



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 03.I.1970 (137 971)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.11.1972

Opis patentowy opublikowano: 20.II.1974

Kl. 451,9/08

MKP A01n 9/08

Współtwórcy wynalazku: Kaoru Sota, Akifumi Hayashi, Takehiro Amano,
Naoshi Ikeno

Uprawniony z patentu: Taisho Pharmaceutical CO., Ltd., Tokio (Japonia)

Środek owadobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek owadobójczy zawierający jako substancję czynną nowe estry kwasu cyklopropanokarboksylowego.

W szczególności wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania środka owadobójczego, zawierającego nowe estry kwasu cyklopropanokarboksylowego, o ogólnym wzorze 1, w którym R^1 i R^2 są takie same lub różne i oznaczają atom wodoru lub chlorowca, niższą grupę alkilową taką jak metylowa, etylowa, metoksylowa R^3 i R^4 są takie same lub różne i oznaczają atom wodoru lub chlorowca, grupę metylową lub metoksylową, albo R^3 i R^4 oznaczają łącznie wiązanie pomiędzy atomami węgla: do którego są przyłączone a R^5 oznacza jedną z grup przedstawionych wzorem 2 i wzorem 3.

Znane jest zastępowanie zamiast występujących naturalnie środków, przez różnego rodzaju syntetyczne środki owadobójcze do zwalczania szkodników. Ze względu na słabe działanie toksyczne na ssaki i niskie koszty wytwarzania, na całym świecie stosuje się duże ilości DDT i innych chlorowanych środków owadobójczych do zwalczania owadów roznoszących zarazy i niszczących plony. Ostatnio stwierdzono jednak, że w wielu przypadkach owady nie tylko uodparniają się na działanie tych środków, ale także gromadzą się pozostałości tych środków w niemożliwej do przyjęcia ilości, w konsekwencji w niektórych krajach zastosowanie chlorowanych środków owadobójczych zostało wzbronione. Obecnie występuje więc pilna potrzeba wyprodukowania zastępczych środków owadobójczych. Naturalne i syntetyczne środki owadobójcze grupy Piretryny takie jak aletryna i piretyny, ze względu na słabe działanie toksyczne na ssaki przeważają nad takimi syntetycznymi

2

środkami owadobójczymi jak serie związków fosforanowych i karbaminianowych. Zastosowanie piretryn musi być jednakże ograniczone w gospodarstwach domowych i rolnictwie, ze względu na ich wysoką cenę i nietrwałość wobec zmian warunków atmosferycznych.

W związku z tym, przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób wytwarzania środka owadobójczego, którym można zastąpić wymienione uprzednio chlorowane środki owadobójcze.

Związki o wzorze 1 stanowiące substancję czynną środka według wynalazku posiadają doskonałe własności biologiczne, tj. wystarczające działanie owadobójcze, silne własności paralityczne, i słabe działanie toksyczne na ssaki. Na przykład działanie jednego z nowych związków, estru 3-chloro-4-fenilo-2-butenyloвого kwasu 2,2-dwumetylo-3-izobutenylo-cyklopropanokarboksylowego na muchy domowe jest pięć do dziesięciu razy silniejsze niż działanie piretryn, aletryny i chryzantemianu czterowodoroftalimidometylu. Tymczasem, gdy podaje się myszom powyższy ester w ilości 20 g na kilogram ciężaru ciała, nie obserwuje się ich zdychania. Określono mianowicie, że graniczne działanie toksyczne tego estru na myszy jest więcej niż dwadzieścia razy słabsze od działania alekryny.

Ponadto, budowa tych estrów jest względnie prosta, nie zawierająca żadnych trudnych do otrzymania grup, takich jak cyklopentenowa, 1-2-dwukarboksyimidowa ani pierścieni furanowych, spotykanych w znanych pirotriodach. Dlatego też przy zastosowaniu tych estrów unika się skomplikowanych metod wytwarzania znanych piretryn oraz można te estry otrzymać z łatwo dostępnych materiałów,

prosty i tani sposób. Estry te odznaczają się ponadto trwałością i odpornością na zmiany pogody.

Estry o wzorze 1 można wytwarzać konwencjonalnymi dobrze znanymi chemikami metodami estryfikacji. Kwas 2,2-dwumetylo-3-izobutenylocyklopropanokarboksylowy lub kwas 2,2,3,3-czterometylocyklopropanokarboksylowy lub ich pochodne takie jak chlorek, bezwodnik lub ester poddaje się reakcji z odpowiednią pochodną aryloalkanową lub aryloalkinową. Pochodne aryloalkonowe i aryloalkinowe używane do otrzymywania tych związków są tak trwałe, że do ich wytwarzania można stosować dowolną metodę.

Do wytwarzania związków o ogólnym wzorze 1, w którym R^3 i R^4 oznaczają łącznie wiązanie potrójne między dwoma atomami węgla, przy których te podstawniki znajdują się najkorzystniejsze jest zastosowanie pochodnych aryloalkinowych, jak: aryloalkinol o ogólnym wzorze 4 i halogenek aryloalkinyli o ogólnym wzorze 5, w którym X oznacza atom chloru lub bromu a R^1 i R^2 mają wyżej podane znaczenie.

Aryloalkinol o wzorze 4 otrzymuje się w typowej reakcji Grignarda pomiędzy odpowiednim chlorowcoarylomagnezem i 4-chlorowco-2-butinolem-1. Chlorowiec aryloalkinyli o wzorze 5 otrzymuje się przez działanie czynnika chlorowującego, takiego jak chlorek tionylu lub trójbromek fosforu, na odpowiedni związek o ogólnym wzorze 4.

Do otrzymywania estrów aryloalkenylowych, najkorzystniejsze jest stosowanie takich pochodnych aryloalkenylowych jak aryloalkenole o ogólnych wzorach 6 i 7 i chlorowce aryloalkenyli o ogólnych wzorach 8 i 9, w których X oznacza atom chloru lub bromu a R^1 , R^2 , R^3 i R^4 mają wyżej podane znaczenie. Związki o wzorach 7 i 9 są izomerami odpowiednich związków o wzorach 6 i 8 i związki o wzorach 7 i 9 dają odpowiednio ten sam produkt końcowy co związki o wzorach 6 i 8.

Związek o wzorze 7 otrzymuje się w reakcji Reformackiego z chlorowca arylocynkowego i związku karbonylowego, takiego jak aroleiny, metakroleina i keton metylowinylowy. Związki o wzorach 8 i 9 otrzymuje się w reakcji arylowania Meerweina, zachodzącej pomiędzy chlorkiem aryldwuzazoniowym i dienem, takim jak 1,3-butadien, 2-metylo-1,3-butadien (izopren), 2,3-dwumetylo-1,3-butadien, 2-chloro-1,3-butadien (chloropren), 2,3-dwuchloro-1,3-butadien, 2-bromo-1,3-butadien i 2-metoksy-1,3-butadien. Na przykład w reakcji chloru fenylodwuzazoniowego z 1,3-butadienem w wodnym roztworze acetonu uzyskuje się 1-chloro-4-fenylo-2-buten i 3-chloro-4-fenylo-1-buten a z chloroprenem otrzymuje się 1,2-dwuchloro-4-fenylo-2-buten i 1,3-dwuchloro-4-fenylo-2-buten.

Związek 6 można łatwo otrzymać ze związków 7, 8, i 9.

Pochodne aryloalkanowe o ogólnych wzorach 6-9 w których R^2 i R^4 oznaczają atom wodoru można otrzymać alternatywnie przez częściową wodorolizę odpowiednich pochodnych aryloalkinowych.

W celu estryfikacji, aryloalkenol o wzorze 6 lub aryloalkinol o wzorze 4 może być poddany procesowi kondensacji poprzez dehydrację kwasem cyklopropanokarboksylowym. Alkenole o wzorze 6 lub 7 bądź alkinol o wzorze 4 można poddać reakcji z bezwodnikiem kwasowym. Alkinol o wzorze 6 lub alkinol 4 można kondensować z halogenkiem kwasu cyklopropanokarboksylowego, takim jak chlorek lub bromek, w obecności zasadowego czynnika kondensacji, takiego jak zasada organiczna, np. pirydyna, trójetyloamina i tym podobne lub wobec zasady nieorganicznej, np. węgla lub wodorotlenku metalu alkalicznego. Aryloalkenol

o wzorze 6 lub aryloalkinol o wzorze 4 można ogrzewać z estrem kwasu cyklopropanokarboksylowego o niższej grupie alkilowej w obecności katalizatora zasadowego takiego jak sód lub potas i ich alkoholany. Halogenek aryloalkinyli o wzorze 8 lub 9 bądź halogenek aryloalkinyli o wzorze 5 można kondensować z kwasem cyklopropanokarboksylowym lub jego solą wobec lub bez zasadowego czynnika kondensacji.

Środki według wynalazku można stosować do ochrony przed epidemiami, podobnie jak mieszanki piretroidów. Jednakże takie własności tych estrów, jak silniejsze działanie owadobójcze, mniejsze działanie toksyczne na ssaki i lepsza odporność na zmiany pogody w połączeniu z korzyściami ekonomicznymi, obiecują szersze zastosowanie zarówno w gospodarce domowej jak i przemysłowej.

Związki stanowiące substancję czynną można mieszać z nośnikami, rozcieńczalnikami, środkami współdziałającymi innymi składnikami owadobójczymi i (lub) stosowanymi w rolnictwie chemikaliami, stosując przy tym dobrze znane sposoby przygotowania mieszanek owadobójczych. Związki te można wytwarzać na przykład w postaci pyłu, granulek, zwojów przeciw komarom, zwilżalnych proszków, roztworów, emulsji i aerozoli. Stężenie tych związków w mieszance owadobójczej może zmienić się w szerokim zakresie, zależnie od typu owadów, rodzaju stosowanej metody i pożądanego efektów i może wynosić 0,05-10% wagowych, tzn. tyle ile wynosi zazwyczaj stężenie znanych piretroidów, lecz jeśli wskazana jest większa efektywność, można te estry stosować w znacznie mniejszych stężeniach.

Następujące przykłady przedstawiają sposób wytwarzania związków stosowanych w omawianych środkach owadobójczych.

Przykład I. Roztwór 3,0 g 4-fenylo-2-butenolu-1,2,8 g kwasu 2,2,3,3-czterometylocyklopropanokarboksylowego i 0,2 g kwasu p-toluenosulfonowego w 50 ml toluenu ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w celu usunięcia azeotropu z powstającą wodą. Po oddzieleniu teoretycznej ilości wody (około 16 godzin), mieszaniną reakcyjną chłodzi się, przemywa kolejno wodnym roztworem węgla sodowego i wody i suszy nad bezwodnym siarczanem magnezu. Następnie, rozpuszczalnik odparowuje się a uzyskaną pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 4,4 g tj. z wydajnością 81%, estru 4-fenylo-2-butenylowego-1 kwasu 2,2,3,3-czterometylocyklopropanokarboksylowego o temperaturze wrzenia 117—118°C/0,13 mm Hg i $n_D^{20} = 1,5150$. Skład obliczony dla związku $C_{18}H_{24}O_2$ wynosi: C — 79,23%, H — 8,88%; wartości oznaczone C — 79,28%, H — 8,74%.

Przykład II. Do roztworu 2,9 g 4-fenylo-2-butenolu-1 i 2 ml pirydyny w 30 ml benzonu wkrapla się 3,7 g chlorku kwasu 2,2-dwumetylo-3-izobutenylocyklopropanokarboksylowego w 10 ml benzenu w temperaturze 0°C. Mieszaninę pozostawia się na całą noc w temperaturze pokojowej a następnie przemywa kolejno rozcieńczonym kwasem solnym, wodą, wodnym roztworem węgla sodowego i wodą i suszy się nad bezwodnym siarczanem magnezu. Rozpuszczalnik odparowuje się a uzyskaną pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 5,1 g, tj. z wydajnością 86%, estru 4-fenylo-2-butenylowego-1 kwasu 2,2-dwumetylo-3-izobutenylocyklopropanokarboksylowego o temperaturze wrzenia 141—142°C/0,15 mm Hg i $n_D^{20} = 1,52308$. Skład obliczony dla związku $C_{20}H_{24}O_2$ wynosi: C — 81,04%, H — 8,16%; wartości oznaczone C — 80,77%, H — 8,12%.

Przykład III. Mieszaninę 4,0 g 1,3-dwuchloro-4-fenyl-2-butenylo-1 kwasu 2,2,3,3-czterometylocyklopropanokarboksylowego i 30 ml izopropanolu ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 18 godzin. Izopropanol usuwa się, a pozostałość wlewa do 50 ml wody. Mieszaninę estrahuje się eterem etylowym a następnie roztwór eterowy przemywa, suszy i destyluje. Otrzymuje się 4,9 g (wydajność 74%) estru 3-chloro-4-fenyl-2-butenylo-1 kwasu 2,2,3,3-czterometylocyklopropanokarboksylowego o temperaturze wrzenia $124^{\circ}\text{C}/0,10\text{ mm Hg}$ i $n_D^{20} = 1,5252$. Dla związku $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{Cl}$ obliczono: C — 70,46%, H — 55%; oznaczono: C — 70,21%; H — 7,37%.

Przykład IV. Roztwór 4,2 g 1-bromo-3-metylo-4-fenyl-2-butenylo-1 kwasu 2,2-dwumetylo-3-izobutenylocyklopropanokarboksylowego i 3 ml trójetyloaminy w 40 ml acetonu ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 16 godzin. Aceton oddestylowuje się a pozostałość wlewa do 50 ml wody. Mieszaninę estrahuje się eterem etylowym a następnie roztwór eterowy przemywa się, suszy i destyluje. Otrzymuje się 4,8 g (wydajność 77%) estru 3-metylo-4-fenyl-2-butenylo-1 kwasu 2,2-dwumetylo-3-izobutenylocyklopropanokarboksylowego o temperaturze wrzenia $142\text{--}143^{\circ}\text{C}/0,20\text{ mm Hg}$ i $n_D^{20} = 1,5218$. Dla związku $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_2$ obliczono: C — 80,73%, H — 9,03%; oznaczono: C — 80,54%, H — 9,05%.

Przykład V. Mieszaninę 3,3 g 3-chloro-4-fenyl-1-butenylo-1 kwasu 2,2-dwumetylo-3-izobutenylocyklopropanokarboksylowego i 30 ml N,N-dwumetyloformamidu miesza się w atmosferze azotu w temperaturze $90\text{--}100^{\circ}\text{C}$ w ciągu 12 godzin. Po schłodzeniu do temperatury pokojowej, mieszaninę reakcyjną wlewa się do zimnej wody, ekstrahuje eterem naftowym a następnie ekstrakt przemywa się, suszy i destyluje. Otrzymuje się 4,0 g estru 4-fenyl-2-butenylo-1 kwasu 2,2-dwumetylo-3-izobutenylocyklopropanokarboksylowego o temperaturze wrzenia $127\text{--}129^{\circ}\text{C}/0,15\text{ mm Hg}$ i $n_D^{20} = 1,5207$. Dla związku $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2$ obliczono: C — 80,49%, H — 8,78%; oznaczono: C — 80,71%, H — 8,77%.

Przykład VI. Do roztworu etanolanu sodowego, otrzymanego przez rozpuszczenie 0,5 g sodu metalicznego w 20 ml etanolu, wprowadza się 10 g 4-(3-metoksyfenyl)-3-metylo-2-butenylo-1 i 3,9 g estru etylowego kwasu 2,2-dwumetylo-3-izobutenylocyklopropanokarboksylowego. Mieszaninę ogrzewa się w ciągu 2 godzin w temperaturze $100\text{--}120^{\circ}\text{C}$ w atmosferze azotu, jednocześnie usuwając etanol. Po schłodzeniu, mieszaninę reakcyjną wylewa się do wody i ekstrahuje eterem a następnie roztwór eterowy przemywa się suszy i destyluje. Otrzymuje się 4,0 g (wydajność 60%) estru 4-(3-metoksyfenyl)-2-butenylo-1 kwasu 2,2-dwumetylo-3-izobutenylocyklopropanokarboksylowego o temperaturze wrzenia $151\text{--}153^{\circ}\text{C}/0,12\text{ mm Hg}$ i $n_D^{20} = 1,5245$. Dla związku $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_3$ obliczono: C — 76,79%, H — 8,59%, oznaczono: C — 76,58%, H — 8,62%.

Przykład VII. Mieszaninę 3,3 g 4-(3-metylofenyl)-1-butenylo-3 6,4 g bezwodnika kwasu 2,2-dwumetylo-3-izobutenylocyklopropanokarboksylowego i 30 ml ksyleny ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 6 godzin. Po ochłodzeniu, mieszaninę reakcyjną przemywa się kolejno wodnym roztworem węgla sodowego i wody a następnie suszy nad bezwodnym siarczanem magnezu. Ksylen odparowuje się a z uzyskanej pozostałości, po destylacji pod

zmniejszonym ciśnieniem, otrzymuje się 4,4 g (wydajność 70%) estru 4-(3-metylofenyl)-2-butenylo-1 kwasu 2,2-dwumetylo-3-izobutenylocyklopropanokarboksylowego o temperaturze wrzenia $134\text{--}135^{\circ}\text{C}/0,08\text{ mm Hg}$ i $n_D^{20} = 1,5178$. Dla związku $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_2$ obliczono: C — 80,73%, H — 9,03%; oznaczono: C — 80,51%, H — 8,93%.

Przykład VIII — XCIX. Postępując jak w powyższych przykładach otrzymuje się związki wymienione w tablicach I — III.

Następujące przykłady dotyczą środków owadobójczych według wynalazku.

Przykład C. 0,2 g estru 3-chloro-4-fenyl-2-butenylo-1 kwasu 2,2-dwumetylo-3-izobutenylocyklopropanokarboksylowego rozpuszcza się w białej nafcie, tak aby uzyskać 100 ml roztworu, otrzymując 0,2%-owy (wagowo) oleisty preparat.

Przykład CI. 0,1 g estru 3-chloro-4-fenyl-2-butenylo-1 kwasu 2,2-dwumetylo-3-izobutenylocyklopropanokarboksylowego, 0,1 g aletryny i 0,2 g eteru ośmiochlorodwupropylowego rozpuszcza się w białej nafcie, tak aby uzyskać 100 ml roztworu.

Przykład CII. 10 g estru 3-chloro-4-fenyl-2-butenylo-1 kwasu 2,2-dwumetylo-3-izobutenylocyklopropanokarboksylowego, 85 g mieszaniny ziemi okrzemkowej z koalinem i 5 g czynnika zwilżającego miesza się i rozdrabnia. Otrzymuje się 15%-owy (wagowo) zwilżalny preparat.

Przykład CIII. 3 g estru 3-chloro-4-fenyl-2-butenylo-1 kwasu 2,2-dwumetylo-3-izobutenylocyklopropanokarboksylowego, 97 g mieszaniny ziemi okrzemkowej z koalinem miesza się i rozdrabnia, otrzymuje się 3%-owy (wagowo) sproszkowany preparat.

Przykład CIV. 20 g estru 3-chloro-4-fenyl-2-butenylo-1 kwasu 2,2-dwumetylo-3-izobutenylocyklopropanokarboksylowego rozpuszcza się w małej ilości ksyleny. Roztwór ten miesza się z odpowiednią ilością emulgatora oraz z taką ilością ksyleny, aby otrzymać łącznie 100 ml mieszaniny. Uzyskuje się 20%-ową (wagowo) emulsję.

Przykład CV. 0,2 g estru 3-chloro-4-fenyl-2-butenylo-1 kwasu 2,2-dwumetylo-3-izobutenylocyklopropanokarboksylowego, 0,2 g aletryny, 3,0 g eteru butylo-piperonylo-1 i 6,0 g ksyleny miesza się i wprowadza do pojemnika na aerizol. Następnie poprzez zawór, wprowadza się pod ciśnieniem, 85 g mieszaniny dwuchlorodwufuorometanu, chlorku winylu i ciekłego gazu ziemnego.

Przykład CVI. Roztwór 1,5 g estru 3-chloro-4-fenyl-2-butenylo-1 kwasu 2,2-dwumetylo-3-izobutenylocyklopropanokarboksylowego w 30 ml acetonu miesza się z 98,5 g nośnika stosowanego do zwojów przeciw komarom. Następnie aceton odparowuje się i dodaje do 100 ml wody i wygnata. Ugniecioną mieszaninę formuje się i suszy. Objęty tym wynalazkiem preparat otrzymuje się w postaci zwojów przeciw komarom.

Przykład CVII. Intensywność działania owadobójczego związku bada się metodami testowymi przez lokalne nakładanie wszystkich przygotowanych roztworów acetonowych na pronotum much domowych (osobników dorosłych). W tablicy IV przedstawiono pięćdziesięciopro-

Tablica I
Wzór 10

Przykład nr	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Wzór	Skład				Temperatura	
						Obliczony		Oznaczony		wrzenia °C/mmHg	n _D ²⁰
VIII	H	H	CH ₃	H	C ₁₉ H ₂₆ O ₂	79.68	9.15	79.61	9.07	122-4/0.10	1.5160
IX	H	H	H	CH ₃	C ₁₉ H ₂₆ O ₂	79.68	9.15	79.45	9.12	121-2/0.10	1.5161
X	H	H	CH ₃	CH ₃	C ₂₀ H ₂₈ O ₂	79.95	9.39	79.66	9.34	126-7/0.08	1.5171
XI	H	H	H	Cl	C ₁₈ H ₂₃ O ₂ Cl	70.46	7.55	70.34	7.59	128-30/0.20	1.5265
XII	H	H	Cl	Cl	C ₁₈ H ₂₂ O ₂ Cl ₂	63.35	6.50	63.29	6.41	144-6/0.13	1.5338
XIII	H	H	Br	H	C ₁₉ H ₂₃ O ₂ Br	61.54	6.60	61.59	6.44	142-3/0.23	1.5363
XIV	4-CH ₃	H	H	H	C ₁₉ H ₂₆ O ₂	79.68	9.15	79.43	9.00	121/0.15	1.5145
XV	4-CH ₂	H	CH ₃	H	C ₂₀ H ₂₈ O ₂	79.95	9.39	79.92	9.46	126/0.09	1.5145
XVI	2-CH ₃	H	Cl	H	C ₁₉ H ₂₅ O ₂ Cl	71.12	7.85	70.98	7.59	134-5/0.12	1.5264
XVII	3-CH ₃	H	Cl	H	C ₁₉ H ₂₅ O ₂ Cl	71.12	7.85	70.84	7.66	134/0.12	1.5237
XVIII	4-CH ₃	H	Cl	H	C ₁₉ H ₂₅ O ₂ Cl	71.12	7.85	71.16	7.73	132-3/0.13	1.5235
XIX	4-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	80.21	9.62	80.18	9.72	132-4/0.10	1.5168
XX	4-CH ₃	H	Cl	Cl	C ₁₉ H ₂₄ O ₂ Cl ₂	64.23	6.81	64.41	6.57	147-9/0.15	1.5319
XXI	2-CH ₃ O	H	Cl	H	C ₁₉ H ₂₅ O ₃ Ol	67.74	7.48	67.93	7.40	145-6/0.10	1.5280
XXII	4-CH ₃ O	H	Cl	H	C ₁₉ H ₂₅ O ₃ Cl	67.74	7.48	67.66	7.52	151-3/0.15	1.5290
XXIII	3-CH ₃ O	H	Cl	Cl	C ₁₉ H ₂₄ O ₃ Cl ₂	61.46	6.56	61.57	6.41	156-7/0.15	1.5361
XXIV	2-F	H	Cl	H	C ₁₈ H ₂₂ O ₂ ClF	66.55	6.83	66.46	6.75	129-31/0.14	1.5162
XXV	2-Cl	H	H	H	C ₁₈ H ₂₃ O ₂ Cl	70.46	7.55	70.32	7.58	138-9/0.32	1.5261
XXVI	4-Cl	H	CH ₃	H	C ₁₉ H ₂₅ O ₂ Cl	71.12	7.85	71.39	7.65	138-9/0.13	1.5240
XXVII	4-Cl	H	Cl	H	C ₁₈ H ₂₂ O ₂ Cl ₂	63.35	6.50	63.52	6.33	154-5/0.19	1.5332

Tablica II
Wzór 11

Przykład nr	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Wzór	Skład				Temperatura	
						Obliczony		Oznaczony		wrzenia °C/mmHg	n _D ²⁰
XXVIII	H	H	H	CH ₃	C ₂₁ H ₂₈ O ₂	80.73	9.03	80.80	9.09	126-7/0.06	1.5221
XXIX	H	H	CH ₃	CH ₃	C ₂₂ H ₃₀ O ₂	80.93	9.26	80.63	9.34	144-6/0.12	1.5219
XXX	H	H	Cl	H	C ₂₀ H ₂₅ O ₂ Cl	72.14	7.57	71.95	7.31	138-40/0.20	1.5300
XXXI	H	H	H	Cl	C ₂₀ H ₂₅ O ₂ Cl	72.14	7.57	72.26	7.51	164-6/0.65	1.5295
XXXII	H	H	Cl	Cl	C ₂₀ H ₂₄ O ₂ Cl ₂	65.40	6.59	65.17	6.55	157-9/0.10	1.5404
XXXIII	H	H	Br	H	C ₂₀ H ₂₅ O ₂ Br	63.66	6.68	63.40	6.57	156-8/0.20	1.5406
XXXIV	H	H	H	CH ₃ O	C ₂₁ H ₂₈ O ₃	76.79	8.59	76.52	8.44	152-4/0.10	1.5263
XXXV	2-CH ₃	H	H	H	C ₂₁ H ₂₈ O ₂	80.73	9.03	80.84	9.26	141-4/0.10	1.5232

cd. tablicy II

XXXVI	4-CH ₃	H	H	H	H	C ₂₁ H ₃₈ O ₂	80.73	9.03	80.49	9.11	136-7/0.10	1.5207
XXXVII	2-Cl	H	H	H	H	C ₂₀ H ₂₅ O ₂ Cl	72.16	7.57	71.88	7.52	141-3/0.10	1.5317
XXXVIII	3-Cl	H	H	H	H	C ₂₀ H ₂₅ O ₂ Cl	72.16	7.57	72.04	7.67	143-5/0.08	1.5305
XXXIX	4-Cl	H	H	H	H	C ₂₀ H ₂₅ O ₂ Cl	72.16	7.57	72.93	7.40	142-4/0.10	1.5317
XL	2-CH ₃ O	H	H	H	H	C ₂₁ H ₃₈ O ₃	76.79	8.59	76.51	8.53	145-8/0.10	1.5263
XLI	4-CH ₃ O	H	H	H	H	C ₂₁ H ₃₈ O ₃	76.79	8.59	76.70	8.46	156-8/0.10	1.5253
XLII	4-C ₂ H ₅	H	H	H	H	C ₂₂ H ₃₀ O ₂	80.93	9.26	80.66	9.18	146-8/0.14	1.5208
XLIII	2-CH ₃	3-CH ₃	3-CH ₃	3-CH ₃	3-CH ₃	C ₂₂ H ₃₀ O ₂	80.93	9.26	80.71	9.05	145-7/0.14	1.5258
XLIV	2-CH ₃	5-CH ₃	5-CH ₃	5-CH ₃	5-CH ₃	C ₂₂ H ₃₀ O ₂	80.93	9.26	80.82	9.14	142-5/0.08	1.5233
XLV	2-CH ₃	6-CH ₃	6-CH ₃	6-CH ₃	6-CH ₃	C ₂₂ H ₃₀ O ₂	80.93	9.26	80.73	9.27	144-5/0.11	1.5249
XLVI	2-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂₂ H ₃₀ O ₂	80.93	9.26	80.78	9.12	135-8/0.07	1.5242
XLVII	3-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂₂ H ₃₀ O ₂	80.93	9.26	81.16	9.08	134-7/0.08	1.5211
XLVIII	4-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂₂ H ₃₀ O ₂	80.93	9.26	80.94	9.17	141-6/0.10	1.5207
XLIX	2-Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂₁ H ₂₇ O ₂ Cl	72.71	7.85	72.56	7.77	145-7/0.07	1.5303
L	3-Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂₁ H ₂₇ O ₂ Cl	72.71	7.85	72.81	7.70	154-7/0.15	1.5302
LI	4-Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂₁ H ₂₇ O ₂ Cl	72.71	7.85	72.63	7.89	155-6/0.15	1.5301
LII	2-CH ₃ O	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂₂ H ₃₀ O ₃	77.15	8.83	77.02	8.99	157-60/0.10	1.5266
LIII	3-CH ₃ O	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂₂ H ₃₀ O ₃	77.15	8.83	76.86	8.90	155-8/0.13	1.5265
LIV	4-CH ₃ O	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂₂ H ₃₀ O ₃	77.15	8.83	76.94	8.73	155-6/0.10	1.5260
LV	2-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃	C ₂₃ H ₃₂ O ₂	81.13	9.47	80.97	9.38	165-9/0.20	1.5228
LVI	2-CH ₃ O	5-CH ₃	5-CH ₃	5-CH ₃	5-CH ₃	C ₂₃ H ₃₂ O ₂	77.49	9.05	77.35	9.14	155-7/0.05	1.5257
LVII	2-Cl	4-Cl	4-Cl	4-Cl	4-Cl	C ₂₁ H ₂₆ O ₂ Cl ₂	76.14	9.87	66.31	6.80	157-9/0.04	1.5381
LVIII	2-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂₂ H ₃₀ O ₂	80.93	9.26	80.79	9.06	145-8/0.16	1.5254
LIX	3-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂₂ H ₃₀ O ₂	80.93	9.26	80.82	9.17	137-9/0.12	1.5221
LX	4-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂₂ H ₃₀ O ₂	80.93	9.26	81.00	9.13	139-41/0.12	1.5223
LXI	2-Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂₁ H ₂₇ O ₂ Cl	72.71	7.85	72.75	7.50	155-7/0.15	1.5310
LXII	3-Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂₁ H ₂₇ O ₂ Cl	72.71	7.85	72.63	7.84	146-7/0.88	1.5304
LXIII	4-Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂₁ H ₂₇ O ₂ Cl	72.71	7.85	72.87	7.88	149-52/0.12	1.5306
LXIV	2-CH ₃ O	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂₂ H ₃₀ O ₃	77.15	8.83	77.22	8.61	159-62/0.11	1.5268
LXV	3-CH ₃ O	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂₂ H ₃₀ O ₃	77.15	8.83	77.16	8.84	155-6/0.10	1.5259
LXVI	4-CH ₃ O	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂₂ H ₃₀ O ₃	77.15	8.83	76.97	8.78	157-9/0.10	1.5257
LXVII	4-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂₃ H ₃₂ O ₂	81.13	9.47	80.98	9.47	148-51/0.15	1.5245
LXVIII	4-Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂₂ H ₂₉ O ₂ Cl	73.21	8.10	73.48	8.02	150-2/0.10	1.5313
LXIX	4-CH ₃ O	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂₃ H ₃₂ O ₃	77.49	9.05	77.31	8.95	159-62/0.15	1.5277
LXX	2-CH ₃	H	Cl	Cl	Cl	C ₂₁ H ₂₇ O ₂ Cl	72.71	7.85	72.84	7.88	155-7/0.07	1.5336
LXXI	3-CH ₃	H	Cl	Cl	Cl	C ₂₁ H ₂₇ O ₂ Cl	72.71	7.85	72.48	7.86	150-1/0.08	1.5308
LXXII	4-CH ₃	H	Cl	Cl	Cl	C ₂₁ H ₂₇ O ₂ Cl	72.71	7.85	72.65	7.69	150-1/0.15	1.5291
LXXIII	2-F	H	Cl	Cl	Cl	C ₂₀ H ₂₄ O ₂ ClF	68.46	6.89	68.83	7.84	152-4/0.20	1.5223
LXXIV	3-F	H	Cl	Cl	Cl	C ₂₀ H ₂₄ O ₂ ClF	68.46	6.89	68.57	6.72	160/2/0.35	1.5197
LXXV	4-F	H	Cl	Cl	Cl	C ₂₀ H ₂₄ O ₂ ClF	68.46	6.89	68.42	6.83	154/0.28	1.5181
LXXVI	2-Cl	H	Cl	Cl	Cl	C ₂₀ H ₂₄ O ₂ Cl ₂	65.40	6.59	65.33	6.42	155-6/0.08	1.5405

dok. tablicy II

Przykład nr	R	R ²	R ³	R ⁴	Wzór	Skład				Temperatura	
						Obliczony		Oznaczony		wrzenia °C/mmHg	n _D ²⁰
						C%	H%	C%	H%		
LXXXVII	3-Cl	H	Cl	H	C ₂₀ H ₃₄ O ₃ Cl ₂	65.40	6.59	65.27	6.51	167-8/0.16	1.5372
LXXXVIII	4-Cl	H	Cl	H	C ₂₀ H ₃₄ O ₂ Cl ₂	65.40	6.59	65.46	6.55	165-6/0.15	1.5376
LXXIX	2-CH ₃ O	H	Cl	H	C ₂₄ H ₂₇ O ₃ Cl	69.0	7.50	69.37	7.49	157-8/0.07	1.5338
LXXX	3-CH ₃ O	H	Cl	H	C ₂₁ H ₂₇ O ₃ Cl	69.50	7.50	69.56	7.45	162-5/0.06	1.5345
LXXXI	4-CH ₃ O	H	Cl	H	C ₂₁ H ₂₇ O ₃ Cl	69.50	7.50	69.41	7.58	167-9/0.20	1.5348
LXXXII	4-CH ₃	H	Cl	H	C ₂₂ H ₂₉ O ₂ Cl	73.21	8.10	73.19	8.03	158-62/0.08	1.5276
LXXXIII	2-CH ₃	4-CH ₃	Cl	H	C ₂₂ H ₂₉ O ₂ Cl	73.21	8.10	73.37	8.05	157-9/0.10	1.5308
LXXXIV	4-CH ₃	2-CH ₃ O	Cl	H	C ₂₂ H ₂₉ O ₃ Cl	70.10	7.76	69.89	7.66	165-6/0.06	1.5322
LXXXV	4-CH ₃	H	H	Cl	C ₂₁ H ₂₇ O ₂ Cl	72.71	7.85	72.62	7.84	149-51/0.13	1.5283
LXXXVI	2-CH ₃	H	Cl	Cl	C ₂₁ H ₂₆ O ₂ Cl ₂	66.14	6.87	66.34	6.86	175-6/0.20	1.5390
LXXXVII	3-CH ₃	H	Cl	Cl	C ₂₁ H ₂₆ O ₂ Cl ₂	66.14	6.87	66.01	6.64	165-7/0.10	1.5352
LXXXVIII	4-CH ₃	H	Cl	Cl	C ₂₁ H ₂₆ O ₂ Cl ₂	66.14	6.87	66.23	6.79	164-5/0.10	1.5360
LXXXIX	4-F	H	Cl	Cl	C ₂₀ H ₂₃ O ₂ Cl ₂ F	62.34	6.02	62.16	5.98	155-6/0.15	1.5269
XC	2-Cl	H	Cl	Cl	C ₂₀ H ₂₃ O ₂ Cl ₃	59.79	5.77	59.74	5.72	175-7/0.13	1.5449
XCI	*3-Cl	H	Cl	Cl	C ₂₀ H ₂₃ O ₂ Cl ₃	59.79	5.77	59.90	5.85	177-80/0.13	1.5452
XCII	4-Cl	H	Cl	Cl	C ₂₀ H ₂₃ O ₂ Cl ₃	59.79	5.77	59.66	5.67	182-3/0.15	1.5435
XCIII	2-CH ₃ O	H	Cl	Cl	C ₂₁ H ₂₆ O ₂ Cl ₃	63.48	6.60	63.40	6.59	175-6/0.13	1.5412
XCIV	3-CH ₃	H	Cl	Cl	C ₂₁ H ₂₆ O ₂ Cl ₃	63.48	6.60	63.32	6.63	175-8/0.13	1.5391
XCV	4-CH ₃ O	H	Cl	Cl	C ₂₁ H ₂₆ C ₃ Cl ₂	63.48	6.60	63.51	6.54	177-8/0.10	1.5396
XCVI	4-CH ₃	H	H	CH ₃ O	C ₂₂ H ₃₀ O ₃	77.15	8.83	77.04	8.77	152-5/0.10	1.5240

Tablica III
Wzór 12

Przykład nr	R ¹	R ²	R ⁵	Wzór	Skład				Temperatura wrzenia °C/mmHg	n _D ²⁰
					Obliczony		Oznaczony			
					C%	H%	C%	H%		
CXVII	H	H	wzór 3	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	79,96	8,20	79,66	8,13	126-7/0,14	1,5246
XCVIII	4-CH ₃	H	wzór 3	C ₁₉ H ₂₄ O ₂	80,24	8,51	80,11	8,29	129-31/0,10	1,5233
XCIX	4-CH ₃	H	wzór 2	C ₂₁ H ₂₆ O ₂	81,25	8,44	81,12	8,59	146-9/0,15	1,5314

centowe dawki, działające śmiertelnie po 24 godzinach (tablica IV).

Tablica IV

Związek (Przykład nr)	Dawka śmiertelna LD ₅₀ (much domowa)	Związek (Przykład nr)	LD ₅₀ (much domowa)
1	2	3	4
I	4.00	XXXIX	0.95
II	0.40	XLVIII	1.60
III	0.21	LXX	0.43
IV	0.47	LXXI	0.44
V	0.20	LXXII	0.18
VII	1.86	LXXIII	0.21
VIII	2.33	LXXIV	0.29
IX	2.00	LXXV	0.36
X	1.66	LXXVI	1.00
XII	0.62	LXXVII	1.19
XXVIII	0.97	LXXVIII	0.42
XXIX	0.86	LXXX	1.46
XXX	0.097	LXXXI	0.33
XXXII	0.16	LXXXII	0.99
XXXIV	0.41	XCVII	0.56
XXXV	1.55	aletryna	0.59
XXXVI	0.36	fatryna*	1.02

*) chryzantemian czterowodorotalimidometylu

KT₅₀ — czas, po którym następuje oszołomienie 50% badanych much

a: dodaje 5% (wagowo) eter butylopipeonylowy

5 b: 0,04% piretryn i 1,6% eteru butylopipronylowego

c: 1,5% eteru ośmiochlorodwupropylowego

d: 0,04% fatryna

10 e: 1,0% eteru butylopipeonylowego

f: 5% eteru ośmiochlorodwupropylowego

Przykład CVIII. Podobnie jak w przykładzie I, przygotowuje się oleiste preparaty zawierające niniejszy związek. Przy użyciu aparatu Nagasawa'ego do osadzania mgły (Bohhu Kagaku 18/41, 163-192), rozpyla się 0,5 ml każdego, oleistego preparatu pod ciśnieniem 1.4064 kg/cm². Po upływie 10 sekund otwiera się zamknięcie i grupę 20 dużych much domowych wystawia się na działanie osiadającej mgły. Obserwuje się liczbę much oszołomionych z upływem czasu. Po upływie 30 minut, muchy przenosi się do klatki obserwacyjnej utrzymywanej w temperaturze 25—27°C w ciągu 24 godzin i określa się liczbę martwych much. Wyniki przedstawiono w tablicy V.

Przykład X. Podobnie jak w przykładzie I, otrzymuje się oleisty preparat zawierający 0,2% niniejszego związku.

30 Przy zastosowaniu opisanej w przykładzie IX metody

Tablica V

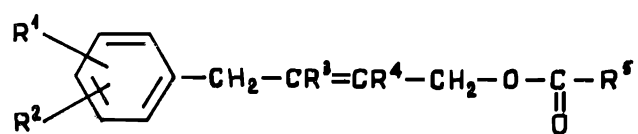
Oleisty związek nr	Preparat stężenia (%)	Uwagi	Procent much oszołomionych z upływem czasu					Stosunek śmiertelności	
			3 min.	5 min.	10 min.	15 min.	30 min.	%	KT ₅₀
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I	0.5		14		49				
II	0.5			39	77	90			6.3
II	0.5	a		60	85	98			4.6
III	0.5			46	62	89			6.0
III	0.5	a		86	93	100			3.0
IV	0.4					40			
V	0.4					70			
VIII	0.5		15		48				
IX	0.5		7		66				
X	0.5		7		60				
XI	1.0		7	67	58			100	
XI	0.16	b	46	68	100				4.5
XII	1.0		19	74					6.6
XII	0.3	a	38						4.5
XIII	0.5		41	81				100	
XXVIII	0.4					30			
XXIX	0.4					30			
XXXI	0.5		4	56	93			100	
XXXI	0.16	b	48	65	95			100	
XXXII	0.16	d	40	59					
XXXIII	0.5		9	53	94			100	
XXXIII	0.16	b	20	74	92			100	
XXXIV	1.0			45	74		96	100	
XXXIV	0.0			12	63		95	100	
XIXIV	0.1			0	8		67	78	
XXXIV	0.1	c		38	63			100	
XCVII	0.5	f	5		22			100	
XCVII	0.5	b	27		90			100	
XCVII	0.16		38	91	100			100	

Nagasawa'ego określa się czas, po którym następuje oszołomienie 50% badanych much (KT_{50}). Wyniki przedstawione w tabeli VI.

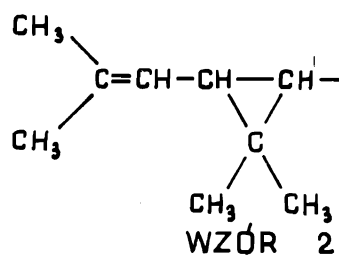
Tablica VI

Związek (Przykład nr)	Czas ogłuszenia połowy badanych much KT_{50}
XVI	7.0
XVII	6.8
XXIII	6.6
XXIV	3.7
XXXV	3.7
XXXIX	5.9
LXXI	4.4
LXXVI	3.5
LXXVII	2.5
LXXVIII	6.3
LXXXIX	2.7

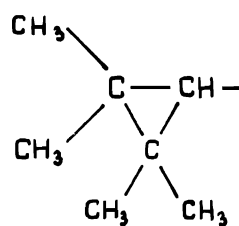
Środek owadobójczy, **znamienny tym**, że jako substancję
 5 czynną zawiera nowe estry kwasu cyklopropanokarboksylo-
 wego, o ogólnym wzorze 1, w którym R^1 i R^2 są jednakowe
 lub różne i oznaczają atom wodoru lub chlorowca, niższą
 10 grupę alkilową taką jak metylową, etylową, metoksylową
 R^3 i R^4 są jednakowe lub różne i oznaczają atom wodoru
 lub chlorowca, grupę metylową lub metoksylową albo R^3
 i R^4 stanowią łącznie wiązanie potrójne pomiędzy dwoma
 15 atomami węgla, do których są przyłączone a R^5 oznacza
 jedną grupę o wzorze 2, lub grupę o wzorze 3 oraz nośniki,
 rozcieńczalniki, środki pomocnicze i współdziałające, inne
 20 składniki owadobójcze i (lub) stosowane w rolnictwie
 chemikalia.



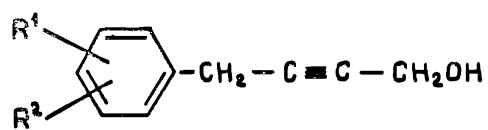
WZÓR 1



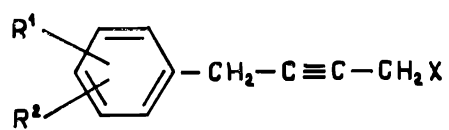
WZÓR 2



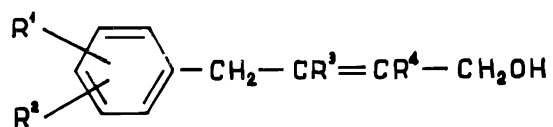
WZÓR 3



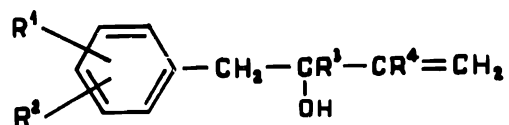
WZÓR 4



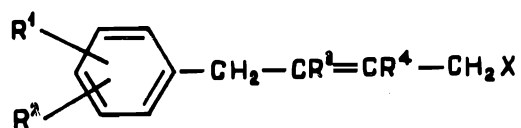
WZÓR 5



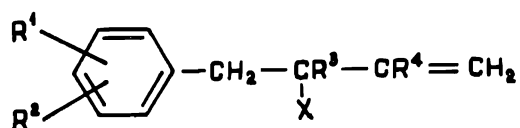
WZÓR 6



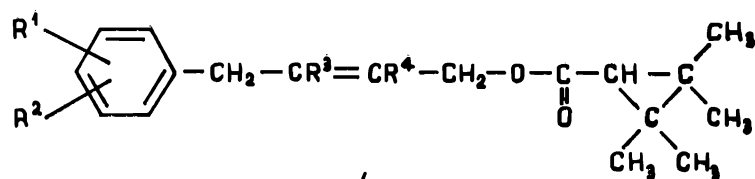
WZÓR 7



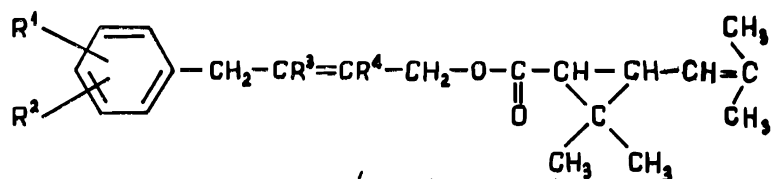
WZÓR 8



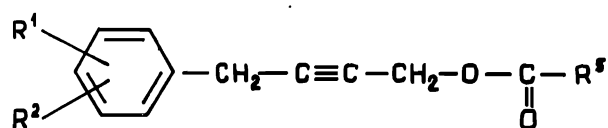
WZÓR 9



WZÓR 10



WZÓR 11



WZÓR 12