



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 060 990** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 07 C 253/30, 255/14**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 5052420/04, 01.10.1990
(30) Приоритет: 17.11.1989 US 438.657
(46) Дата публикации: 27.05.1996
(56) Ссылки: Патент США N 4024263, кл. C 07C 49/10, 1977. Патент США N 4218469, кл. A 01N 9/20, 1980. Патент США N 4782174, кл. C 07C121/75, 1988. Патент Франции N 2360567, кл. C 07C121/75, 1976.
(86) Заявка PCT: US 90/05578 (01.10.90)

(71) Заявитель:
ФМК Корпорейшн (US)
(72) Изобретатель: Майкл Стефен Гленн[US]
(73) Патентообладатель:
ФМК Корпорейшн (US)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СМЕСИ ИЗОМЕРОВ ЦИПЕРМЕТРИНА ИЛИ ЦИФЛУТРИНА

(57) Реферат:
Использование: в сельском хозяйстве, так как продукт обладает инсектицидным свойством. Сущность изобретения: способ получения смеси изомеров циперметрина или цифлутрина с повышенным содержанием энантиомерных пар 1 S, транс R по отношению к энантиомерным парам 1 S, цис S, 1 R, цис R и 1 S, транс R. Реагент 1 :

Альфа-оксифенилфеноксиацетонитрил или его 4-фтораналог. Реагент 2 : 3-(2,2-дихлорэтил)-2,2-диметилциклопропан карбонилхлорид. Условия реакции: инертная среда, температура кипения углеводородного растворителя 75 - 115 °C с последующей промывкой реакционной массы водным раствором основания. 2 з. п. ф-лы, 2 табл.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 060 990** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 07 C 253/30, 255/14**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 5052420/04, 01.10.1990
(30) Priority: 17.11.1989 US 438.657
(46) Date of publication: 27.05.1996
(86) PCT application:
US 90/05578 (01.10.90)

(71) Applicant:
FMK Korporejshn (US)
(72) Inventor: Majkl Stefen Glenn[US]
(73) Proprietor:
FMK Korporejshn (US)

(54) **METHOD OF PREPARING CYPERMETHRIN AND CYFLUTHRIN ISOMERS MIXTURE**

(57) Abstract:
FIELD: agriculture, insecticides.
SUBSTANCE: method involves the preparing isomers mixture of cypermethrin and cyfluthrin with increased content of enantiomeric pairs 1S, trans-R with regard to enantiomeric pairs 1S,1R, cis-R and 1S, trans-R. Reagent 1: alpha-hydroxyphenoxyacetonitrile or its

4-fluoro-analog. Reagent 2: 3-(2,2-dichloroethynyl)-2,2-dimethylcycloprop anecarbonyl chloride. Reaction conditions: inert medium, boiling point of hydrocarbon solvent - 75-115 C followed by washing off reaction mass with the base aqueous solution. EFFECT: improved method of isomers mixture preparing. 3 cl, 2 tbl

Изобретение касается получения (R,S)-(циано)(3-феноксифенил)метила или (R,S)-(циано)-(4-фтор-3-феноксифенил)метил-цис/ транс-3-(2,2-дихлорэтил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилата, обогащенного цис(C₂)транс(t₂)-изомерами с более высокими инсектицидными свойствами путем ввода

(R,S)- α-окси-3-феноксифенилацетонит-рила или

(R,S)- α-окси-4-фтор-3-феноксифенилацетонитрила в цис/транс-хлорангидрид в кипящем гептане в инертной среде. Затем эта реакционная смесь промывается водным основанием и извлекается сложным эфиром.

Настоящее изобретение заключается в усовершенствовании химического способа. В частности, оно касается усовершенствованного способа этерификации, обеспечивающего получение энантимерно обогащенного (R,S)-(циано)(3-феноксифенил)метил-цис/транс-3-(2,2-дихлорэтил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилата (циперметрина) или (R,S)-(циано)(4-фтор-3-феноксифенил)метил-цис/транс-3-(2,2-дихлорэтил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилата (цифлутрина).

Оно касается также получения обогащенных аналогичным образом смесей диастереоизомеров. Для данного усовершенствования способа требуется этерификация замещенного циклопропанкарбонилхлорида подходящим цианогидрином без использования акцептора кислоты. Получаемый сложный эфир обогащается более инсектицидно активными энантимерами или диастереоизомерами по сравнению с продуктом, получаемым той же самой реакцией в присутствии акцептора кислоты.

Как циперметрин (патент США N 4024163), так и цифлутрин (патент США N 4218469) являются хорошо известными пиретроидными инсектицидами и составляют объект торговли во многих странах. Каждый из них может заключать в себе восемь изомеров. Для рацемического циперметрина эти восемь изомеров, обозначенные I-VIII, представляют собой следующие продукты: Цис-изомеры (с)

I. (S)-(циано)(3-феноксифенил)метил-1R, цис-3-(2,2-дихлорэтил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат (сокращенное название 1R, цис S).

II. (R)-(циано)(3-феноксифенил)метил-1S, цис-3-(2,2-дихлорэтил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат (сокращенное название 1S, цис R).

III. (S)-(циано)(3-феноксифенил)метил-1S, цис-3-(2,2-дихлорэтил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат (сокращенное название 1S, цис S).

IV. (R)-(циано)(3-феноксифенил)метил-1R, цис-3-(2,2-дихлорэтил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат (сокращенное название 1R, цис R) Транс-изомеры (t)

V (1R, транс S), транс-изомер соединения I VI (1S, транс R), транс-изомер соединения II

VII (1S, транс S) транс-изомер соединения III

VIII (1R, транс R), транс-изомер соединения IV.

Обозначения 1R, цис; 1R, транс; 1S, цис; и 1S, транс относятся к пространственному расположению атомов водорода в положениях 1 и 3 циклопропанового кольца; одиночные буквенные обозначения R и S относятся к пространственной конфигурации цианогруппы у альфа-углеродного атома спиртовой части данной молекулы.

Те же самые обозначения относятся к соответствующим изомерам цифлутрина.

Хорошо известно, что большинство инсектицидно активных изомеров представляют собой соединения I и V. Хорошо известно также, что энантиомерные пары I/II, относящиеся к C₂ энантиомерной паре, и V/VI, относящиеся к t₂-энантиомерной паре, более инсектицидно активные, чем энантиомерные пары III/IV, относящиеся к C₁-энантиомерной паре, и VII/VIII, относящиеся к t₁-энантиомерной паре. Чрезвычайно трудно и практически невозможно выделить более активные изомеры из комплексной смеси изомеров, получаемых путем обычного синтеза пиретроидов. Ввиду этого большая работа была проведена для выявления способов увеличения содержания активных изомеров в продуктах, состоящих из смесей изомеров, например, путем превращения менее активных изомеров в таких смесях в более активные изомеры. Такие способы описываются в патентах США NN 4427598 и 4782174, наряду с другими публикациями.

Хотя повышенные расходы, связанные с разработкой таких способов обогащения изомерами, могут быть оправданы для некоторых областей их использования в качестве пестицидов, процесс этерификации, обеспечивающий возможность непосредственного получения смеси, обогащенной более активными изомерами, является очень желательным как для увеличенной инсектицидной активности продукта этерификации как такового, так и для увеличения количества исходного сырья для конверсии.

Согласно настоящему изобретению реакция α-оксифеноксифенилацетонитрила с раствором соответствующего циклопропанкарбонилхлорида при отсутствии акцептора кислоты обеспечивает получение продукта, обогащенного более активными изомерами по сравнению с продуктом, полученным в случае присутствия акцептора. Обычный способ, заключающийся в реакции хлорангидрида со спиртом, требует присутствия стехиометрического количества акцептора кислоты, обычно пиридина или какого-либо другого третичного амина, для осуществления реакции с хлористым водородом, выделившимся в ходе реакции.

Сравнительно недавно в японском патенте (Kokai 60-202843 (Sumitomo Chemical Industries KK) был описан способ получения сложных эфиров, включая пиретроидные сложные эфиры, из хлорангидридов и спиртов без применения акцептора кислоты. Этот способ осуществляется либо путем протекания реакции при пониженном давлении для удаления газообразного галоидангидрида, либо путем барботирования реакционной смеси вместе с инертным газом, азотом или гелием и удаления галоидангидрида путем улавливания его в газовом потоке.

Согласно примеру 9 патента Кокаі осуществляется получение (S)- α -циано-3-феноксibenзил (1R, цис)-2,2-диметил-3-(2,2-дибромвинил)-циклопропан-1-карбок-сил ата из (S)- α -окси-3-феноксифенилацетонитрила. Хотя в данной публикации описывается процесс этерификации при отсутствии акцептора кислоты, в нем не описывается и не может быть описано положительное действие циперметриновых или цифлутриновых смесей на соотношения C_1/C_2 или t_1/t_2 , поскольку получается лишь один изомер.

Кроме того, в то время как согласно способу по патенту Кокаі предпочтителен либо вакуум 500 мм рт. ст. или менее, либо поток инертного газа, по объему более чем в 5 раз превышающий объем хлористого водорода, выделяющегося в ходе реакции, согласно данному способу требуется лишь, чтобы он осуществлялся в присутствии инертного газа. Наиболее практическим подходом к решению данной проблемы является создание слабого потока инертного газа с направлением хлористого водорода в скруббер (с целью удаления загрязнений, которые могут быть вызваны выбросом хлористого водорода в атмосферу), но, как будет показано выше, положительное влияние на соотношение мономеров имеет место даже в том случае, если реакция протекает в реакционном сосуде, промытом струей инертного газа.

При осуществлении способа данного изобретения равномолярные количества α -окси-3-феноксифенилацетонитрила (или его 4-фтороаналога) и цис/транс-3-(2,2-дихлорэтенил)-2,2-диметилциклопропанкарбонил хлорида реагируют друг с другом в углеводородном растворителе при температуре флегмообразования при отсутствии рецептора кислоты. При получении циперметрина в ходе данного процесса обычно получается продукт, в котором соотношения C_1/C_2 и t_1/t_2 изомеров составляет 48/52.

В результате почти идентичного процесса с использованием тех же химических реагентов в присутствии акцептора кислоты, например пиридина, получается циперметрин, обычно имеющий соотношения C_1/C_2 и t_1/t_2 , равное 55/45. Так, количества C_2 и t_2 энантиомерных пар увеличиваются по отношению к парам C_1 и t_1 , что дает в результате циперметрин соответственно с повышенной инсектицидной активностью.

Следует также отметить, что реакции как с акцептором кислоты, так и без него осуществляются при различных температурах. Причина этого заключается в том, что в случае присутствия пиридина реакция должна осуществляться при более низких температурах, поскольку при высоких температурах пиридин взаимодействует с цианогидрином, снижая при этом выход продукта реакции. В случае отсутствия пиридина реакция должна осуществляться при более высоких температурах, предпочтительно при температуре флегмообразования с предпочтительным использованием в качестве растворителя гептана, с удалением получаемого хлористого

водорода. Таким образом, сопоставление процессов при одинаковой температуре не имеет значения.

Единственным параметром процесса, являющимся критически важным, является температура реакции, которая должна быть несколько выше для удаления образующегося хлористого водорода, но не должна быть настолько высокой, чтобы происходило разложение реагентов или продукта. Температура процесса предпочтительно регулируется путем выбора растворителя, кипящего в интервале температур примерно от 75 до 115°C. Тип углеводородного растворителя не имеет существенного значения, он может быть как ароматическим, так и алифатическим. Продолжительность реакции не является критическим фактором, она находится в пределах значений, которые может легко выбрать сам специалист. Скорость ввода цианогидрина в кипящий раствор хлорангидрида кислоты должна быть такой, чтобы реакция не выходила за пределы контроля. После прекращения реакции должно прекращаться выделение хлористого водорода.

Пример 1. Известный ранее способ.

Получение

(R,S)-(циано)(3-феноксифенил)метил-цис/транс-3-(2,2-дихлорэтенил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилата в присутствии пиридина как акцептора кислоты.

В колбу помещают 61,1 г (0,252 моль) (R,S)- α -циано-3-феноксифенилацетонитрила (со степенью чистоты 93%), 22,3 г (0,280 моль) пиридина и 500 мл толуола в атмосфере азота с осуществлением одновременного перемешивания. При поддержании температуры реакционной среды в пределах от 25 до 43°C в смесь вводят по каплям в течение 100 мин раствор, содержащий 61,6 г (0,253 моль) 3-(2,2-дихлорэтенил)-2,2-диметилциклопропанкарбонилхлорида (со степенью чистоты 93,7%) в 50 мл толуола. Реакционную смесь перемешивают в течение 2 ч и затем вводят дополнительно 1,89 г (0,008 моль) 3-(2,2-дихлорэтенил)-2,2-диметилциклопропанкарбонилхлорида (со степенью чистоты 93%). Реакционную смесь перемешивают еще в течение 138 мин, после чего вводят 75 мл воды для гашения реакции. Водную фазу отделяют и удаляют. Органическая фаза промывается последовательно 75 мл порциями 2 н. соляной кислоты, 10%-ным раствором карбоната натрия в воде и чистой водой. После отделения конечного раствора промывки растворитель удаляют из органической фазы при пониженном давлении, в результате остается жидкость в количестве 109,0 г. Анализ этой остаточной жидкости методом жидкостной хроматографии показал, что 89,3% этой жидкости представляет собой (R,S)-(циано)(3-феноксифенил)метил-цис/транс-3-(2,2-дихлорэтенил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат. Эта цис/транс композиция имеет соотношение цис/транс 48,8/51,2 и соотношение C_1/C_2 и t_1/t_2 энантиомерных пар, равное 55,9/44,1 и 56,7/43,3 соответственно. Выход продукта составляет 92,8% исходя из количества α -окси-3-феноксифенилацетонитрила, используемого в данной реакции.

Пример 2. Получение (R,S)-(циано)-(3-феноксифенил)метил-цис/транс-3-(2,2-дихлорэтил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилата при отсутствии акцептора кислоты.

В колбу при перемешивании помещают 733,2 (1,505 моль) раствора, содержащего 46,7%

цис/транс-3-(2,2-дихлорэтил)-2,2-диметилциклопропанкарбонилхлорида и 175 мл смешанных гептанов. Раствор, в котором поддерживают атмосферу азота, нагревают до температуры флегмообразования. В кипящий раствор вводят по каплям в течение 104 мин 354,1 г (1,462 моль)

(R,S)- α -окси-1-феноксифенилацетонитрила (со степенью чистоты 93%). После прекращения ввода реакционную смесь

нагревают с обратным холодильником в течение 1 ч, затем охлаждают и гашение реакции осуществляют путем ввода 375 мл 10%-ного раствора карбоната натрия в воде. После перемешивания в течение 30 мин водную фазу отделяют от органической, а органическую фазу промывают 375 мл воды. После отделения от водной фазы растворитель удаляют из органической фазы при пониженном давлении. Количество оставшейся жидкости составляет 631,1 г.

Анализ этой остаточной жидкости методом жидкостной хроматографии показал, что 92,4% ее состава представляет собой (R,S)-(циано)-(3-феноксифенил)метил-цис/транс-3-(2,2-дихлорэтил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат. Эта цис/транс композиция имеет отношение цис/транс, равное 53,2/46,8, и соотношение энантиомерных пар C_1/C_2 и t_1/t_2 соответственно 48,2/51,8 и 47,9/52,1. Выход продукта составляет 95,8% в расчете на

количество α -окси-3-феноксифенилацетонитрила, используемого в данной реакции.

Пример 3. Получение (R,S)-(циано)-(3-феноксифенил)метил-цис/транс-3-(2,2-дихлорэтил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилата при отсутствии акцептора кислоты и со струей аргона.

В колбу помещают 68,1 г (0,200 моль) цис/транс-3-(2,2-дихлорэтил)-2,2-диметилциклопропанкарбонилхлорида (со степенью чистоты 66,8%) и 100 мл гептана. Под поверхностным слоем жидкости находится аргонный барботер, который обеспечивает в течение всего периода реакции аргонную струю.

Реакционную смесь нагревают до температуры флегмообразования, а затем вводят по каплям в течение 110 мин 49,2 г (0,205 моль)

R,S- α -окси-3-феноксифенилацетонитрила (со степенью чистоты 93%). Нагревание с обратным холодильником продолжают еще в течение 4 ч после завершения ввода. Температуру реакционной смеси снижают до 60°C, и в нее вводят 55 мл 10%-ного водного раствора карбоната натрия. Смесь интенсивно перемешивают в течение 10 мин, после чего водную фазу отделяют и удаляют. Отогнанную воду затем вводят в реакционную смесь, которую затем перемешивают при 50 °C в течение 30 мин. Эти фазы разделяют в растворитель органической фазы

выпаривают при пониженном давлении. В остатке получают жидкость в количестве 87,2 г.

Анализ этой остаточной жидкости методом жидкостной хроматографии показывает, что 90,5% данного состава представляет собой (R,S)-(циано)-(3-феноксифенил)метил-цис/транс-3-(2,2-дихлорэтил)-2,2-диметилциклопропанкарбонилхлорида. Соотношение цис/транс в данной композиции составляет 51,4/48,6 и соотношение энантиомерных пар C_1/C_2 и t_1/t_2 в композиции составляет 48,6/51,4 и 48,4/51,6 соответственно. Выход продукта реакции 94,8% в расчете на количество цис/транс-3-(2,2-дихлорэтил)-2,2-диметилциклопропанкарбонилхлорида, присутствующего в реакционной смеси.

Пример 4. Получение (R,S)-(циано)-(3-феноксифенил)метил-цис/транс-3-(2,2-дихлорэтил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилата при отсутствии акцептора кислоты и без струи инертного газа.

Колбу продувают азотом, после чего помещают 170,2 г (0,500 моль) цис/транс-(2,2-дихлорэтил)-2,2-диметилциклопропанкарбонилхлорида (со степенью чистоты 66,8%) и 185 мл гептана. После начала нагрева колбы ввод азота прекращают. Реакционную смесь интенсивно перемешивают и после того, как начинается интенсивное флегмообразование, в нее вводят по каплям 122,0 г (0,504 моль) (R,S)- α -окси-3-феноксифенилацетонитрила

(93%) в течение 130 мин. После прекращения этого ввода нагревание продолжают еще в течение 70 мин, после чего реакционную смесь охлаждают до 75°C, а затем добавляют 125 мл 10%-ного водного раствора карбоната натрия. Полученную смесь перемешивают при 45-50°C в течение 30 мин. Затем водную фазу отделяют и сливают. В реакционную смесь вводят дистиллированную воду (125 мл) и перемешивают при 45-50°C в течение 30 мин. Затем образовавшиеся фазы разделяют и растворитель удаляют из органической фазы путем выпаривания при пониженном давлении, получая в результате 215,1 г остаточного продукта выпаривания.

Анализ этого остаточного продукта методом жидкостной хроматографии показал, что он содержит 92,5% (R,S)-(циано)-(3-феноксифенил)метил-цис/транс-3-(2,2-дихлорэтил)-2,2-диметилциклопропанкарбонилхлорида. Соотношение цис/транс изомеров в данном продукте составляет 51,8/48,2, а соотношение энантиомерных пар C_1/C_2 и t_1/t_2 соответственно 48,9/51,1 и 47,8/52,2. Выход продукта в расчете на количество цис/транс-3-(2,2-дихлорэтил)-2,2-диметилциклопропанкарбонилхлорида, используемого в данной реакции, составляет 95,6%

В изложенных ниже примерах описывается получение восьми изомерных смесей циперметрина. Данный способ применим в равной степени для реакций, в которых хлорангидрид кислоты является как предпочтительным цис-, так и предпочтительным транс-изомером, а также для получения смесей цифлутрина с повышенным содержанием изомеров.

В табл. 1 показаны типичные реакции цис(>90% цис), цис/транс или транс-3-(2,2-дихлорэтил)-2,2-диметилцикло

пропанка- рбонилхлорида (> 90% транс) с рацемическим

(S)- α -окси-3-феноксифенилацетонитрилом или с рацемическим α -окси-(4-фтор-3-феноксифенил)-ацетонитрилом. Во всех случаях соотношение цис/транс в исходном материале сохраняется и в конечном продукте. Обычно получают выход продукта 93-97% и он никак не зависит от реагентов, ни от других компонентов, присутствующих в небольшом избыточном количестве.

Во всех случаях реакции протекают в среде инертного газа, как в аргоне, так и в азоте, обычно в слабом потоке газа над поверхностью реакционной смеси, реже с барботированием через эту смесь. Нет никаких показаний относительно того, что прием, обеспечивающий поддержание инертной среды в реакционном сосуде, является наименее важным критерием.

а) 3-(2,2-дихлорэтенил)-2,2-диметилциклопропилкарбонилхлорид;

в) α -окси-3-феноксифенилацетонитрил;

с) в расчете на количество реагентов (DVAC) или цианогидрина), вводимого в реакционную смесь в небольшом молярном количестве;

д) соотношение цис- и транс-циклопропильных групп, присутствующих в реакционной смеси;

е) C_1 1S, цис S и 1R, цис R энантиомерная пара изомеров, C_2 1R, цис S и 1S, цис R энантиомерная пара изомеров;

ф) t_1 1S, транс S и 1R, транс R энантиомерная пара изомеров;

г) в качестве акцептора кислоты используется более чем 1 молярный эквивалент пиридина, присутствующего в реакционной смеси;

h)

(S)- α -окси-3-феноксифенилацетонитрил;

C_1 1S, цис S;

C_2 1R, цис S;

t_1 1S, транс S;

t_2 1R, транс S;

i) α

-окси-4-фтор-3-феноксифенилацетонитрил.

Хотя отклонение значения соотношений C_1/C_2 и t_1/t_2 от 56/44 может быть относительно небольшим, происходит неизменное увеличение инсектицидной активности, и в результате происходит более эффективное образование продукта без существенного увеличения стоимости способов разделения. Это повышение активности иллюстрируется в табл. 2, в которой испытываемым вредным насекомым является табачная листовёртка-почкоед, приносящая больший экономический ущерб.

Формула изобретения:

1. Способ получения смеси изомеров циперметрина или цифлутрина с повышенным содержанием энантиомерных пар 1R, цис S, 1S цис R и 1R, транс S, 1S, транс R по отношению к энантиомерным парам 1S, цис S, 1R, цис R и 1S, транс R, взаимодействием

соответствующего α -оксифенилфеноксиацетонитрила или его 4-фтораналога с 3-(2,2-дихлорэтенил)-2,2-диметилциклопропанкарбонилхлоридом в среде углеводородного растворителя при атмосферном давлении с использованием основания, отличающийся тем, что процесс ведут в инертной среде при добавлении со скоростью, поддерживающей температуру процесса соответствующего ацетонитрила к кипящей жидкости, представляющей собой раствор 3-(2,3-дихлорэтенил)-2,3-диметилциклопропанхлорида или его 4-фтораналога в углеводородном растворителе с температурой кипения 75-115 °C с последующей промывкой реакционной массы основанием в виде водного раствора, используемого только на этой стадии.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что а -окси-3-феноксифенилацетонитрил имеет R, S-конфигурацию, а хлорангидрид кислоты имеет R, S-цис(транс конфигурацию).

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что а -окси-3-феноксифенилацетонитрил имеет S-конфигурацию и хлорангидрид кислоты имеет R, S-цис(транс-конфигурацию).

Таблица 1

Пример	DVAC, ^a моль	Циангид- рин, ^b моль	Растворитель			Время нагрева		Продукт			Анализ продукта		
			тип	количе- ство	время	Время (мин) ввода	вес, г	пиретро- ил	выход ^c	цис/ транс ^d	C ₁ /C ₂ ^e	t ₁ /t ₂ ^f	
5	0,503	0,501	Гептаны	245	102–105	90	45	212,1	93,3	94,9	51,3/48,7	48,1/51,9	48,2/51,8
6	0,200	0,205	Гептаны толуол	100/10	100–101	75	60	87,1	90,8	95,0	5,4/95,6	47,7/52,3	48,3/51,7
7	0,093	0,090	Гептаны	45	100–101	90	60	35,9	91,7	87,9	4,9/95,1	49,7/50,3	49,4/50,6
8	0,200	0,204	—	75	100–102	85	75	89,1	90,5	96,8	51,1/48,9	48,2/51,8	48,3/51,7
9	0,500	0,504	—	185	98–102	110	0	213,4	92,1	94,4	51,5/48,5	48,3/51,7	47,9/52,1
10	0,500	0,503	—	185	101–102	115	30	216,4	90,3	93,9	51,5/48,5	48,5/51,5	47,7/52,3
11	3,534	3,506	—	820	95–97	139	44	1494,4	92,8	95,0	52,1/47,9	48,2/51,8	48,3/51,7
12	0,452	0,434	—	235	108–110	360	0	186,9	91,2	94,3	95,9–4,1	47,7/52,3	48,6/51,4
13	0,506	0,505h	Толуол	100	109–111	140	60	235,0	86,7	96,9	52,3/47,7	47,4/52,6	47,5/52,5
14	0,505	0,500h	Гептаны	120	100–104	96	98	213,9	96,8	99,5	50,4/49,6	49,0/51,0	48,7/51,3
15	0,505	0,482h	Гептаны	245	99–102	125	60	215,9	88,8	95,5	52,5/47,5	49,3/60,7	48,8/51,2
16	0,250g	0,250h	Толуол	550	40–45	75	120	113,6	87,3	95,3	49,5/50,5	52,2/47,8	52,0/48,0
17	0,200	0,206h	Гептаны	45	101–104	110	134	89,8	84,8	91,5	98,7/1,3	49,0/51,0	46,2/53,8
18	0,250	0,289i	Гептаны	30	101–105	107	60	125,6	81,3	94,1	53,5/46,5	47,7/52,3	48,0/52,0
19	0,275g	0,289i	Толуол	550	36–37	90	183	132,2	78,8	87,3	55,4/44,6	54,6/45,4	54,8/45,2

LC₅₀ (ч/млн) при опрыскивании листвы – Табачная листовёрстка-почкоед

Показатель	С акцептором кислоты	Без акцептора кислоты
	(Пример 1)	(Пример 5)
C ₁ /C ₂ : t ₁ /t ₂	55,9/44,1;56,7/43,3	48,1/51,9;48,2/51,8
Испытание 1	8,4	6,5
Испытание 2	18,7	12,3
Испытание 3	12,5	11,0
Среднее значение	13,2	9,9

RU 2060990 C1

RU 2060990 C1