



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 168 492** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 07 C 69/747, A 01 N 53/04, 53/06**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

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

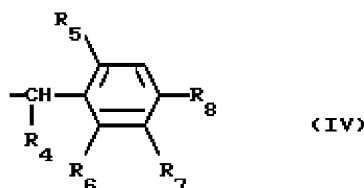
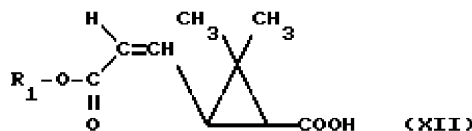
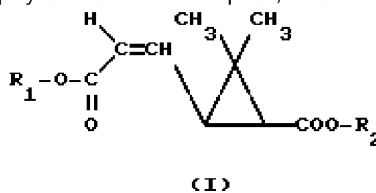
(21), (22) Заявка: 96121802/04, 07.02.1996
(24) Дата начала действия патента: 07.02.1996
(30) Приоритет: 07.02.1995 JP Hei 7-54936
(43) Дата публикации заявки: 20.01.1999
(46) Дата публикации: 10.06.2001
(56) Ссылки: EP 0345801 A2, 14.09.1988. EP 0041021 A2, 02.12.1981. SU 667103 A, 05.06.1979.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 07.11.1996
(86) Заявка РСТ: JP 96/00254 (07.02.1996)
(87) Публикация РСТ: WO 96/24573 (15.08.1996)
(98) Адрес для переписки: 129010, Москва, ул. Б. Спасская 25, стр.3, ООО "Городисский и Партнеры", Н.Г.Лебедевой

(71) Заявитель:
ДАЙНИХОН ДЗОТУГИКУ КО., ЛТД. (JP)
(72) Изобретатель: Есио КАЦУДА (JP), Кодзи НАКАЯМА (JP), Есихиро МИНАМИТЕ (JP)
(73) Патентообладатель:
ДАЙНИХОН ДЗОТУГИКУ КО., ЛТД. (JP)
(74) Патентный поверенный:
Лебедева Наталья Георгиевна

(54) **НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ИХ ИНСЕКТИЦИДЫ**

(57) Изобретение относится к новым производным сложных эфиров карбоновых кислот общей формулы I, где R₁ представляет собой алкильную группу с разветвленной или неразветвленной цепью, имеющей 1-4 атомов углерода; R₂ представляет группу формулы IV, в которой R₄ представляет атом водорода или этильную группу; R₅ и R₆ являются одинаковыми или различными выбраны из группы, состоящей из атома водорода или метильной группы; R₇ представляет атом водорода; R₈ выбран из пропаргила, метоксиметила или метилтио. Способ получения производных сложных эфиров карбоновых кислот общей формулы I путем взаимодействия карбоновых кислот или их реакционноспособных производных общей формулы XII со спиртами или их реакционноспособными производными общей формулы XIII. Инсектициды, обеспечивающие защиту от насекомых, которые содержат в качестве активного агента производные

сложных эфиров карбоновых кислот общей формулы I. 3 с. и 8 з.п. ф-лы, 3 табл.



RU 2168492 C2

RU 2168492 C2



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 168 492** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 07 C 69/747, A 01 N 53/04,**
53/06

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

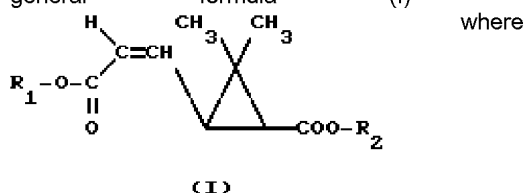
(21), (22) Application: 96121802/04, 07.02.1996
(24) Effective date for property rights: 07.02.1996
(30) Priority: 07.02.1995 JP Hei 7-54936
(43) Application published: 20.01.1999
(46) Date of publication: 10.06.2001
(85) Commencement of national phase: 07.11.1996
(86) PCT application:
JP 96/00254 (07.02.1996)
(87) PCT publication:
WO 96/24573 (15.08.1996)
(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. B. Spasskaja 25, str.3,
OOO "Gorodisskij i Partnery", N.G.Lebedevoy

(71) Applicant:
DAJNIKHON DZOTUGIKU KO., LTD. (JP)
(72) Inventor: Esio KATsUDA (JP),
Kodzi NAKAJaMA (JP), Esikhiro MINAMITE (JP)
(73) Proprietor:
DAJNIKHON DZOTUGIKU KO., LTD. (JP)
(74) Representative:
Lebedeva Natal'ja Georgievna

(54) **NOVEL DERIVATIVES OF CARBOXYLIC ACID ESTERS, METHOD OF THEIR SYNTHESIS, INSECTICIDES CONTAINING THEREOF**

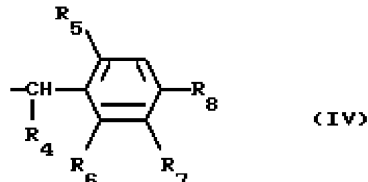
(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry, insecticides.
SUBSTANCE: invention relates to novel derivatives of carboxylic acid esters of the general formula (I)



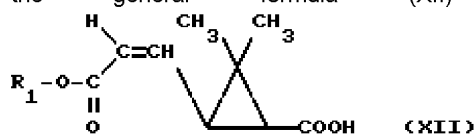
R₁ means alkyl group with linear or branched chain having 1-4 carbon atoms;

R₂ means group of the formula (IV) where



R₄ means hydrogen atom or ethynyl group;

R₅ and R₆ are similar or distinct and taken among the group including hydrogen atom or methyl group; R₇ means hydrogen atom; R₈ is taken among propargyl, methoxymethyl or methyl-thio-group. Method of synthesis of derivatives of carboxylic acid esters of the general formula (I) involves interaction of carboxylic acids or reactive derivatives of the general formula (XII)



with alcohols or their reactive derivatives of the general formula (XIII) HO-R₂ (XIII). Insecticides providing protection from insects have derivatives of carboxylic acid esters of the general formula (I) as an active agent. EFFECT: new compounds indicated above, improved method of synthesis. 11 cl, 3 tbl

Область изобретения
Изобретение относится к новым производным сложных эфиров карбоновых кислот, к способам их получения и к содержащим их инсектицидам и средствам, обеспечивающим защиту от насекомых.

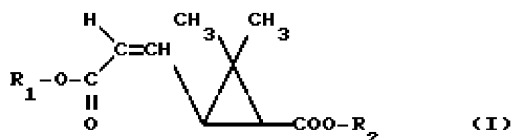
Предпосылки изобретения

Соединения ряда природных и синтетических пиретроидов широко используются в сельском хозяйстве, а также в домашнем хозяйстве, так как они обладают высокой инсектицидной активностью и эффектом защиты от насекомых наряду с их безопасностью для млекопитающих. Однако в некоторых областях их активности не являются целиком удовлетворительными. Так например, необходимы инсектициды в виде аэрозольных спреев для домашнего использования, которые содержали бы активный ингредиент, который одновременно обладал бы свойством быстрого действия и оказывал бы летальный эффект, но до сих пор в практике не было пиретроидов, характеризующихся одновременно и указанным свойством, и соответствующим эффектом. Поэтому до сих пор обычно используют смесь пиретроидов, обладающих свойством быстрого действия и сильным летальным эффектом. Далее, в случае некоторых типов насекомых-вредителей в области сельского хозяйства у них развивается устойчивость к пиретроидам. Учитывая вышесказанное, существует сильная потребность в новых инсектицидах и агентах, защищающих от насекомых, которые были бы гораздо более полезными.

Раскрытие изобретения

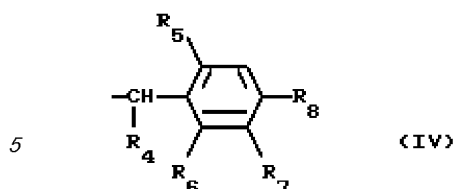
Настоящее изобретение создано с целью разработки новых соединений, которые позволили бы решить проблемы используемых в настоящее время инсектицидов и средств защиты от насекомых, то есть новых соединений, которые обладали бы одновременно и быстрым действием, и летальным эффектом, а также были бы в высшей степени безопасны и превосходны со всех точек зрения; разработки способов получения этих соединений; предоставления инсектицидов и средств защиты от насекомых, содержащих эти соединения в качестве активного ингредиента.

Сконцентрировав усилия на исследованиях для достижения вышеуказанных целей, авторы изобретения обнаружили новые производные сложных эфиров карбоновых кислот, представленные следующей общей формулой I:



в которой R_1 представляет собой алкильную группу с разветвленной или неразветвленной цепью, содержащую от 1 до 4 атомов углерода; и

R_2 представляет группу, представленную следующей общей формулой IV



где R_4 представляет атом водорода или этильную группу;

R_5 и R_6 являются одинаковыми или различными и выбраны из группы, состоящей из атомов водорода или метильной группы;

R_7 представляет атом водорода;

R_8 выбран из группы, состоящей из групп пропаргила, метоксиметила или метилтио;

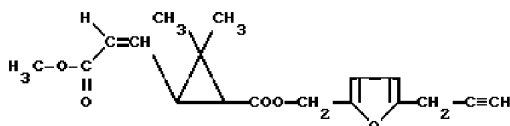
и подтвердили, что эти соединения могут найти использование на практике, завершив тем самым, настоящее изобретение.

Другими словами, настоящее изобретение в соответствии с пунктом 1 формулы изобретения относится к новым производным сложных эфиров карбоновых кислот, представленным общей формулой I. Хотя среди сложных эфиров, представленных общей формулой I, существуют оптические или геометрические изомеры на основе пространственной структуры фрагментов циклопропанкарбоновой кислоты и спирта, все такие сложные эфиры также включены в объем настоящего изобретения.

Типичными примерами новых производных сложных эфиров карбоновых кислот, представленных общей формулой I, являются следующие; но их не следует рассматривать как ограничивающие настоящее изобретение:

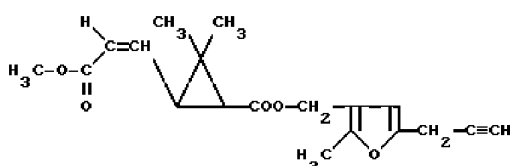
(1) Соединение 1

5-пропаргил-2-фурилметил
2,2-диметил-3-(3-метокси-3-оксо-1-пропенил)циклопропанкарбоксилат



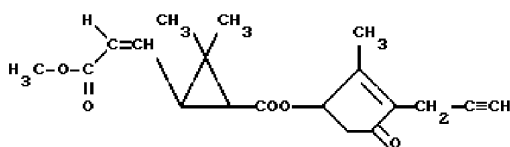
(2) Соединение 2

5-пропаргил-2-метил-3-фурилметил
2,2-диметил-3-(3-метокси-3-оксо-1-пропенил)циклопропанкарбоксилат



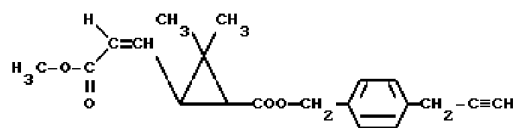
(3) Соединение 3

2-метил-3-пропаргил-4-оксо-2-циклопентен-1-ил
2,2-диметил-3-(3-метокси-3-оксо-1-пропенил)циклопропанкарбоксилат

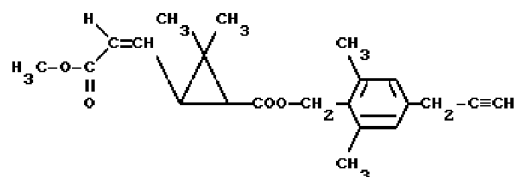


(4) Соединение 4

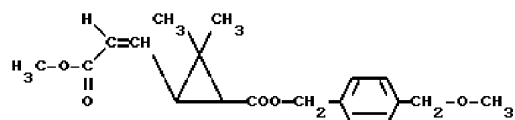
4-пропаргилбензил
2,2-диметил-3-(3-метокси-3-оксо-1-пропенил)циклопропанкарбоксилат



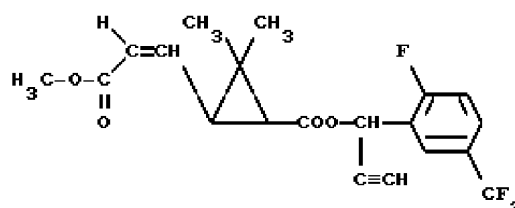
(5) Соединение 5
2,6-диметил-4-пропаргилбензил
2,2-диметил-3-(3-метокси-3-оксо-1-пропенил)циклопропанкарбоксилат



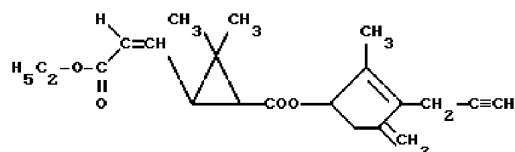
(6) Соединение 6
4-метоксиметилбензил
2,2-диметил-3-(3-метокси-3-оксо-1-пропенил)циклопропанкарбоксилат



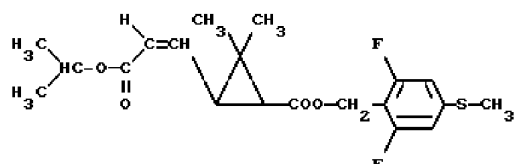
(7) Соединение 7
2-фтор-5-трифторметил-α-этинилбензил
2,2-диметил-3-(3-метокси-3-оксо-1-пропенил)циклопропанкарбоксилат



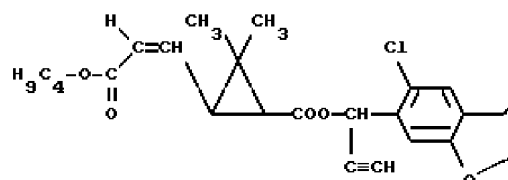
(8) Соединение 8
2-метил-3-пропаргил-4-метилен-2-циклопентен-1-ил
2,2-диметил-3-(3-этокс-3-оксо-1-пропенил)циклопропанкарбоксилат



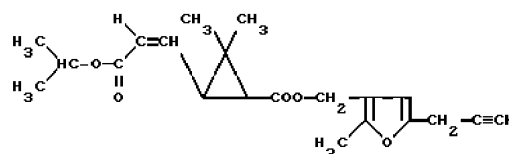
(9) Соединение 9
2,6-дифтор-4-метилтиобензил
2,2-диметил-3-(3-изопропокси-3-оксо-1-пропенил)циклопропанкарбоксилат



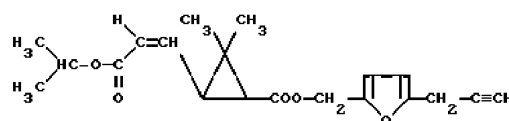
(10) Соединение 10
2-хлор-4,5-метилендиокси-α-этинилбензил
2,2-диметил-3-(3-н-бутокси-3-оксо-1-пропенил)циклопропанкарбоксилат



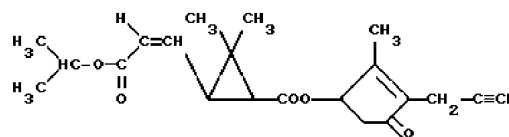
(11) Соединение 11
5-пропаргил-2-фурилметил
2,2-диметил-3-(3-изопропокси-3-оксо-1-пропенил)циклопропанкарбоксилат



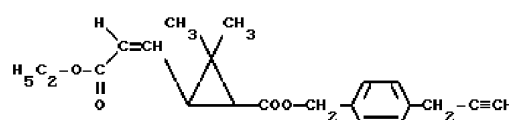
(12) Соединение 12
5-пропаргил-2-метил-3-фурилметил
2,2-диметил-3-(3-изопропокси-3-оксо-1-пропенил)циклопропанкарбоксилат



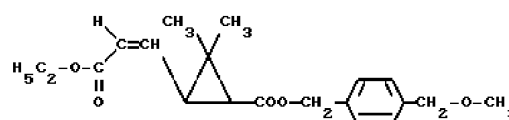
(13) Соединение 13
2-метил-3-пропаргил-4-оксо-2-циклопентен-1-ил
2,2-диметил-3-(3-изопропокси-3-оксо-1-пропенил)циклопропанкарбоксилат



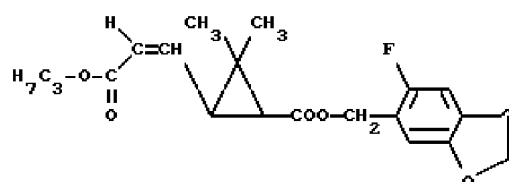
(14) Соединение 14
4-пропаргилбензил 2,2-диметил-3-(3-этокс-3-оксо-1-пропенил)циклопропанкарбоксилат



(15) Соединение 15
4-метоксиметилбензил
2,2-диметил-3-(3-этокс-3-оксо-1-пропенил)циклопропанкарбоксилат

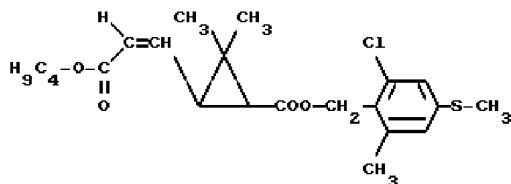


(16) Соединение 16
2-фтор-4,5-метилендиоксибензил
2,2-диметил-3-(3-н-пропокси-3-оксо-1-пропенил)циклопропанкарбоксилат



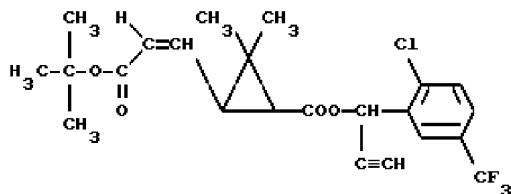
(17) Соединение 17
2-хлор-4-метилтиобензил
2,2-диметил-3-(3-н-бутокси-3-оксо-1-пропенил)

циклопропанкарбоксилат



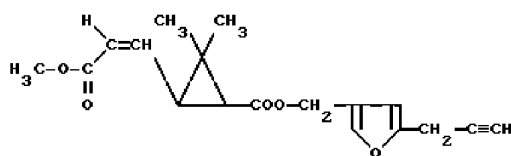
(18) Соединение 18

2-хлор-5-трифторметил-α-этинилбензил
2,2-диметил-3-3-
трет.-бутокс-3-оксо-1-пропенил)циклопропанкар
боксилат



(19) Соединение 19

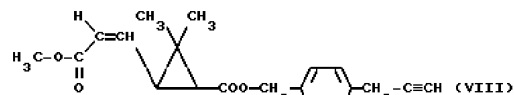
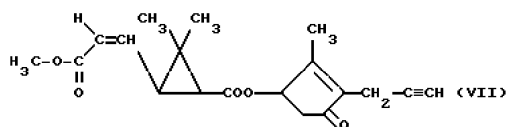
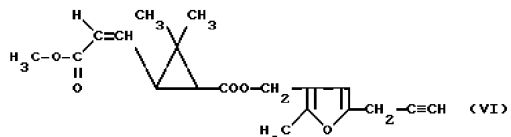
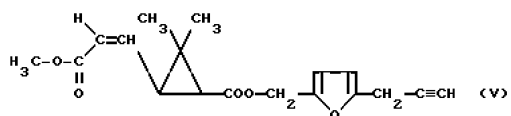
5-пропаргил-3-фурилметил 2,2-диметил-3-
(3-метокси-3-оксо-1-пропенил)циклопропанкар
боксилат



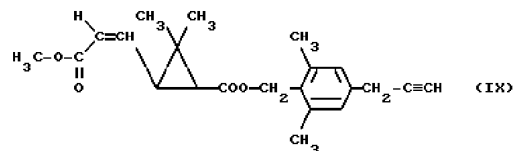
(20) Соединение 20

4-метилтио-α-этинилбензил
2,2-диметил-3-(3-изопропокси-3-оксо-1-пропен
ил) циклопропанкарбоксилат
В соответствии с пунктом 2 формулы
изобретения настоящее изобретение
относится к новым производным сложных
эфиров карбоновых кислот по пункту 1, в
которых фрагмент циклопропанкарбоновой
кислоты имеет 1R, цис-конфигурацию, а
пространственное расположение двойных
связей соответствует Z конфигурации.

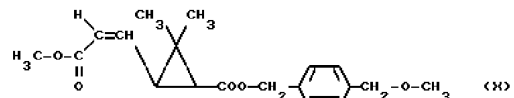
Каждый из пунктов 3-5 настоящего
изобретения относится к новым производным
сложного эфира карбоновой кислоты по
пунктам 1 или 2, которые представлены любой
из следующих формул V-XI:



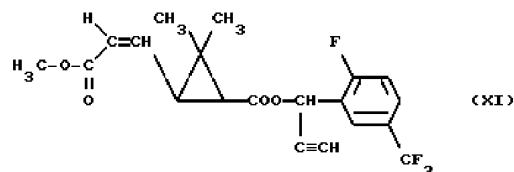
5



10



15



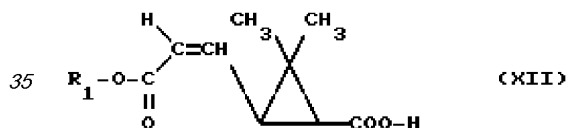
20

Согласно пункту 6 притязаний настоящее
изобретение относится к стадии
осуществления взаимодействия карбоновых
кислот общей формулы XII или их
реакционноспособных производных со
спиртами общей формулы XIII или их
реакционноспособными производными, в
результате чего получают новые производные
сложных эфиров карбоновых кислот
настоящего изобретения по пункту 1.

25

30

Общая формула XII имеет следующий вид:



35

где R₁ представляет алкильную группу с
разветвленной или неразветвленной
цепочкой, содержащей от 1 до 4 атомов
углерода.

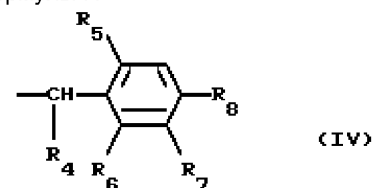
40

Общая формула XIII имеет следующий
вид:

45

HO-R₂ (XIII)
где R₂ представляет группу общей
формулы IV

50



55

где R₄ представляет атом водорода или
этильную группу;

R₅ и R₆ являются одинаковыми или
различными и выбраны из группы, состоящей
из атомов водорода или метильной группы;

R₇ представляет атом водорода;

60

R₈ выбран из группы, состоящей из групп
пропаргила, метоксиметила или метилтио.

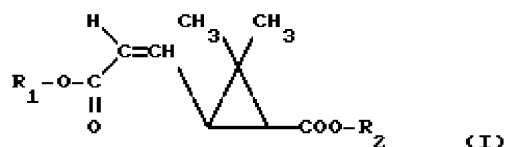
Реакционноспособные производные
карбоновых кислот включают, например,
галоидангидриды, ангидриды кислот, низшие
алкиловые эфиры карбоновых кислот, соли
щелочных металлов или их соли с
органическими третичными основаниями. С

-6-

другой стороны, реакционноспособные производные спиртов включают, например, хлориды, бромиды, пара-толуолсульфоновые сложные эфиры. Реакцию ведут в соответствующем растворителе в присутствии восстановителя или органического/неорганического основания или кислоты в качестве катализатора, если необходимо, и при необходимости при нагревании.

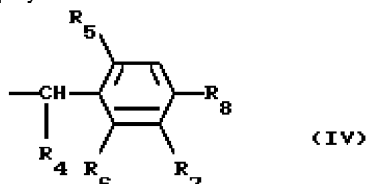
В соответствии с предпочтительным вариантом настоящего изобретения карбоновые кислоты и спирты сложно этерифицируются в присутствии дициклогексилкарбодиимида и 4-диметиламинопиридина.

Если получают сложные эфиры с предпочтительной пространственной структурой, обычно наиболее удобным способом является способ, в котором вначале синтезируют карбоновую кислоту или спирт с предпочтительной пространственной конфигурацией, а затем их этерифицируют; хотя существует и способ разделения полученных сложных эфиров с применением агента разделения на оптические изомеры. Согласно пункту 7 притязаний изобретение относится к инсектицидам и средствам защиты от насекомых, которые содержат новое производное сложного эфира карбоновой кислоты по пункту 1, представленное общей формулой I:



где R₁ представляет разветвленную или неразветвленную алкильную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода; и

R₂ представляет группу следующей общей формулы IV



где R₄ представляет атом водорода или этинильную группу;

R₅ и R₆ являются одинаковыми или различными и выбраны из группы, состоящей из атомов водорода или метильной группы;

R₇ представляет атом водорода

R₈ выбран из группы, состоящей из групп пропаргила, метоксиметила или метилтио.

Изобретение по пункту 8 относится к инсектицидам и средствам защиты от насекомых согласно пункту 7, которые содержат новое производное сложного эфира карбоновой кислоты, в котором фрагмент циклопропанкарбоновой кислоты имеет 1R, цис-конфигурацию, а пространственное расположение двойных связей соответствует Z конфигурации.

Каждый из пунктов 9-11 формулы изобретения относится к инсектицидам и средствам защиты от насекомых по пункту 7 или 8, которые содержат новое производное сложного эфира карбоновой кислоты, которое представлено одной формулой с V по XI.

В соответствии с пунктом 1 настоящего изобретения предложены новые полезные производные сложных эфиров карбоновых кислот, представленные общей формулой I. Соединения общей формулы I являются новыми соединениями, которые являются твердыми или жидкими при комнатной температуре и обычно легко растворяются в органических растворителях.

В соответствии с пунктом 2 формулы изобретения предложены соединения по пункту 1, в которых фрагмент циклопропан-карбоновой кислоты имеет 1R, цис-конфигурацию, а пространственное положение двойных связей соответствует Z конфигурации.

В соответствии с пунктами 3-5 формулы изобретения предложены особенно полезные из соединений по пунктам 1 или 2.

В соответствии с изобретением по п. 6 предложены способы эффективного получения новых и полезных производных сложных эфиров карбоновых кислот, представленных общей формулой I.

В соответствии с пунктом 7 формулы изобретения предложены полезные инсектициды и средства защиты от насекомых, которые содержат новые производные сложных эфиров карбоновых кислот, представленных общей формулой I.

Когда соединения настоящего изобретения используют на

практике, их можно использовать без смешивания с другими ингредиентами, однако, обычно их используют в смеси с носителем с тем, чтобы их было проще использовать в качестве инсектицидов и средств защиты от насекомых.

Инсектициды и средства защиты от насекомых для применения включают, например, эмульгируемые концентраты, масляные растворы, дусты, диспергируемые в воде порошки и аэрозоли. Их можно приготовить в соответствии с хорошо известными способами, согласно которым к вышеуказанным соединениям добавляют такие адъюванты, как эмульгаторы, диспергирующие агенты, растворители, стабилизаторы и т.д.; твердые носители, жидкие носители; пропелленты и т.д., в соответствии с потребностью.

Вышеуказанные соединения используют также с древесной мукой и другими подходящими материалами-основами, смешиваемыми для целей использования инсектицида или агента защиты от насекомых в качестве фумиганта, подобно спирали против комаров. Далее, когда вышеуказанные соединения растворяются в соответствующем органическом растворителе, который предназначен для абсорбирования тканей, или растворяются в соответствующем растворителе, чтобы абсорбировать тапномом, а затем испаряются при нагревании в соответствующем нагревательном устройстве, то есть когда их используют для отпугивания комаров электричеством, они обладают такой же эффективностью, что и в случае отпугивающего комаров фумиганта.

Инсектициды и средства защиты от насекомых эффективны против таких вредных, с точки зрения санитарии, насекомых, как мухи, комары, тараканы, домашние клещи и т.д.; таких насекомых, вредителей одежды, как *Tinea translucens*, *Dermestidae* и т.д.;

против таких вредителей зернохранилищ, как *Sitophilus zeamais* и т. д.; и более того, против насекомых-вредителей полужесткокрылых, как *Myzus persicae*, *Aphis gossypii*, *Nephotettix cincticeps*, *Delphacidae*, *Pentatomidae*, и т.д.; против чешуекрылых насекомых-вредителей, как *Pieris rapae crucivora*, *Plutella xylostella*, *Mamestra brassicae*, *Tortricidae*, *Carposinidae* и т.д.; против жесткокрылых насекомых-вредителей, как жуки-скарабей, *Chrysomelidae*, *Curculionidae* и т.д.; двукрылых насекомых-вредителей, как *Chironomidae*, *Agromyzidae* и т.д.; прямокрылых насекомых-вредителей, как *Oxya yezoensis*. Они также эффективны против таких насекомых-вредителей, которые устойчивы к фосфорорганическим инсектицидам и карбаматным пестицидам.

Кроме того, использование таких соединений-синергистов, как N-октилбициклопентендикарбоксиимид (торговая марка MGK-264), смесь N-октилбициклопентендикарбоксиимид и арилсульфоната (торговая марка MGK-5026), Synerpine 500, октахлордипропиловый эфир, пиперонилбутоксид и т.д., обеспечивает возможность значительного повышения эффективности инсектицидов и средств защиты от насекомых согласно изобретению. Кроме того, смеси других инсектицидных или защитных от насекомых ингредиентов, например, фосфорорганических инсектицидов, таких как фенитроцион, DDVP, диазинон, пропачфос, пиридафентин и т. д., карбаматных пестицидов, таких как NAC, MTMC, BPMC, метоксадиазон и т. д., пиретроидных инсектицидов, используемых в настоящее время, таких как пиретрин, аллетрин, фталтрин, фураметрин, фенотрин, перметрин, цифенотрин, этофенпрокс и т. д., кремнийорганических соединений, как силлафлуофен и т.д., бензоилмочевинных соединений, таких как флуфеноксурон, хлорфлуазурон, и т. д., соединений хлорникотинила, таких как имидаклоприд, ацетамиприд и др., соединений гидразина, как тебуфенозид и др., нерестиоксиновых инсектицидов, таких как картап, тиоциклам, и др., и других ингредиентов, таких как митициды, фунгициды, нематоциды, гербициды; регуляторов роста; удобрений и т.д., с инсектицидами и агентами защиты от насекомых настоящего изобретения обеспечивает возможность получения эффективных и многоцелевых композиций, позволяющих сэкономить трудозатраты и ожидать синергетического эффекта за счет этих соединений.

В соответствии с пунктом 8 формулы изобретения предложены более полезные инсектициды и средства защиты от насекомых, благодаря использованию в качестве активного ингредиента инсектицидов и средств защиты от насекомых новых производных сложных эфиров карбоновых кислот по пункту 7, в которых фрагмент циклопропанкарбоновой кислоты имеет 1R, цис- конфигурацию, а пространственное положение двойных связей соответствует Z конфигурации.

В соответствии с пунктами 9-11 формулы изобретения предложены еще более полезные инсектициды и средства защиты от насекомых, благодаря использованию

наиболее полезных соединений по пункту 7 или 8, в качестве активного ингредиента инсектицидов и средств защиты от насекомых.

Далее приводятся примеры способа получения новых производных сложных эфиров карбоновых кислот настоящего изобретения.

Примеры синтеза

Пример получения 1.

Синтез соединения 1. 2,7 г 5-пропаргил-2-фурилметилового спирта и 2,3 г триэтиламина растворяют в 40 мл дихлорметана и к раствору добавляют 4,8 г хлоридангидрида

2,2-диметил-3-(3-метокси-3-оксо-1-пропенил)циклопропанкарбоновой кислоты при охлаждении раствора льдом. Затем реакционный раствор подогревают до комнатной температуры и промывают 50 мл 2% водного раствора соляной кислоты после перемешивания при комнатной температуре в течение 3 часов и снова промывают 50 мл насыщенного рассола. После этого органический слой сушат над сульфатом магния, дихлорметан удаляют концентрированием в вакууме, а полученный маслянистый материал очищают на хроматографической колонке с силикагелем (элюент; этилацетат:н-гексан=1:40). В результате получают 6,1 г бесцветного 5-пропаргил-2-фурилметил 2,2-диметил-3-(3-метокси-3-оксо-1-пропенил) циклопропанкарбоксилата.

ИК 3300 cm^{-1} ($-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}$), 1730 cm^{-1} ($-\text{COO}-$)

Пример получения 2. Синтез соединения 3 (кислотный фрагмент имеет 1R, цис-конфигурацию, а пространственная структура соответствует Z конфигурации).

4,0 г 1R, цис-2,2-диметил-3-[1-(Δ)-3-метокси-3-оксопропенил]циклопропанкарбоновой кислоты и 3,0 г (S)-2-метил-3-пропаргил-4-оксо-2-циклопентен-1-ола растворяют в 50 мл дихлорметана и к полученному раствору добавляют при охлаждении льдом раствор 4,3 г дициклогексилкарбодиимида и 0,2 г 4-диметиламинопиридина, растворенного в 40 мл дихлорметана. После перемешивания в течение 12 часов при комнатной температуре раствор фильтруют, а фильтрат концентрируют с помощью вакуумной перегонки. Оставшийся материал очищают на хроматографической колонке с силикагелем (элюент; этилацетат:н-гексан = 1: 20). В результате получают 6,0 г бесцветного (S)-2-метил-3-пропаргил-4-оксо-2-циклопентен-1-ил и 1R-цис-2,2-диметил-3-[1-(Δ)-3-метокси-3-оксопропенил]циклопропанкарбоксилата. ИК 3300 cm^{-1} ($-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}$), 1730 cm^{-1} ($-\text{COO}-$).

Пример получения 3. Синтез соединения 6 4,1 г 2,2-диметил-3-(3-метокси-3-оксо-1-пропенил)циклопропанкарбоновой кислоты растворяют в 50 мл ацетона и к раствору добавляют 4,3 г 4-метоксиметилбензилбромид. Затем к раствору добавляют 2,4 г триэтиламина и реакцию продолжают при 60-80°C в течение 3 часов при перемешивании, после чего добавляют эфир. После того, как эфирный раствор полностью промывают разбавленной соляной кислотой, водным раствором бикарбоната натрия и рассолом, его сушат

мирабилитом. Эфир отгоняют при пониженном давлении и получают 6,3 г 4-метоксиметилбензил 2,2-диметил-3-(3-метокси-3-оксо-1-пропенил) циклопропанкарбоксилата. ИК 1740 см⁻¹(-COO-).

Для выяснения того, насколько хороши инсектициды и средства защиты от насекомых, содержащие новые производные сложных эфиров карбоновых кислот в соответствии с настоящим изобретением, осуществляют ряд вариантов настоящего изобретения и результаты испытаний на эффективность соединений настоящего изобретения поясняются ниже.

Пример 1

Желтый керосин добавляют к 0,2 частям соединения (1) настоящего изобретения до достижения 100 частей и получают 0,2% масляный раствор.

Пример 2

Желтый керосин добавляют к 0,2 частям соединения (2) настоящего изобретения и к 0,8 частям пиперонилбутоксиды до достижения 100 частей и получают масляный раствор.

Пример 3

10 частей сорпола SM-200 (торговая марка Toho Chemical Industry Co., Ltd.) и 70 частей ксилола добавляют к 20 частям соединения (3) настоящего изобретения и при перемешивании получают раствор. Затем получают 20% эмульгируемый концентрат.

Пример 4

0,4 части соединения (4) настоящего изобретения и 1,5 части октахлордипропилового эфира растворяют в 28 частях очищенного керосина и раствор помещают в аэрозольный контейнер. Затем контейнер снабжают клапаном и через клапан под давлением вводят 70 частей пропелланта. Таким образом получают аэрозоль.

Пример 5

0,5 части соединения (5) настоящего изобретения и 0,5 г ВНТ равномерно смешивают с 99,0 г материала-основы для спирали против комаров, такого как пиретрум, древесная мука, крахмал и т.д., и спираль против комаров изготавливают хорошо известным способом.

Пример 6

0,3 части соединения (8) настоящего изобретения и 99,7 части глины тщательно измельчают и смешивают и получают 0,3% дуст.

Пример 7

40 частей соединения (10) настоящего изобретения, 35 частей диатомовой земли, 20 частей глины, 3 части лаурилсульфоната и 2 части карбоксиметилцеллюлозы измельчают и смешивают, получая диспергируемый в воде порошок.

Пример 8 испытания на эффективность

Для определения относительной эффективности концентрации испытываемых веществ определяют процент обездвиженных домашних мух при обработке их: 0,2% раствором в желтом керосине соединения настоящего изобретения (А), 0,2% синепирином 500, 0,8% раствором в желтом керосине соединения настоящего изобретения (В), и 0,2% раствором в желтом керосине каждого из фталтрина и фенотрина, после чего через 24 часа определяют смертность для каждого из химических веществ. Полученные результаты

приведены в таблице 1.

Числа в скобках указывают смертность спустя 24 часа.

Из приведенных результатов испытаний видно, что соединения настоящего изобретения дают эффект нокдауна (свойство быстрой смерти), превышающий фталтрин, который, как известно, является обездвиживающим агентом, а летальный эффект сравним или превышает эффект фенотрина, который, как известно, является умерщвляющим агентом, и поэтому соединения настоящего изобретения чрезвычайно полезны в качестве активных ингредиентов инсектицидов и средств защиты от насекомых.

Было также доказано, что сочетание с синепирином 500, который является традиционным синергистом пиретроидов, повышает инсектицидное действие и эффект защиты от насекомых соединений настоящего изобретения.

Пример 2 испытания на эффективность

Примерно 50 взрослых особей *Culex Pipiens pallens* помещают в стеклянную камеру (70 см³), после чего в камеру помещают маленький электрический фен (с лопастями 13 см в диаметре) и включают его. После того, как 0,1 г комариной спирали, содержащей соединения (1), (5), (8), (10), (13) и (17), полученные по способу примера 5, поджигают и помещают в камеру, 80% или более *Culex Pipiens pallens* падают в течение 30 минут, а спустя сутки, 80% или более упавших *Culex Pipiens pallens* оказываются мертвыми.

Аналогично, по 40 мг каждого из соединений (2), (4), (7), (14) и (19) настоящего изобретения (этими соединениями были пропитаны маты размером 2,2 x 3,5 см) испаряют, нагревая на электрическом устройстве для репеллента комаров с температурой пластины около 170°C. В результате наблюдается высокий эффект защиты от комаров, такой же, как и в случае комариных спиралей.

Пример 3 испытания на эффективность

Дуст, содержащий каждое из соединений (3), (5), (8), (9), (12) и (16) настоящего изобретения, полученный по способу примера 6, равномерно наносят на дно чашки Петри диаметром 14 см в дозе 2 г/м² и на поверхности стенок чашек Петри наносят масло, оставляя чистым участок в 1 см от дна чашки. Затем 10 взрослых особей пруссаков в группе помещают свободно в чашку Петри так, чтобы они могли соприкасаться с дустом в течение 30 минут, после чего их помещают в другой контейнер. Спустя 3 дня оказывается, что 80% или более из тараканов погибают от любого из дустов.

Пример 4 испытания на эффективность

Каждый из растворов эмульгируемых концентратов, содержащих соединения (2), (6), (9), (10), (15) и (18) настоящего изобретения, полученные по способу примера 3, разбавляют водой в 1000 раз и наносят в дозе 100 л/ТЭН (около 10,1 л/а) на поле дайкона в стадии 5 - 6 листьев, зараженное *Muzus persicae*. По результатам наблюдения степени выживания паразитов спустя 2 дня было найдено, что их количество на каждом из полей уменьшилось более, чем в 10 раз по сравнению с их количеством до нанесения раствора.

Пример 5 испытания на эффективность

8,0 г азодикарбонамида, который представляет собой органический дутьевой агент, и 1,0 г такого адьюванта, как спекающая добавка, и т.д., добавляют к 1,0 г каждого из соединений (1), (3), (9), (11) и (16), после чего их тщательно смешивают и помещают в алюминиевые контейнеры. После того, как контейнер с этим фумигантом (который имеет вид гранулированного дуста) нагревают до примерно 250°C за счет нагревателя в помещении площадью в 6 татами-матов, ингредиент диффундирует по всей комнате через отверстия, сделанные в контейнере таким образом, чтобы дым мог проходить через них. Фумигант оказался эффективным не только в борьбе с тараканами, мухами и клопами, но также и клещами домашней пыли, такими, как *Dermatophagoides farinae* и *Tyrophagus putrescentiae*.

Эффективность настоящего изобретения

Новые производные сложных эфиров карбоновых кислот по пункту 1, представленные формулой (I), являются полезными соединениями; особенно соединения по пункту 2, у которых фрагмент циклопропанкарбоновой кислоты имеет 1R, цис-конфигурацию, а пространственное положение двойных связей соответствует Z конфигурации, а выбранные конкретные соединения по пунктам 3 - 5 имеют обширное практическое применение.

В соответствии со способом по пункту 6 получают новые и полезные производные сложных эфиров карбоновых кислот, представленные вышеуказанной общей формулой I.

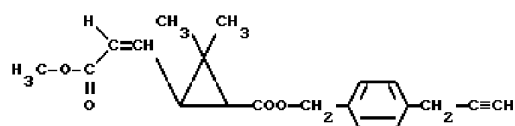
Инсектициды и средства защиты от насекомых, содержащие новые производные сложных эфиров карбоновых кислот по пункту 11, которые представлены вышеуказанной формулой (I), обладают как свойством быстрого действия, так и летальным эффектом, при низкой их токсичности для теплокровных животных; поэтому они гораздо более полезны чем те, которые содержат применяемые в настоящее время пиретроиды. Особенно широкое практическое применение имеют инсектициды и средства защиты от насекомых по пункту 8, которые содержат соединения, в которых фрагмент циклопропанкарбоновой кислоты имеет 1R, цис-конфигурацию, а пространственное расположение двойных связей соответствует Z конфигурации, а также средства защиты от насекомых по пунктам 9-11, содержащие выбранные соединения.

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

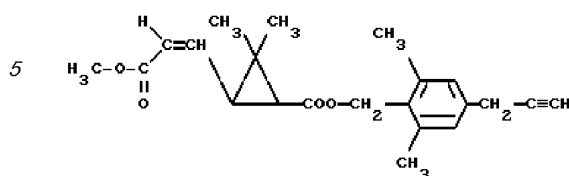
ИСПЫТАНИЕ 1

В соответствии с примером 4 заявки 0,2 г соединения (4), соединения (5) или соединения (6) по настоящему изобретению, описанных ниже, растворяли в 40 мл очищенного керосина и заполняли раствором аэрозольный контейнер. Затем к контейнеру присоединяли клапан и через него под давлением вводили 60 мл пропеллента (сжиженный нефтяной газ). Таким образом получали аэрозоль.

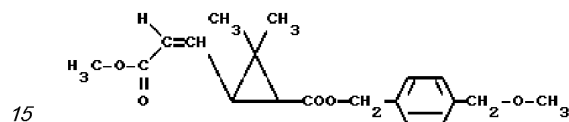
Соединение (4) по настоящему изобретению



Соединение (5) по настоящему изобретению



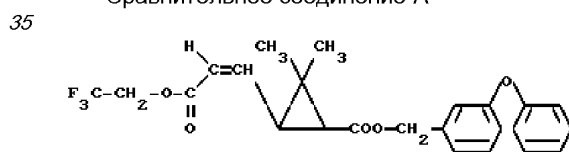
Соединение (6) по настоящему изобретению



30 женских взрослых особей домашней мухи свободно помещали в стеклянную камеру объемом 60 см³ (0,216 м³), после чего в течение 1 секунды в камеру распыляли аэрозоль. Подсчитывали число обездвиженных мух и спустя 10 минут мух переносили в полиэтиленовый контейнер. В качестве питания мухам давали 3% водный раствор сахара. Спустя 24 часа подсчитывали число погибших мух. Результаты приведены ниже в таблице 2. В таблице 2 эффект обездвиживания означает сравнительную эффективность испытуемого соединения по сравнению с принятой за 1,00 активностью фталтрина, обычно применяемого в качестве обездвиживающего агента, а летальный эффект означает коэффициент смертности мух спустя 24 часа.

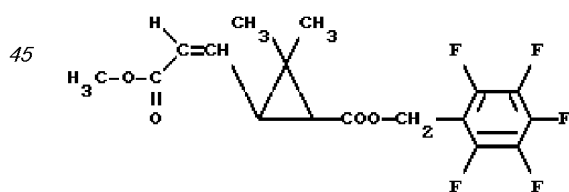
В качестве сравнительных соединений использовали следующие соединения:

Сравнительное соединение A



(Оптическая конфигурация кислотного фрагмента: 1R-цис-Z)

Сравнительное соединение B



(Оптическая конфигурация кислотного фрагмента: 1R-цис-Z)

2. РЕЗУЛЬТАТЫ приведены в табл. 2.

3. ОБСУЖДЕНИЕ

В ранее известных аэрозолях совместно использовали фталтрин, известный как обездвиживающий агент, и убивающие агенты, такие как фенотрин или ресметрин. Результаты испытаний доказывают, что соединения по настоящему изобретению безотносительно к оптической конфигурации их кислотного фрагмента имеют обездвиживающий эффект, превосходящий сравнительные соединения с оптической конфигурацией, которая дает сравнительно высокую активность, и летальный эффект, значительно превосходящий фталтрин или сравнительные соединения. Таким образом,

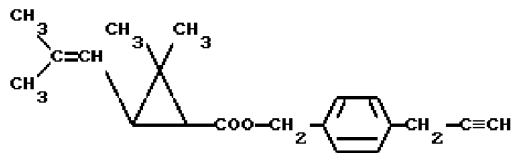
все настоящие соединения обладают и эффектом обездвиживающего агента, и эффектом убивающего агента, даже если их применять без добавок, и потому они крайне полезны в качестве активного ингредиента инсектицидов.

ИСПЫТАНИЕ 2

Методика испытания и используемые в тесте соединения по изобретению полностью повторяют данные Испытания 1.

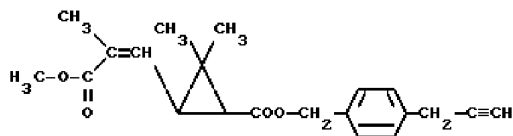
В качестве сравнительных соединений использовались следующие соединения:

СРАВНИТЕЛЬНОЕ СОЕДИНЕНИЕ А



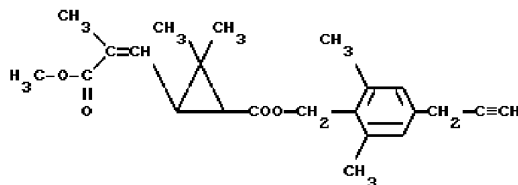
(Оптическая конфигурация кислотного фрагмента: 1R-цис, транс)

СРАВНИТЕЛЬНОЕ СОЕДИНЕНИЕ В



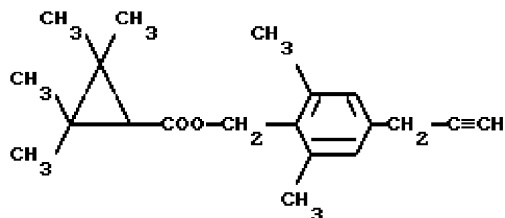
(Оптическая конфигурация кислотного фрагмента: 1R-транс-E)

СРАВНИТЕЛЬНОЕ СОЕДИНЕНИЕ С

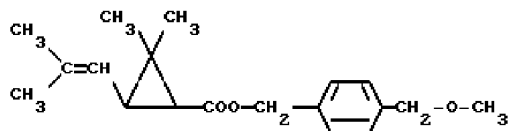


(Оптическая конфигурация кислотного фрагмента: 1R-транс-E)

СРАВНИТЕЛЬНОЕ СОЕДИНЕНИЕ D

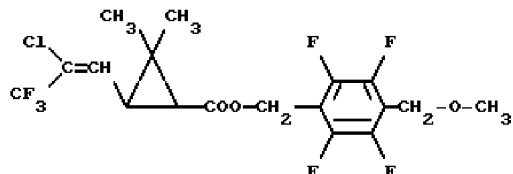


СРАВНИТЕЛЬНОЕ СОЕДИНЕНИЕ E



(Оптическая конфигурация кислотного фрагмента: 1R-цис, транс)

СРАВНИТЕЛЬНОЕ СОЕДИНЕНИЕ F



(Оптическая конфигурация кислотного фрагмента: 1RS-цис-Z)

6. РЕЗУЛЬТАТЫ приведены в табл. 3.

7. ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты испытаний доказывают, что соединения по настоящему изобретению безотносительно к оптической конфигурации их кислотного фрагмента имеют обездвиживающий эффект, превосходящий сравнительные соединения с оптической конфигурацией, которая дает сравнительно высокую активность, и летальный эффект, значительно превосходящий фталтрин или сравнительные соединения. Таким образом, все настоящие соединения обладают и эффектом обездвиживающего агента, и эффектом убивающего агента, превосходящим ранее известные, даже если их применять без добавок, и потому они крайне полезны в качестве активного ингредиента инсектицидов.

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ В ИК-СПЕКТРАХ ДЛЯ СОЕДИНЕНИЙ ПО ИЗОБРЕТЕНИЮ

Соединение (2) ИК 3300 cm^{-1} ($-\text{CH}=\text{CH}$), 1640 cm^{-1}



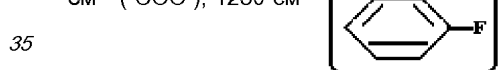
Соединение (4) 3250 cm^{-1} , 2100 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{CH}$)

Соединение (5) 3250 cm^{-1} , 2100 cm^{-1} ($-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}$)

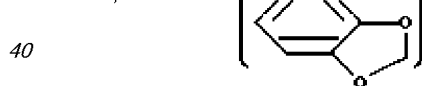
Соединение (7) 3250 cm^{-1} , 2150 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{CH}$)

Соединение (8) 3300 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{CH}$), 1720 cm^{-1} ($-\text{COO}-$),

Соединение (9) 2950 cm^{-1} , ($-\text{S}-\text{CH}_3$), 1730 cm^{-1} ($-\text{COO}-$), 1250 cm^{-1}



Соединение (10) 3250 cm^{-1} , ($-\text{C}=\text{CH}$), 1270 cm^{-1} , 1050 cm^{-1}



Соединение (11) 3200 cm^{-1} , ($-\text{C}=\text{CH}$)

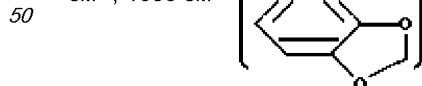
Соединение (12) 3300 cm^{-1} , ($-\text{C}=\text{CH}$)

Соединение (13) 3300 cm^{-1} , ($-\text{C}=\text{CH}$), 1720 cm^{-1} ($-\text{COO}-$),

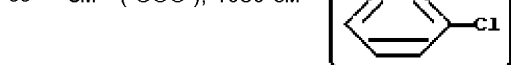
Соединение (14) 3300 cm^{-1} , ($-\text{C}=\text{CH}$)

Соединение (15) 1100 cm^{-1} , ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$)

Соединение (16) 3250 cm^{-1} , ($-\text{C}=\text{CH}$), 1250 cm^{-1} , 1050 cm^{-1}



Соединение (17) 2950 cm^{-1} , ($-\text{S}-\text{CH}_3$), 1740 cm^{-1} ($-\text{COO}-$), 1050 cm^{-1}



Соединение (18) 3250 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{CH}$), 1010 cm^{-1}

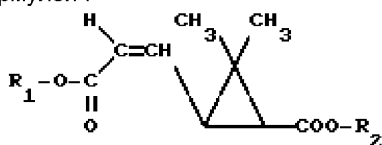


Соединение (19) 3310 cm^{-1} ($-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}$), 3150 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{CH}$)

Соединение (20) 3200 см^{-1} ($-\text{C}\equiv\text{CH}$), 2950 см^{-1} ($-\text{S}-\text{CH}_3$)

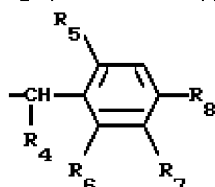
Формула изобретения:

1. Производные сложных эфиров карбоновых кислот, представленные общей формулой I



в которой R_1 представляет собой алкильную группу с разветвленной или неразветвленной цепью, имеющей от 1 до 4 атомов углерода;

R_2 представляет группу общей формулы IV



где R_4 представляет атом водорода или этинильную группу;

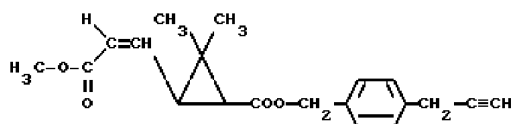
R_5 и R_6 являются одинаковыми или различными и выбраны из группы, состоящей из атома водорода или метильной группы;

R_7 представляет атом водорода;

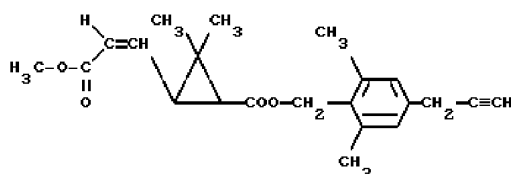
R_8 выбран из группы, состоящей из групп пропаргила, метоксиметила или метилтио.

2. Производные сложных эфиров карбоновых кислот по п.1, в которых фрагмент циклопропанкарбоновой кислоты имеет 1R-цис-конфигурацию, а пространственное положение двойной связи соответствует Z-конфигурации.

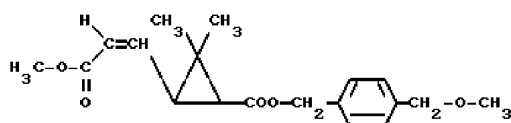
3. Производное сложного эфира карбоновой кислоты по п.1 или 2, имеющее формулу VIII



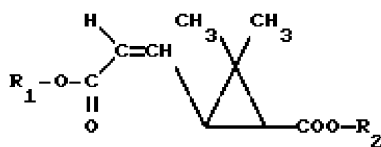
4. Производное сложного эфира карбоновой кислоты по п.1 или 2, имеющее формулу IX



5. Производное сложного эфира карбоновой кислоты по п.1 или 2, имеющее формулу X

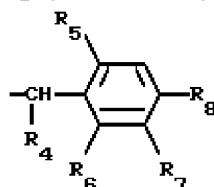


6. Способ получения производных сложных эфиров карбоновых кислот, представленных общей формулой I



где R_1 представляет собой алкильную группу с разветвленной или неразветвленной цепью, имеющей от 1 до 4 атомов углерода;

R_2 представляет группу общей формулы IV

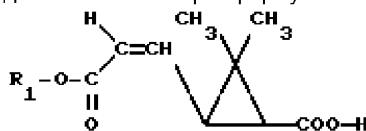


где R_4 представляет атом водорода или этинильную группу;

R_5 и R_6 являются одинаковыми или различными и выбраны из группы, состоящей из атома водорода или метильной группы;

R_7 представляет атом водорода;

R_8 выбран из группы, состоящей из групп пропаргила, метоксиметила или метилтио, в котором карбоновые кислоты или их реакционноспособные производные, представленные общей формулой XII

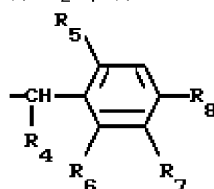


где R_1 представляет собой алкильную группу с разветвленной или неразветвленной цепью, имеющей от 1 до 4 атомов углерода;

и спирты или их реакционноспособные производные, представленные общей формулой XIII

$\text{HO}-R_2$,

где R_2 представлено общей формулой IV



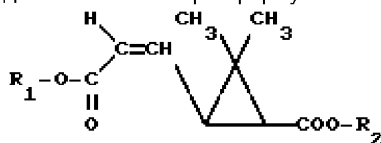
в которой R_4 представляет атом водорода или этинильную группу;

R_5 и R_6 являются одинаковыми или различными и выбраны из группы, состоящей из атома водорода или метильной группы;

R_7 представляет атом водорода;

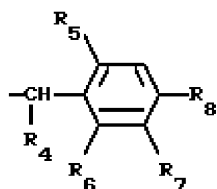
R_8 выбран из группы, состоящей из групп пропаргила, метоксиметила или метилтио, подвергают взаимодействию друг с другом.

7. Инсектициды, которые содержат в качестве активного агента производные сложных эфиров карбоновых кислот, представленные общей формулой I



в которой R_1 представляет собой алкильную группу с разветвленной или неразветвленной цепью, имеющей от 1 до 4 атомов углерода;

R_2 представляет группу общей формулы IV



где R₄ представляет атом водорода или этильную группу;

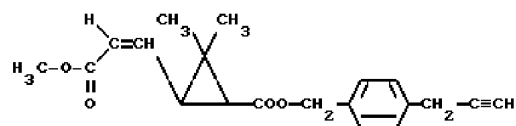
R₅ и R₆ являются одинаковыми или различными и выбраны из группы, состоящей из атома водорода или метильной группы;

R₇ представляет атом водорода;

R₈ выбран из группы, состоящей из групп пропаргила, метоксиметила или метилтио.

8. Инсектициды по п.7, которые содержат соединение, в котором фрагмент циклопропанкарбоновой кислоты имеет 1R, цис-конфигурацию, а пространственное положение двойной связи соответствует Z-конфигурации.

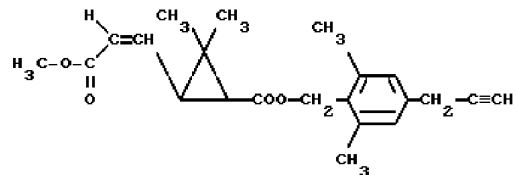
9. Инсектициды по п.7 или 8, которые содержат соединение, представленное формулой VIII



5

10. Инсектициды по п. 7 или 8, которые содержат соединение, представленное формулой IX

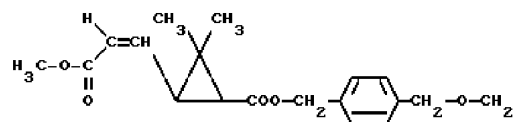
10



15

11. Инсектициды по п. 7 или 8, которые содержат соединение, представленное формулой X

20



25

30

35

40

45

50

55

60

Таблица 1

	Испытываемые соединения	А	В
Соединения настоящего изобретения	Соединение 1	2,46 (100)	4,13 (100)
	Соединение 2	2,29 (100)	3,90 (100)
	Соединение 3	2,15 (100)	3,89 (100)
	Соединение 4	2,20 (100)	4,05 (100)
	Соединение 5	2,02 (100)	3,87 (100)
	Соединение 6	2,14 (100)	3,92 (100)
	Соединение 7	2,08 (100)	3,78 (100)
	Соединение 8	1,93 (100)	3,61 (100)
	Соединение 9	2,06 (100)	3,83 (100)
	Соединение 10	1,91 (100)	3,44 (100)
	Соединение 11	2,40 (100)	4,06 (100)
	Соединение 12	2,25 (100)	3,85 (100)
	Соединение 13	2,12 (100)	3,82 (100)
	Соединение 14	2,17 (100)	3,96 (100)
	Соединение 15	1,94 (100)	3,50 (100)
	Соединение 16	1,96 (100)	3,53 (100)
	Соединение 17	2,01 (100)	3,74 (100)
	Соединение 18	2,19 (100)	3,88 (100)
	Соединение 19	2,41 (100)	4,06 (100)
Сравнительные примеры	Фталтрин	1,00 (34)	-
	Фенотрин	0,43 (98)	-

Таблица 2

Испытуемое со- единение	Оптическая конфигурация	Эффект обез- движивания	Летальный эф- фект (%)
Настоящее изо- бретение			
Соединение 4	1R-цис-EZ	3,27	100
	1R-цис-Z	4,01	100
	1RS-транс-EZ	2,35	100
Соединение 5	1R-цис-EZ	3,54	100
	1R-цис-Z	4,18	100
	1R-цис, транс- EZ	2,70	100
Соединение 6	1R-цис-EZ	3,36	100
	1RS-транс-E	2,03	100

Сравнительные примеры			
Фталтрин	1R-цис, транс	1,00	30
Сравнительное соединение А	1R-цис-Z	1,59	90
Сравнительное соединение В	1R-цис-Z	1,46	85

Таблица 3

Испытуемое со- единение	Оптическая конфигурация	Эффект обез- движивания	Летальный эф- фект (%)
Настоящее изо- бретение			
Соединение 4	1R-цис-EZ	3,27	100
	1R-цис-Z	4,01	100
	1RS-транс-EZ	2,35	100
Соединение 5	1R-цис-EZ	3,54	100
	1R-цис-Z	4,18	100
	1R-цис, транс- EZ	2,70	100
Соединение 6	1R-цис-EZ	3,36	100
	1RS-транс-E	2,03	100
Сравнительные примеры			
Фталтрин	1R-цис, транс	1,00	30
Сравнительное соединение А	1R-цис-транс	1,78	95
Сравнительное соединение В	1R-транс-E	1,53	85
Сравнительное соединение С	1R-транс-E	1,80	90
Сравнительное соединение D	-	1,69	90

Сравнительное соединение E	1R-цис, транс	1, 26	95
Сравнительное соединение F	1RS-цис-Z	1, 61	90

RU 2 1 6 8 4 9 2 C 2

RU 2 1 6 8 4 9 2 C 2