto-)E(-cyklopentylidenome-
tylo)-cyklopropano-1R-karboksylowego, ($\alpha_D = +23^\circ$
(c=1,2%, etanol).

Analiza: $C_{24}H_{26}O_4 = 378,45$

Obliczono: C % 76,16 H % 6,93

Otrzymano: 75,9 6,9

Widmo w ultrafiolecie (etanol): max. przy λ 265 nm
 $\epsilon = 12\ 500$

Widmo M.R.J. (deuteriochloroform)

73,5—76,5 Hz (wodór grupy metylowych)

100—170—235,5 Hz (wodór grupy CH_2 rod-
nika benzyłowego)

295,5 Hz (wodór grupy CH_2 przy węglu
rodnika karboksylowego)

360,5 Hz (wodór w pozycji 4 układu
furanowego)

368—379 Hz (wodór etylenowy)

433 Hz (wodory benzenowe)

5 434 Hz (wodór w pozycji 2 układu
furanowego)

Przykład III. Wytworzenie estru dl-alletrolon-
owego kwasu 2,2-dwumetylo-3S-(2'-keto-)E(-cy-
klopentylidenometylo)-cyklopropano-1R-karboksy-
lanowego (wzór 1), konfiguracja cis (1R, 3S).

W sposób jak opisano w przykładzie II wytwo-
rzono sól potasową, a następnie chlorek kwasu
2,2-dwumetylo-3S-(2'-keto-)E(-cyklopentylidene-
metylo)-cyklopropano-1R-karboksylowego wychodząc
z 1,5 g kwasu.

Estryfikacja. Otrzymany chlorek kwasowy roz-
puszczono w 20 ml benzenu i dodano 1,2 ml piry-
dyny, po czym wkropiono w temperaturze $5^\circ C$
roztwór 1,33 g dl-alletrolonu w 10 ml benzenu
i mieszało w temperaturze otoczenia w ciągu 48
godzin. Mieszaninę poreakcyjną przemyto 2N kwa-
sem solnym i rozdzielono warstwy. Warstwę ben-
zenową przemyto nasyconym roztworem wodnym
kwaśnego węgla sodu i wodą, po czym połączo-
ne warstwy wodne wyekstrahowano eterem i po-
łączone warstwy eterowe wysuszono, następnie od-
parowano do suchości pod zmniejszonym ciśnie-
niem. Pozostałość oczyszczono chromatograficznie
na żelu krzemionkowym, stosując jako eluent mies-
zaninę benzenu i octanu etylu w proporcji 9:1.
Otrzymano 1,115 g estru dl-alletrolonowego kwasu
2,2-dwumetylo-3S-(2'-keto-)E(-cyklopentylidene-
metylo)-cyklopropano-1R-karboksylowego
($\alpha_D = 42,5^\circ$ (c=0,5%, etanol).

Analiza: $C_{21}H_{26}O_4 = 352,42$

Obliczono: C % 73,66 H % 7,67

Otrzymano: 74,0 7,3

Widmo w ultrafiolecie (etanol):

max. przy λ 231 nm $\epsilon = 15\ 150$

max. przy λ 265 nm $\epsilon = 14\ 450$

oraz w paśmie przy λ 320 nm.

Widmo M.R.J:

76,5—81 Hz (wodór grup metylowych)

45 120 Hz (wodory grupy metylowej alletrolonu)

294,5—307 Hz (wodór grupy metylenowej bocznego
łańcucha alletrolonu)

344 Hz wodór etylenowy bocznego łańcucha
alletronu)

50 408—416 Hz (wodór etylenowy cyklopentylidenu)

W podobny sposób, wychodząc z 0,840 g kwasu
2,2-dwumetylo-3R-(2'-keto-)E(-cyklopentylidenome-
tylo)-cyklopropano-1R-karboksylowego, otrzymano
0,920 g estru dl-alletrolonowego kwasu 2,2-dwume-
tylo-3R-(2'-)E(-cyklopentylidenometylo)-cyklopro-
pano-1R-karboksylanowego.
($\alpha_D = +23,5^\circ$ (c=0,5%, etanol)

Analiza: $C_{21}H_{26}O_4 = 342,42$

Obliczono: C % 73,66 H % 7,66

60 Otrzymano: 73,6 7,6

Widmo w ultrafiolecie etanol):

max. przy λ 231 nm $\epsilon = 16\ 100$

max. przy λ 264 nm $\epsilon = 16\ 900$

Widmo M.R.J. (deuteriochloroform)

65 76—78—80 Hz (wodory grup metylowych)

- 121 Hz (wodory grupy metylowej alletrolonu)
 294—306 Hz (wodory metylenowe łańcucha bocznego alletrolonu)
 330—350 Hz (wodór etylowy łańcuch bocznego alletrolonu)
 368—378 Hz (wodory etylenowe cyklopentylidenu)

Do badań aktywności owadobójczej użyto ester 5-benzylo-3-furylometylowy kwasu 2,2-dwumetylo-3S-(2'-keto-)E(-cyklopentylidenometylo)-cyklopropano-1R-karboksylowego, oznaczony w dalszej części opisu jako związek A.

Przykład IV. Ustalenie dawki uderzeniowej (efekt K.D.) na muchach domowych z dodatkiem środka synergicznego.

Do badań użyto trzydniowych samic, które bezpośrednio spryskano w komorze Kearns i Marcha roztworem badanego związku przy użyciu jako rozpuszczalnika mieszaniny 1:1 acetonu i nafty, stosując 2 razy po 0,2 ml roztworu, przy czym do badań użyto każdorazowo 50 owadów. Efekt działania substancji aktywnej ustalono po upływie 2, 4, 6, 8, 10 minut oraz po upływie 24 godzin.

Badany związek oraz próbę wzorcową uaktywniano synergicznie przez dodanie tlenu butylowo-piperonylowego w proporcji 1:10.

Jako próbę wzorcową użyto d-trans chryzantemian dl-alletrolonu oznaczony w dalszej części opisu jako związek B.

Wyniki badań podano w tablicy 1.

Tablica 1

	Stężenie substancji czynnej mg/l	Efekt K. D. (%)					% śmiertelności po upływie 24 godzin	K. T. 50 minuty
		Czas działania w minutach						
		2	4	6	8	10		
Związek A	500	27,4	62,7	76,4	90,1	100	96,0	3,2
Związek A	250	10,0	34,0	72,0	86,0	100	24,0	4,6
Związek B	500	6,0	16,0	42,0	54,0	60,0	48,0	7,5
Związek B	250	0	2,0	0	8,0	10,0	14,2	10

Tablica 2

	Stężenie substancji czynnej mg/l	Efekt K. D. (%)											% śmier- telności po upły- wie 24 godzin	K. T. 50 mi- nuty
		Czas działania w minutach												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15		
Związek A	125	8,7	38,3	72,5	90,6	93,3	97,9	97,9	99,3	99,3	99,3	100	16,2	2,1
	62,5	1,3	28,7	51,3	69,3	82,7	92,0	94,0	96,0	96,7	97,3	99,3	10,7	2,9
	31,25	0	5,4	25,5	42,9	59,1	74,5	81,2	86,6	88,6	90,6	95,9	1,4	4,4
	15,625	0	2,0	9,4	28,8	27,5	38,9	50,3	61,1	68,5	75,2	86,6	2,1	6,9
Związek B	1000	11,4	38,9	60,4	78,5	82,6	87,2	91,3	94,6	96,6	99,3	99,3	81,2	2,5
	500	0	15,3	28,0	46,7	58,7	68,0	77,3	80,7	84,7	87,3	92,7	51,3	4,2

Tablica 3

	Stężenie substancji czynnej 10 ⁻³ g/l owad	Śmiertelność po upływie 24 godzin	DL ₅₀
			10 ⁻³ g/l owad
Związek A	250	100	79,7
	125	92,6	
	62,5	21,6	
	31,25	0,4	
Związek A + tlenek butylowo- piperonylo- wy	100	100	23,5
	50	97,8	
	25	55,1	
	12,5	6,0	

Symbol K.T. 50 oznacza czas niezbędny do uśmiercenia 50% owadów przy użyciu określonej dawki trucizny i jest odwrotnie proporcjonalny do szybkości działania środka owadobójczego.

Jak widać z tablicy 1, przy użyciu związku A efekt K.D. w stosunku do 50% owadów jest 2,3 razy szybszy w porównaniu ze związkiem B.

Przykład V. Ustalenie dawki uderzeniowej na muchach domowych bez użycia środka synergicznego.

Badania prowadzono w sposób jak opisano wyżej z tą różnicą, że nie użyto środka synergicznego.

Wyniki badań podano w tablicy 2.

Jak widać z tablicy 2 związek A wykazuje około 13 razy większą aktywność od związku B.

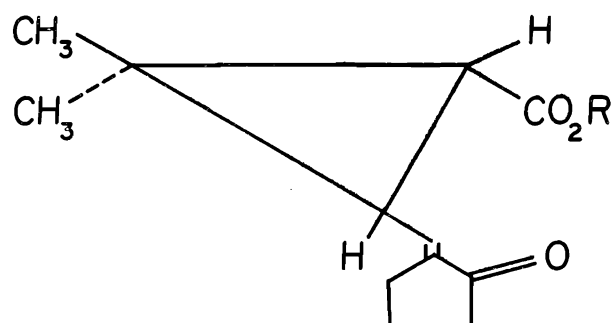
Przykład VI. Badanie śmiertelności na muchach domowych. Badania prowadzono na muchach domowych różnej płci, w ilości 50 osobników w każdej próbie. Związek aktywny stosowano w dawce 1 ml roztworu acetonowego rozproszanego na grzbiet owadów. Działanie preparatu badano po upływie 24 godzin.

Wyniki badań podano w tablicy 3.

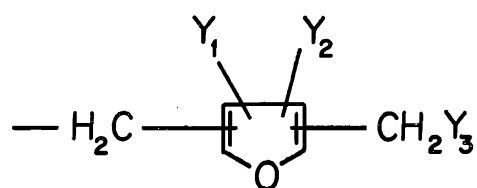
Z tablicy 3 wynika, że przy użyciu tlenku butylowo-piperonylowego jako środka synergicznego dawka śmiertelna DL₅₀ dla muchy domowej wynosi 23,5 10⁻³ g/l owad.

Zastrzeżenie patentowe

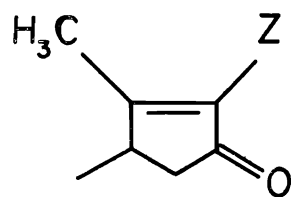
Sposób wytwarzania nowych pochodnych kwasów cyklopropano-karboksylowych o działaniu owadobójczym, o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru, atom metalu alkalicznego lub rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla ewentualnie podstawiony chlorowcem, rodnikiem alkilowym lub alkiłoksyłowym, lub rodnik benzyłowy ewentualnie podstawiony jednym lub kilkoma podstawnikami, takimi jak rodnik alkilowy, alkenyłowy, alkadienyłowy, metylenodwuksoylowy, benzyłowy, atom chlorowca, rodnik 2-dwumetylo-4-alkilobenzyłowy lub oznacza rodnik cykloheksenodwukarboksyimidometyłowy o jednym podwójnym wiązaniu w dowolnej pozycji pierścienia sześciocłonowego ewentualnie podstawionego jednym lub kilkoma podstawnikami, takimi jak atom chlorowca, rodnik metylowy, acetoksyłowy, lub oznacza rodnik o ogólnym wzorze 2, w którym Y₁ i Y₂ są identyczne lub różne i oznaczają atom wodoru, rodnik alkilowy, alkenyłowy lub alkadienyłowy, a Y₃ oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy, alkenyłowy, alkadienyłowy, alkinylowy, aryłowy lub rodnik heterocykliczny, przy czym każdy z pierścieni ewentualnie zawiera podstawniki lub oznacza resztę 1-keto-2-Z-3-metylo-2-cyklopentenyl-4- o ogólnym wzorze 3, w którym Z oznacza rodnik alkilowy, alkenyłowy, alkadienyłowy, alkinylowy, aryłowy, aralkilowy, cykloalkilowy, cykloalkenyłowy, taki jak cyklopentenylowy lub cykloheksenyłowy lub rodnik heterocykliczny, **znamienny tym**, że kwas 2,2-dwumetylo-3-formylocyklopropano-1-karboksylowy o wzorze 5, dowolnej konfiguracji, poddaje się reakcji z fosforanem 2-keto-cyklopentylidenotrójaryłowym o ogólnym wzorze 4 i otrzymany kwas 2,2-dwumetylo-3-/2-keto/E/-cyklopentylidenometylo)-cyklopropano-1-karboksylowy o wzorze 6, o takiej samej konfiguracji w pozycji 1 i 3 jak wyjściowy kwas 2,2-dwumetylo-3-formylocyklopropano-1-karboksylowy o wzorze 5, ewentualnie przetwarza się w jedną z jego pochodnych funkcyjnych o wzorze 1, w którym R=H, następnie otrzymany kwas o wzorze 6 lub ewentualną jego pochodną, poddaje się reakcji bądź z alkoholem o wzorze X—OH, w którym X ma takie samo znaczenie jak symbol R wyłączając atom wodoru lub metalu alkalicznego, bądź pochodną alkaliczną lub chlorowcową tego alkoholu i wytwarzają pochodną kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2'-keto-(E)-cyklopentylidenometylo)-cyklopropano-1-karboksylowego o wzorze 1, w którym R ma wyżej podane znaczenie wyłączając atom wodoru, o strukturę cis lub trans, racemicznej lub optycznie czynnej, o takiej samej konfiguracji w pozycji 1 i 3 jak wyjściowy kwas 2,2-dwumetylo-3-formylocyklopropano-1-karboksylowy.



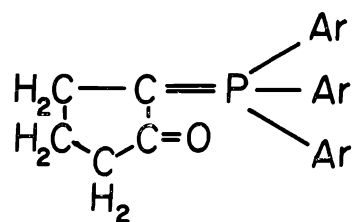
Wzór 1



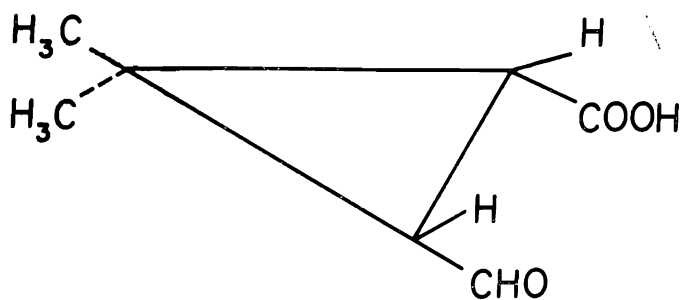
Wzór 2



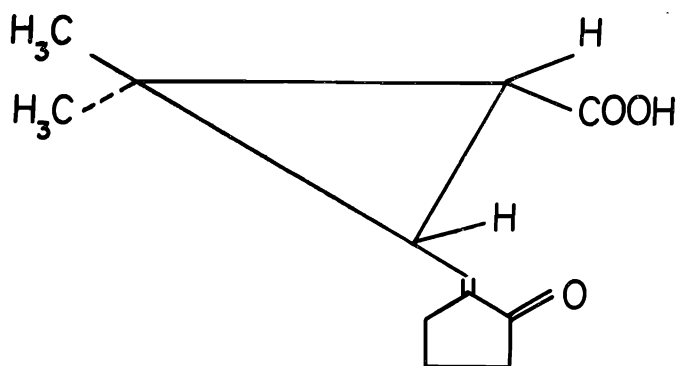
Wzór 3



Wzór 4



Wzór 5



Wzór 6

