

(19) DANMARK



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(12) PATENTSKRIFT

(11) 166875 B1

(21) Patentansøgning nr.: 0846/88

(51) Int.Cl.5

C 07 C 69/743

(22) Indleveringsdag: 18 feb 1988

A 01 N 53/00

(41) Alm. tilgængelig: 20 aug 1988

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 26 jul 1993

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 19 feb 1987 DE 3705224

(73) Patenthaver: *Bayer Aktiengesellschaft; D-W-5090 Leverkusen, DE

(72) Opfinder: Klaus *Naumann; DE, Wolfgang *Behrenz; DE

(74) Fuldmægtig: Budde, Schou & Co. A/S

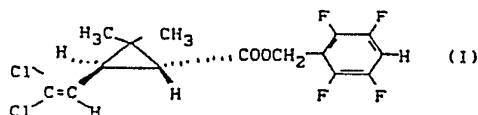
(54) (+)1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropanecarboxylsyre-2,3,5,6-tetrafluorbenzylester, fremgangsmåder til dens fremstilling samt dens anvendelse

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

846-88

Den hidtil ukendte (+)1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropanecarboxylsyre-2,3,5,6-tetrafluorbenzylester med formlen



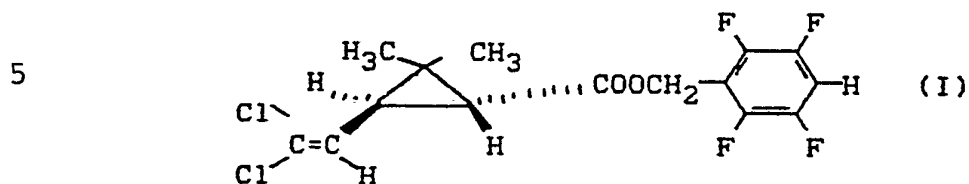
kan fremstilles ved forskellige fremgangsmåder.

Forbindelsen med formlen I har en fremragende insecticid virkning ved en udpræget lav toksicitet.

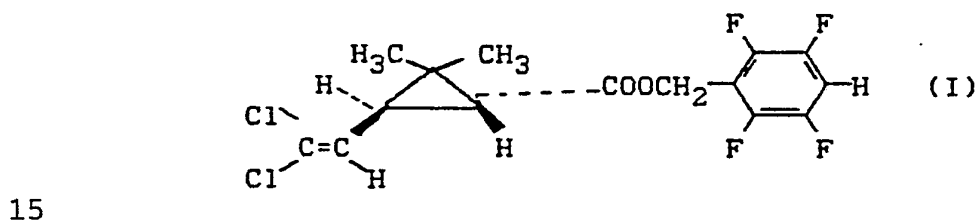
Opfindelsen angår (+)1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropancarboxylsyre-2,3,5,6-tetrafluorbenzylester, fremgangsmåder til dens fremstilling samt dens anvendelse som insecticid.

- 5 Det er allerede kendt, at estere af 2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropancarboxylsyre med polyfluorede benzylalkoholer udviser insecticide egenskaber, jfr. tysk patentskrift nr. 2.658.074 og britisk patentskrift nr. 1.567.820. Pentafluorbenzylesteren udviser derved en frem-
- 10 ragende virkning, da allerede en femtendedel af den udrydder fluer på samme tid som en blanding af lige dele af 2,3,5,6-tetrafluorbenzyl- og 3,5,6-trifluorbenzylesterne. Tetrafluorbenzylesteren alene udviser ligeledes en god insecticid virkning.
- 15 Det er endvidere kendt, at (-)1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropancarboxylsyrepentafluorbenzylester er egnet til bekæmpelse af husholdnings-, hygiejne- og forrådsskadelige organismer, jfr. Behrenz, Naumann 1982. Fra den samme publikation er det imidlertid også kendt, at
- 20 denne aktive forbindelse er i besiddelse af en relativt høj pattedyrstoksicitet (LD₅₀ oralt i mg/kg rotte: 90-105). En endnu højere toksicitet har også cis/trans-blandingen af den tilsvarende 2,3,5,6-tetrafluorbenzylester (LD₅₀ oralt i mg/kg hanlige rotter: 10-25). Anvendelsen af sådanne toksiske
- 25 aktive forbindelser i husholdnings-, hygiejne- og forrådsbeskyttelsesmidler behøver dog ikke at være prohibitiv, når de kan anvendes i tilsvarende ringe doseringer. Det er dog forskningens opgave at søge efter stadig mindre giftige stoffer, der har et stadig større spænd mellem på den ene
- 30 side effektiv dosis over for den skadelige organisme og på den anden side toksisk virkning over for mennesker og dyr, dvs. er i besiddelse af et meget gunstigt terapeutisk indeks, fordi sikkerheden i anvendelsen af sådanne forbindelser herved forhøjes.

Forbindelsen ifølge opfindelsen, (+)1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropancarboxylsyre-2,3,5,6-tetrafluorbenzylester er ejendommelig ved formlen I

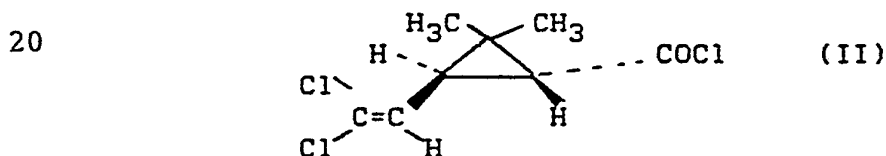


(+)1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropancarboxylsyre-2,3,5,6-tetrafluorbenzylester med form-
10 len I

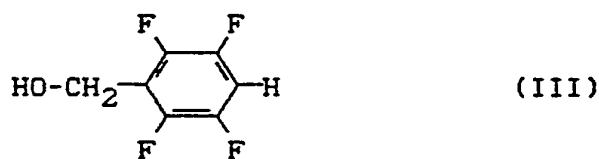


fås ved, at

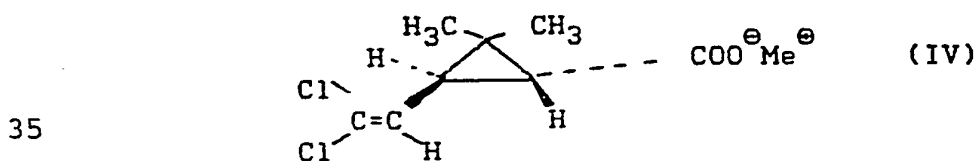
a) enten (+)1R-trans-permethrinsyrechlorid med form-
len II



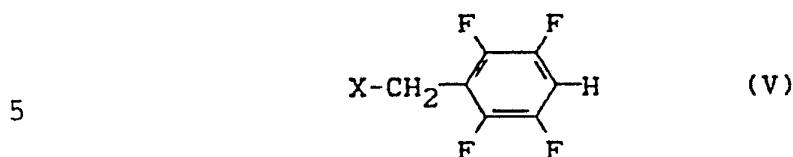
25 omsættes med 2,3,5,6-tetrafluorbenzylalkohol med formlen III



30 ved temperaturer mellem 20 og 100°C, eller
b) et salt af (+)1R-trans-permethrinsyre med form-
len IV



hvor Me^+ betyder en monovalent kation, omsættes med en forbindelse med formlen V



hvor

X betyder anionisk fraspaltelig gruppe.

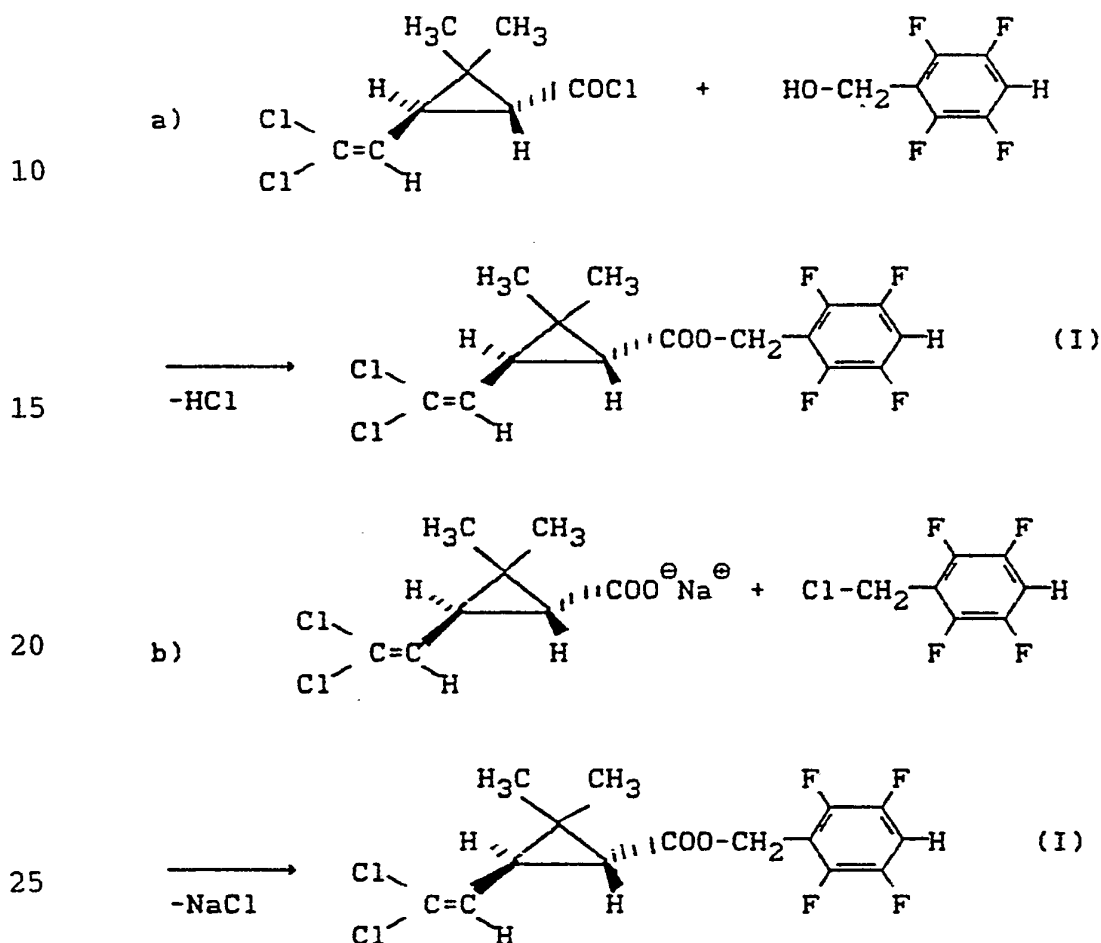
Den hidtil ukendte (+)1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-2-carboxylsyre-2,3,5,6-tetrafluorbenzylester udviser et på overraskende måde fordelagtigt terapeutisk indeks, da den ved stærk virkning er i besiddelse af en ekstremt lav pattedyrstoksicitet (LD_{50} oralt i mg/kg for hanlige rotter: >5.000!).

15 Dens pattedyrstoksicitet er altså mere end 250 gange lavere end cis/trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-2-carboxylsyre-tetrafluorbenzylesterens og 50 gange lavere end (-)1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-2-carboxylsyrepentafluorbenzylesterens. Dette ville
20 i sig selv ikke være så overraskende, hvis den hidtil ukendte forbindelse ifølge opfindelsen i samme grad også tabte i virkning mod skadelige organismer. Dette er dog ikke tilfældet. Tværtimod har den mere toksiske cis/trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-2-carboxylsyre-tetrafluorbenzylester en ringere biologisk virkning end den mindre toksiske (+)1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-2-carboxylsyre-2,3,5,6-tetrafluorbenzylester ifølge opfindelsen. I sammenligning med (-)1R-trans-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-2-carboxylsyre-pentafluorbenzylester har
25 (+)1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-2-carboxylsyretetrafluorbenzylester med formlen I i samme eller kun lidt højere dosering sammenlignelig insecticid virkning.

Tilvejebringelsen af den hidtil ukendte (+)1R-trans-
35 -2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-2-carboxylsyre-

-2,3,5,6-tetrafluorbenzylester udgør således en stor berigelse af teknikens standpunkt.

Fremstillingen af (+)1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropanecarboxylsyre-2,3,5,6-tetrafluorbenzylester kan gengives ved følgende reaktionsskema:



Ved fremgangsmådevariant a) omsættes det fra Pesticide Science 1974, side 796 kendte (+)1R-trans-permethrinsyre-chlorid med den fra J. Chem. Soc. C., 1968, side 1575 kendte 2,3,5,6-tetrafluorbenzylalkohol ved temperaturer mellem 20 og 100°C i nærværelse eller i fravær af opløsningsmidler og eventuelt i nærværelse af syrebindemidler.

Herved omsættes reaktionsdeltagerne ved temperaturer mellem 30 og 80°C, fortrinsvis i fravær af opløsningsmidler

og syrebindemidler, idet de dannede letflygtige komponenter (fortrinsvis hydrogenchloridgas) får lov til at undvige, hvorefter reaktionsproduktet oparbejdes, fortrinsvis destillativt. Udgangskomponenterne til fremgangsmådevariant a) anvendes fortrinsvis i ækvimolære mængder.

Ved fremgangsmådevariant b) omsættes saltene (især alkalimetalsaltene) af (+)1R-trans-permethrinsyre med fortrinsvis 2,3,5,6-tetrafluorbenzylchlorid, -bromid eller -tosylat som en omesterificeringsreaktion, analogt med fremgangsmåden fra Synthesis 1985, 805, ligeledes fortrinsvis i ækvimolære mængder i nærværelse eller i fravær af en alkylringskatalysator.

I udgangsforbindelserne med formlen IV betyder Me^+ fortrinsvis en monovalent metalkation og især en alkalimetalkation, f.eks. Na^+ .

I udgangsforbindelserne med formlen V betyder X fortrinsvis halogen, især chlor eller brom eller en tosylatgruppe (afledt af p-toluensulfonsyre).

Omsætningen ifølge fremgangsmådevariant b) udføres fortrinsvis i et opløsningsmiddel, især i et ved reaktionen indifferant, polært organisk opløsningsmiddel. Som eksempler skal nævnes acetonitril, acetone og dimethylformamid.

Oparbejdningen af den dannede forbindelse med formlen I sker også her fortrinsvis destillativt.

Begge varianter a) og b) udføres fortrinsvis ved normalt tryk.

Forbindelserne ifølge opfindelsen udmærker sig ved bekæmpelse af skadedyr, især insekter, der forekommer i husholdningen eller på hygiejne- og lagerområdet. De er aktive mod normalt følsomme og resistente arter og mod alle eller enkelte udviklingsstadier. Til de ovennævnte skadelige organismer hører:

Af ordenen Thysanura f.eks. *Lepisma saccharina*;
af ordenen Orthoptera f.eks. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blatella germanica* og *Acheta domesticus*;

- af ordenen Dermaptera f.eks. Forficula auricularia,
af ordenen Isoptera f.eks. Reticulitermes spp.;
af ordenen Anoplura f.eks. Pediculus humanus corporis;
af ordenen Heteroptera f.eks. Cimex lectularius, Rhodnius
5 prolixus og Triatoma infestans;
af ordenen Lepidoptera f.eks. Ephestia kuehniella og Galleria
mellonella;
af ordenen Coleoptera f.eks. Anobium punctatum, Rhizopertha
dominica, Hylotrupes bajulus, Oryzaephilus surinamensis,
10 Sitophilus spp., Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus
spp., Lyctus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psyllodes og
Tribolium spp.,
af ordenen Hymenoptera f.eks. Monomorium pharaonis, Losius
niger og Vespa spp.;
15 af ordenen Diptera f.eks. Aedes aegypt, Anopheles spp., Culex
spp., Musca spp., Fannia spp., Calliphora spp., Lucilia
spp., Chrysomya spp., Stomoxys spp. og Tabanus spp.
af ordenen Siphonaptera f.eks. Xenopsylla cheopis og Cerato-
phyllus spp.;
- 20 Den aktive forbindelse kan anvendes alene eller i
blanding med andre insecticider, f.eks. phosphorsyreester,
carbamater, pyrethroider eller arylpyrazoler.
- Ved blanding med andre insecticider skal følgende
komponenter, der kan tilblandes, nævnes:
- 25 phosphorsyreester: dichlorvos (DDVP), fenitrothion,
malathion, chlorpyrifos, diazinon og methylpyrimiphos;
carbamater: propoxur, carbofuran, carbaryl og ben-
diocarb;
pyrethroider: cyfluthrin, tetramethrin, allethrin,
30 vaporthrin, terallethrin, bioresmethrin, esbiol, cypermeth-
rin, alphasmethrin, decis og permethrin.
- Ved kombinationen af den aktive forbindelse ifølge
opfindelsen med en eller flere insecticid aktive forbindel-
ser valgt blandt phosphorsyreester, carbamater og andre
35 pyrethroider kan der eventuelt opnås en synergistisk forøgel-
se af virkningen.

Som det fremgår af eksempel A og tabel I, kan der f.eks. opnås en synergistisk forøgelse af virkningen ved kombination af den aktive forbindelse ifølge opfindelsen med dichlorvos (DDVP).

- 5 Endvidere kan der opnås en synergistisk virkning ved kombination af den aktive forbindelse ifølge opfindelsen med propoxur og cyfluthrin.

Til fremstillingen af brugsfærdige præparater overføres den aktive forbindelse alene eller i kombination med
10 andre i de gængse præparatformer, såsom opløsninger, emulsioner, makro- og mikroemulsioner, sprøjtepulvere, suspensioner, puddere, støvemidler, skum, pastaer, aerosoler, oliesprøjtemidler, suspensionskoncentrater, med det aktive stof imprægnerede naturlige eller syntetiske stoffer, især
15 præparater med langsom frigivelse, hvorfra den aktive forbindelse afgives langsomt i doseret mængde, mikrokapsler i polymere stoffer, forbrændingsindretninger, røgpatroner, røgdåser, myggespiraler, kold- og varmtågepræparater efter ULV-metoden, mølpapirer samt fordampningsplader til anvendelse på elektrisk eller kemotermisk opvarmede indretninger.
20

Disse præparater kan fremstilles på kendt måde, f.eks. ved blanding af det aktive stof med strækkemidler, dvs. med flygtige opløsningsmidler, under tryk stående fortættede gasser og/eller faste bærestoffer, eventuelt under anvendelse
25 af overfladeaktive midler, dvs. emulgeringsmidler, dispergeringsmidler og/eller skumdannende midler. Når vand benyttes som strækkemiddel, kan der f.eks. anvendes organiske opløsningsmidler som hjælpeopløsningsmidler.

Som flydende opløsningsmidler anvendes fortrinsvis
30 aromatiske carbonhydrider, f.eks. xylen, toluen eller alkyl-naphthalener, chlorerede aromatiske eller aliphatiske carbonhydrider, f.eks. chlorbenzener, chlorethylen eller methylenchlorid, aliphatiske carbonhydrider, f.eks. cyclohexan, paraffiner, f.eks. mineraloliefraktioner, alkoholer, f.eks.
35 butanol eller glycol samt deres ethere og estere, ketoner, f.eks. acetone, methylethylketon, methylisobutylketon eller

cyclohexanon, eller stærkt polære opløsningsmidler, f.eks. dimethylformamid og dimethylsulfoxid samt vand.

Ved fortættede gasformige fortyndingsmidler eller bærere skal forstås sådanne væsker, der ville være gasformige ved normal temperatur og normalt tryk, f.eks. aerosol-drivmidler såsom halogenerede carbonhydrider samt butan, propan, nitrogen og carbondioxid.

Som faste bærestoffer kan der anvendes formalede naturlige mineraler, f.eks. kaoliner, lerarter, talkum, kridt, kvarts, attapulgit, montmorillonit eller diatoméjord, og formalede syntetiske mineraler, f.eks. højdispers kisel-syre, aluminiumoxid og silicater. Som faste bærestoffer for granulater kan der anvendes findelte og fraktionerede stenmaterialer, f.eks. kalcit, marmor, pimpsten, sepiolith og dolomit, syntetiske granulater af uorganiske og organiske melarter og granulater af organisk materiale, såsom savsmuld, kokosnøddeskaller, majscolber og tobaksstængler.

Som emulgerings- og/eller skumdannende midler kan der anvendes ikke-ioniske og anioniske emulgeringsmidler såsom polyoxyethylenfedtsyreestere, polyoxyethylenfedtalkoholethere, f.eks. alkylarylpolyglycolethere, alkylsulfonater, alkylsulfater, arylsulfonater samt proteinhydrolysater. Til dispergeringsmidlerne hører f.eks. lignin-sulfitaffaldslud og methylcellulose.

I præparaterne kan der anvendes klæbemidler såsom carboxymethylcellulose og naturlige og syntetiske polymere i form af pulvere, korn eller latexer, f.eks. gummi arabicum, polyvinylalkohol og polyvinylacetat.

Færdige præparater i handelen eller de til videre fortynding beregnede koncentreter indeholder sædvanligvis 0,005 til 96 vægt% aktivt stof, fortrinsvis mellem 0,02 og 90%.

Indholdet af aktivt stof i de ud fra handelspræparaterne fremstillede anvendelsesformer kan variere inden for vide grænser. Koncentrationen af den aktive forbindelse i

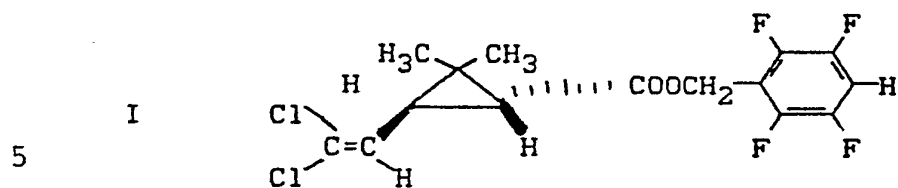
anvendelsesformerne kan udgøre fra 0,001 til 100 vægt% og ligger fortrinsvis mellem 0,01 og 20 vægt%.

Forbindelserne bringes på sædvanlig måde til anvendelse i en til anvendelsesformen tilpasset form.

5 Særligt foretrukne er spray-præparater og fordampningsplader.

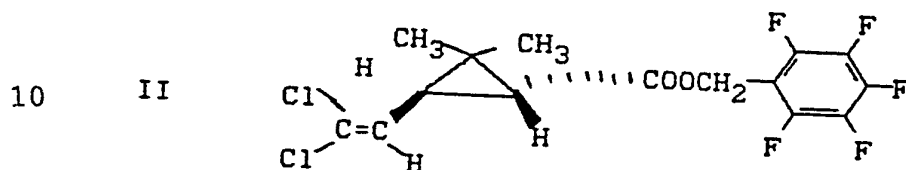
Som eksempler er de følgende præparateksempler anført.

Herved anvendes de nedenfor angivne forbindelser I til VI.

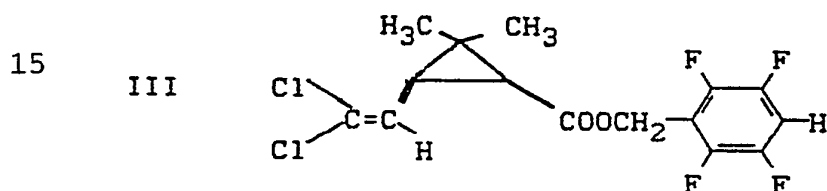
Aktive stoffer

(ifølge opfindelsen)

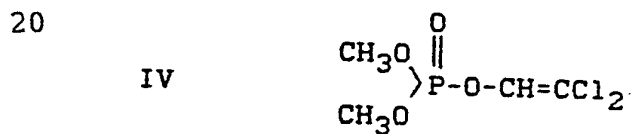
(+)1R-trans



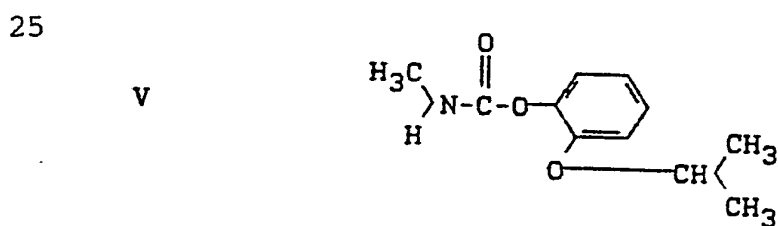
((-)1R-trans-isomer af fenfluthrin)



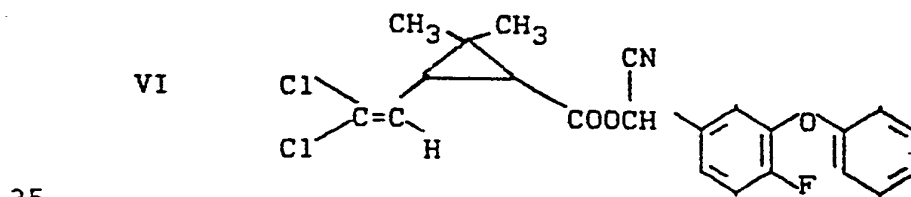
(±)cis/trans-blanding



(Dichlorvos)



(Propoxur)



(Cyfluthrin)

(±)cis/trans-blanding

Præparateksempler

1.	Spray-præparat	Vægt-%
	Aktivt stof I	0,04
5	Desodorieret kerosen/blanding af	
	mættede, aliphatiske carbonhydrider	5,0
	Parfumeolie	0,01
	Stabilisator	0,1
	Drivmiddel: propan/butan 15:85	94,85
10		
2.	Spray-præparat	
	Aktivt stof II	0,04
	Desodorieret kerosen/blanding af	
	mættede, aliphatiske carbonhydrider	5,0
15	Parfumeolie	0,01
	Stabilisator	0,1
	Drivmiddel: propan/butan 15:85	94,85
20		
3.	Spray-præparat	
	Aktivt stof III	0,04
	Desodorieret kerosen/blanding af	
	mættede, aliphatiske carbonhydrider	5,0
	Parfumeolie	0,01
	Stabilisator	0,1
25	Drivmiddel: propan/butan 15:85	94,85
30		
4.	Spray-præparat	
	Aktivt stof IV	1,0
	Desodorieret kerosen/blanding af	
	mættede, aliphatiske carbonhydrider	5,0
	Parfumeolie	0,01
	Stabilisator	0,1
	Drivmiddel: propan/butan 15:85	93,89

5.	Spray-præparat	Vægt-%
	Aktivt stof I	0,04
	Aktivt stof IV	1,0
5	Desodorieret kerosen/blanding af mættede, aliphatiske carbonhydrider	5,0
	Parfumeolie	0,01
	Stabilisator	0,1
	Drivmiddel: propan/butan 15:85	93,85
10	6. Spray-præparat	
	Aktivt stof II	0,04
	Aktivt stof IV	1,0
	Desodorieret kerosen/blanding af mættede, aliphatiske carbonhydrider	5,0
15	Parfumeolie	0,01
	Stabilisator	0,1
	Drivmiddel: propan/butan 15:85	93,85
	7. Spray-præparat	
20	Aktivt stof V	1,0
	Aktivt stof VI	0,025
	Desodorieret kerosen/blanding af mættede, aliphatiske carbonhydrider	38,36
	Parfumeolie	0,03
25	Stabilisator	0,1
	Methylenchlorid	15,0
	Drivmiddel: propan/butan 15:85	45,485
	8. Spray-præparat	
30	Aktivt stof V	1,0
	Aktivt stof VI	0,025
	Aktivt stof I	0,04
	Desodorieret kerosen/blanding af mættede, aliphatiske carbonhydrider	38,36
35	Parfumeolie	0,03
	Stabilisator	0,1

	Methylenchlorid	15,0
	Drivmiddel: propan/butan 15:85	45,445
9.	Spray-præparat	
5	Aktivt stof V	1,0
	Aktivt stof VI	0,025
	Aktivt stof II	0,04
	Desodorieret kerosen/blanding af mættede, aliphatiske carbonhydrider	38,36
10	Parfumeolie	0,03
	Stabilisator	0,1
	Methylenchlorid	15,0
	Drivmiddel: propan/butan 15:85	45,445
15	10. Fordampningsplade	
	Aktivt stof I	10, 20 eller 30 mg
	Diisononylphthalat	150 mg
	Parfume	0,25 mg
	Celluloseplader	800 mg
20	(16 x 28 x 3 mm)	
	11. Fordampningsplade	
	Aktivt stof II	10 mg
	Diisononylphthalat	150 mg
25	Parfume	0,25 mg
	Celluloseplader	800 mg
	(16 x 28 x 3 mm)	

Eksempel A

30 I rum med 30 m³ rumindhold ophænges tre trådbure pr.
forsøg med hver 20 resistente *Musca domestica*-hanner. Derpå
sprøjtes spray-dåser ind i rummet, som ifølge præparatek-
semplerne 1-9 indeholder de aktive stoffer I, II, III og IV
eller blandingerne af aktive stoffer I+IV; II+IV; V+VI;
35 V+VI+I og V+VI+II.

Den udbragte sprøjtemængde pr. spraydåse udgør 12,4 g. Efter sprøjtningen lukkes rummene, og sprøjtetågens virkning på fluerne iagttages løbende gennem vinduer. Det noteres, efter hvor mange minutter 50 og efter hvor mange minutter 5 95% af dyrene er faldet ned på ryggen (knock down-virkning). Efter 1 times varighed af forsøget bestemmes til sidst procentdelen af dyrene, der er slået knock-down. De bestemte værdier fremgår af den følgende tabel.

Tabel I
Aerosol-forsøg
(Musca domestica, resistant)

Aktive stoffer	Udbragt mængde aktivt stof mg/30 m	50% knock-down after minutter	95% knock-down after minutter	% knock-down after 1 time
I	5	22'	47'	96
I	7,5	18'	33'	99
II	5	19'	37'	99
III	5	38'	52'	97
IV	124	-	-	22
I+IV	5 + 124	18'	39'	97
I+IV	7,5 + 124	14'	24'	99
II+IV	5 + 124	15'	26'	99
V+VI	124 + 3,1	18'	27'	100
V+VI+I	124 + 3,1+5	12'	17'	100
V+VI+II	124 + 3,1+5	10'	15'	100

Eksempel B

På varmepladen i en lille elektrofordamperovn, der giver temperaturer på 130 og 160°C, lægges små celluloseplader, der indeholder aktivt stof, ifølge præparateksemplerne
5 nr. 9 og 10. Apparaterne forbindes med lysnettet gennem en stikkontakt i lige store og ensartet udstyrede beboelsesrum og opvarmes.

Under forsøgene forbliver et vindue i rummene åbent udadtil i kipstilling. Straks efter, at ovnen er sat i drift,
10 ophænges i hvert rum to trådkurve med hver 20 myg af arten *Aedes aegypti*, 3-4 dage gamle. En halv time og en time senere bestemmes knock-down-virkningen på myggene. Efter længere brændetid af ovnen bringes påny friske myg ind i rummene på samme måde til bestemte tider, og virkningen undersøges
15 igen efter en halv time eller en time. Ovnens temperatur, mængder af aktive stoffer, brændetid, forsøgstid og knock-down-virkning fremgår af den følgende tabel.

(% knock-down: procentdel af myggene, der er faldet i rygleje.)

20 I det foreliggende forsøg anvendes de aktive forbindelser I (ifølge opfindelsen) og II ((-)-1R-trans-isomer af fenfluthrin).

Tabel II

Dampforsøg

(Aedes aegypti)

Aktivt stof I mængde i mg	Varmeovns- temperatur °C	Dyr indsat efter ovnsens brændetid i timer	Dyrenes opholds- tid i rummet i timer	Aktivt stof I	% knock-down Aktivt stof (10 mg)
10	160	0	1	100	100
		8	1	100	100
		26	1	55	40
10	130	0	1	100	100
		8	1	100	100
		26	1	100	100
		50	1	85	97
20	160	0	1	100	100
		8	1	100	100
		28	1	100	92
20	130	0	1	100	100
		8	1	100	100
		26	1	100	100
		50	1	100	95

Tabel II (fortsat)

Dampforsøg
(Aedes aegypti)

Aktivt stof I mængde i mg	Varneovns- temperatur °C	Dyr indsat efter ovns brændetid i timer	Dyrenes opholds- tid i rummet i timer	Aktivt stof I	% knock-down Aktivt stof (10 mg)
30	160	0	0,5	100	45
		9	0,5	100	100
		28	0,5	100	92
		32	0,5	100	47
30	130	0	0,5	97	65
		8	0,5	100	100
		26	0,5	100	97
		50	0,5	92	75

Fremstillingseksempler

5 (+)1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-
-cyclopropancarboxylsyre-2,3,5,6-tetrafluorben-
zylester (anden betegnelse: (+)(1R,3S)-3-(2,2-
-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxyl-
syre-2,3,5,6-tetrafluorbenzylester)

Variant a:

227 g (1 mol) (+)1R-trans-permethrinsyrechlorid (op-
10 tisk renhed: 95%) dryppes ved 40°C til 180 g (1 mol) 2,3,-
5,6-tetrafluorbenzylalkohol. Hen imod afslutningen af gas-
udviklingen opvarmes der til 100°C til fuldendelse af omsæt-
ningen, og derefter destilleres reaktionsproduktet. Kp. 0,15:
135°C.

15 Der fås 352,4 g (95% af det teoretiske) af den i
overskriften angivne forbindelse med smp. 32°C, $[\alpha] = +15,3^\circ$
(C = 0,5 CHCl₃) IR-data: 3080, 2965, 2935, 2895, 1735, 1620,
1510, 1465, 1430, 1395, 1385, 1345, 1290, 1270, 1230, 1180,
1120, 1025, 1050, 995, 850-950, 785.

20

Variant b)

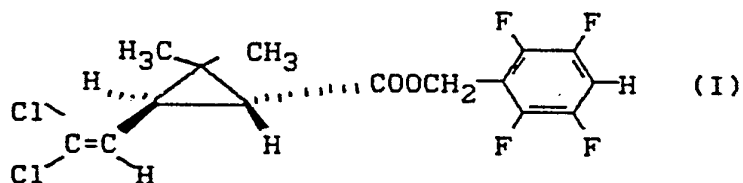
27 g (0,11 mol) kalium-(+)1R-trans-2,2-dimethyl-3-
-dichlorvinyl-cyclopropancarboxylat og 20 g (0,1 mol) 2,3,-
5,6-tetrafluorbenzylchlorid samt 0,005 mol pentamethylenetri-
25 amin koges i 5 timer i 70 ml acetonitril, indtil halogenfor-
bindelsen er fuldstændig forbrugt.

Derefter inddampes der på rotationsfordamper, op-
tages med petroleumsether, og udrystes med vand, og efter
inddampning af den organiske fase fås 367,3 g (90% af det
30 teoretiske) af den i overskriften angivne forbindelse.

Smeltepunkt og fysiske data som ovenfor.

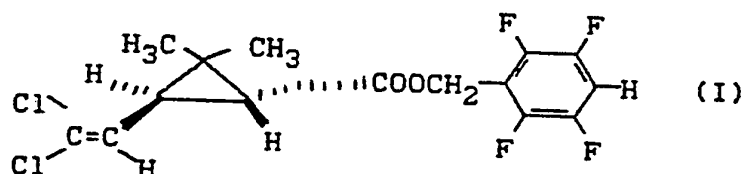
P a t e n t k r a v .

1. (+)1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropancarboxylsyre-2,3,5,6-tetrafluorbenzylester, k e n d e t e g n e t ved formlen I



10

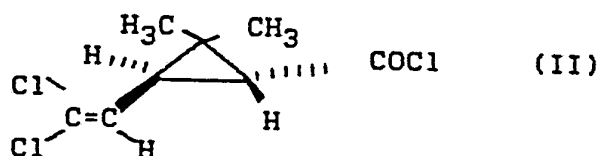
2. Fremgangsmåde til fremstilling af (+)1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropancarboxylsyre-2,3,5,6-tetrafluorbenzylester med formlen



15

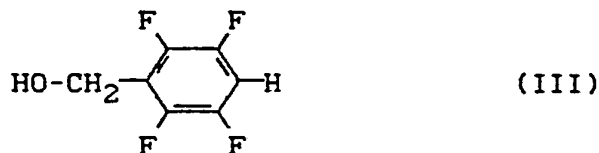
k e n d e t e g n e t ved, at

- a) enten (+)1R-trans-permethrinsyrechlorid med form-
len II



25

omsættes med 2,3,5,6-tetrafluorbenzylalkohol med
formlen III

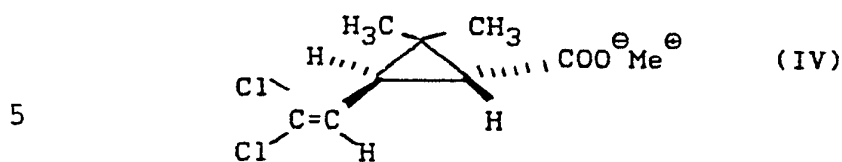


30

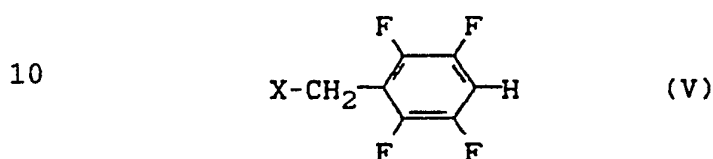
ved temperaturer mellem 20 og 100°C, eller

- b) et salt af (+)1R-trans-permethrinsyre med form-
len IV

35



hvor Me^+ betyder en monovalent kation, omsættes med en forbindelse med formel V



hvor

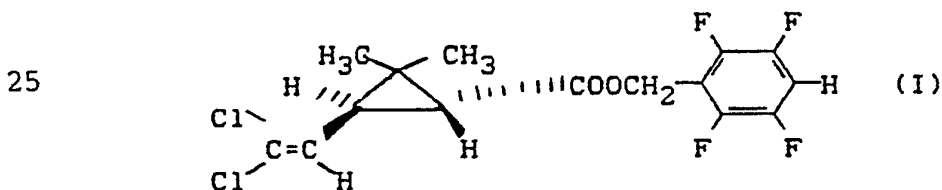
X betyder anionisk fraspaltelig gruppe.

15

3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, fremgangsmådevariant b), kendt ved, at Me i formel III betyder en alkalimetalkation, og X i formel IV betyder halogen.

20

4. Insecticide midler, kendt ved et indhold af (+)1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropancarboxylsyre-2,3,5,6-tetrafluorbenzylester med formel

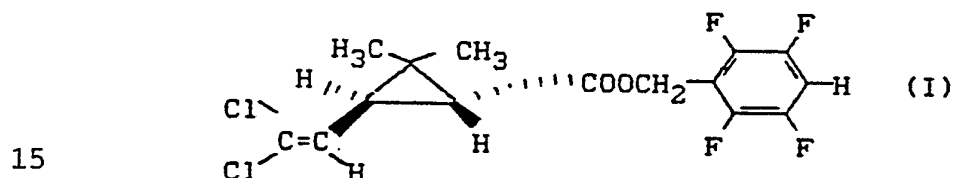


5. Insecticide midler ifølge krav 4, kendt ved, at de foruden (+)1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropancarboxylsyre-2,3,5,6-tetrafluorbenzylester indeholder et eller flere insecticidalt virksomme stoffer valgt blandt fosforsyreestere, carbamater og andre pyrethroider.

35

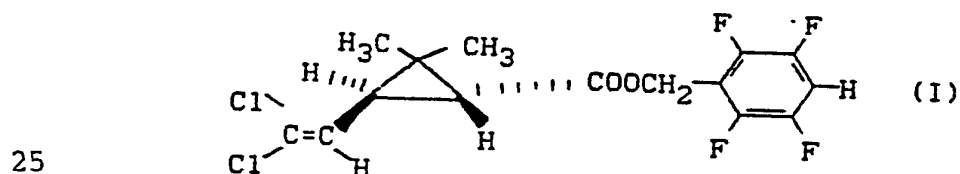
6. Insecticide midler ifølge krav 4-5, k e n d e t e g n e t ved, at de foruden (+)1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-carboxylsyre-2,3,5,6-tetrafluorbenzylester indeholder et eller flere andre insecticid aktive stoffer valgt blandt dichlorvos (DDVP), propoxur og cyfluthrin.

7. Fremgangsmåde til bekæmpelse af insekter, k e n d e t e g n e t ved, at (+)1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-carboxylsyre-2,3,5,6-tetrafluorbenzylester med formlen



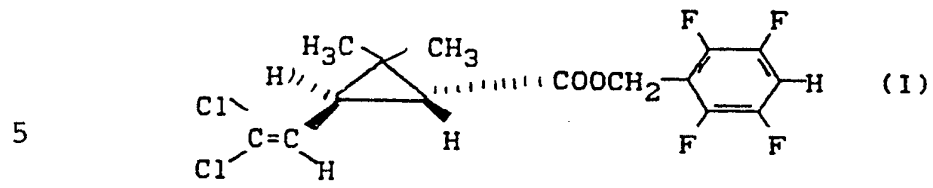
bringes til at indvirke på insekter og/eller deres levested.

8. Anvendelse af (+)1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-carboxylsyre-2,3,5,6-tetrafluorbenzylester med formlen



til bekæmpelse af insekter.

9. Fremgangsmåde til fremstilling af insecticide midler, k e n d e t e g n e t ved, at (+)1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-carboxylsyre-2,3,5,6-tetrafluorbenzylester med formlen



blandes med strækkemidler og/eller overfladeaktive midler.