



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 20.04.74 (P. 170532)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.06.75

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1978

MKP AO1n 9/24

Int. Cl. ² AO1N 9/24

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Sumitomo Chemical Company Limited, Osaka
(Japonia)

Środek owadobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek owadobójczy, który oprócz znanego nośnika zawiera jako czynną substancję co najmniej jeden nowy ester kwasu cyklopropanokarboksylowego o wzorze 1, w którym R_1 oznacza atom wodoru lub chlorowca, rodnik alkilowy, alkenylový lub alkinylový o najwyżej 5 atomach węgla, grupę alkoksyalikilową o 1—4 atomach węgla, w grupie alkoksyalikilowej i 1—4 atomach węgla w rodniku alkilowym, grupę alkilatioalkilową o 1—4 atomach węgla w każdym rodniku alkilowym, grupę arylovą, grupę aryloalkilową o 1—4 atomach węgla w rodniku alkilowym, grupę aryloksyalikilową o 1—4 atomach węgla w rodniku alkilowym, grupę arylioalkilową o 1—4 atomach węgla w rodniku alkilowym, ewentualnie podstawiony rodnik alkenylový o 2—5 atomach węgla, cykloalkilowy o 3—6 atomach węgla, albo cykloalkenylový o 3—6 atomach węgla, ewentualnie zawierające w pierścieniu heteroatom, albo R_1 oznacza ewentualnie podstawiony rodnik furylový, furfurylový, tienylový, tenylový, cykloalkilowy o 3—6 atomach węgla lub cykloalkenylový o 3—6 atomach węgla, R_2 i R_3 są jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru, atomy chlorowca, niższe rodniki alkilowe, alkenylové lub alkinylové o najwyżej 5 atomach węgla, grupy arylové, grupy aryloalkilowe o 1—4 atomach węgla w rodniku alkilowym, lub mogą tworzyć wiązanie węgiel — węgiel, albo R_1 i R_3 przyłączone do końców czą-

2

stecki tworzą łańcuch polimetylenowy zawierający ewentualnie atom tlenu lub siarki, albo R_1 i R_2 przyłączone do końców cząsteczki tworzą łańcuch polimetylenowy zawierający ewentualnie atom tlenu lub siarki, R_4 oznacza atom wodoru lub rodnik metylový, R_5 oznacza atom wodoru, rodnik metylový, winylový, 1-propenylový, 2-metylo-1-propenylový, 2-metoksymetylo-1-propenylový, 1,3-butadienylový, 2-metylobutadienylový, 2-metoksykarbonylo-1-propenylový, 2,2-dwuchlorowinylový lub cyklopentylidenometylový, gdy R_4 oznacza atom wodoru, natomiast jeżeli R_4 oznacza rodnik metylový, wówczas R_5 oznacza rodnik metylový, a R_6 i R_7 oznaczają atomy wodoru lub rodniki metylové oraz środek owadobójczy zawierający te estry.

Sposób wytwarzania związków o wzorze 1 polega na reakcji alkoholu lub jego halogenku albo arylosulfonianu o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 , R_2 , R_3 i R_6 mają wyżej podane znaczenie, a A oznacza grupę hydroksylovą, arylosulfonyloksylovą lub atom chlorowca, z kwasem cyklopropanokarboksylowym o ogólnym wzorze 3, w którym R_4 , R_5 i R_7 mają wyżej podane znaczenie lub z reaktywną pochodną tego kwasu. Jako reaktywne pochodne kwasu cyklopropanokarboksylowego stosuje się halogenki, bezwodniki, niższe estry alkilowe i sole. Poniżej wyjaśniono szczegółowo syntezę estrów.

W przypadku stosowania alkoholu o wzorze 2,

w którym A oznacza grupę hydroksylową i kwasu karboksylowego o wzorze 3, reakcję prowadzi się w środowisku bezwodnym. Alkohol reaguje z kwasem karboksylowym w temperaturze pokojowej lub w podwyższonej temperaturze w obecności

czynnika odwadniającego, takiego jak dwucykloheksylokarbodiimid, przy czym żądany ester otrzymuje się z wysoką wydajnością.

W przypadku stosowania reaktywnej pochodnej kwasu karboksylowego, to jest halogenku o wzorze 3, reakcję halogenku z alkoholem o wzorze 2, w którym A oznacza grupę hydroksylową prowadzi się z zastosowaniem środka wiążącego chlorowcowodór, takiego jak trójetyloamina itp. Można stosować dowolny halogenek związku o wzorze 3 ale korzystnie stosuje się chlorek. Ewentualnie można stosować rozpuszczalnik, korzystnie obojętny, np. benzen, toluen lub benzynę.

W przypadku stosowania bezwodnika jako reaktywnej pochodnej kwasu karboksylowego o wzorze 3, nie jest wymagany żaden czynnik pomocniczy i bezwodnik poddaje się reakcji z alkoholem o wzorze 2, w którym A oznacza grupę hydroksylową. W tym przypadku, w celu przyspieszenia reakcji, stosuje się podwyższoną temperaturę i korzystnie obojętny rozpuszczalnik, taki jak toluen lub ksylen.

W przypadku stosowania niższego estru jako reaktywnej pochodnej kwasu karboksylowego o wzorze 3, reakcję tego estru z alkoholem o wzorze 2, w którym A oznacza grupę hydroksylową, prowadzi się w podwyższonej temperaturze, w obecności zasadowego katalizatora, takiego jak alkanolan sodowy, przy czym usuwa się z układu reakcyjnego wytwarzany w czasie reakcji alkohol o niskiej temperaturze wrzenia. Korzystnie stosuje się obojętny rozpuszczalnik, taki jak benzen, toluen itp. Jako niższy ester kwasu karboksylowego korzystnie stosuje się ester metylowy, etylowy, n-propylowy, izopropylowy lub n-butyłowy.

W celu otrzymania estru o wzorze 1 przy zastosowaniu halogenku alkoholu o wzorze 2, w którym A oznacza atom chlorowca, można stosować również inne reagenty niż kwas karboksylowy, a mianowicie podczas reakcji razem z kwasem karboksylowym można dodawać sól metalu alkalicznego lub sól organicznej trzeciorzędowej zasady. W celu ułatwienia prowadzenia reakcji ewentualnie stosuje się obojętny rozpuszczalnik, taki jak benzen lub aceton i ogrzewa mieszaninę do temperatury wrzenia rozpuszczalnika lub do temperatury bliskiej tej temperaturze. Jako halogenek alkoholu w tym przypadku korzystnie stosuje się chlorek, ale można także stosować inne halogenki, np. bromki.

W celu otrzymania estru o wzorze 1 przy użyciu arylosulfonianu alkoholu o wzorze 2 pozostałe reagenty i warunki reakcji stosuje się analogicznie jak w przypadku opisanym powyżej, w którym stosowano halogenek alkoholu. Najczęściej jako arylosulfonian stosuje się tosyłan.

Alkohol alkinyłowy o wzorze 2 jest związkiem

nowym i może być otrzymany łatwo na drodze reakcji aldehydu o wzorze 4 ze związkiem o wzorze $R_6-C\equiv M$ lub związkiem Grignarda o wzorze $R_6-C\equiv Mg$ według reakcji przedstawionej na schemacie. We wzorach występujących w tym schemacie R_1 , R_2 , R_3 i R_6 mają wyżej podane znaczenie, M oznacza atom metalu alkalicznego, np. litu, sodu lub potasu, a X oznacza atom chloru lub atom bromu.

Wyżej wymienione związki o wzorze 4 wytwarza się łatwo na drodze reakcji związku karboksylowego o wzorze 5, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie, z aldehydem o wzorze R_3-CH_2-CHO , w którym R_3 ma wyżej podane znaczenie, albo na drodze redukcji α , β -nienasyconego estru o wzorze 6, w którym R_1 , R_2 i R_3 mają wyżej podane znaczenie, a R oznacza rodnik alkilowy o najwyżej 5 atomach węgla. Związki o wzorze 4 można również otrzymać na drodze reakcji związku o wzorze $R_1-C\equiv C-CH_2OH$, w którym R_1 ma wyżej podane znaczenie, z glinowodorkiem litu i następnie utlenianiu otrzymanego alkoholu o wzorze 7. Oprócz tego, związki o wzorze 4 można również łatwo otrzymać przez utlenianie alkoholu o wzorze $R_1-C\equiv C-CH_2OH$.

W tablicy I podano przykłady związków o wzorze 1.

Tablica I

Numer związku	Nazwa związku	Wartość n_D^{25}	Wzór
1	2	3	4
1	ester 1-etynylo-2-butenyłowy kwasu chryzantemowego	1,4816	8
2	ester 1-etynylo-2-metylo-2-butenyłowy kwasu chryzantemowego	1,4853	9
3	ester 1-etynyłowy-3-metylo-2-butenyłowy kwasu chryzantemowego	1,4813	10
4	ester 1-etynylo-2-metylo-2-pentyłowy kwasu chryzantemowego	1,4836	11
5	ester 1-etynylo-2-etylo-2-heksenyłowy kwasu chryzantemowego	1,4820	12
6	ester 1-etynylo-2,4-heksadienyłowy kwasu chryzantemowego	1,5120	13
7	ester 1-etynylo-2-izopropilo-2-propenyłowy kwasu chryzantemowego	1,4783	14

1	2	3	4	5	1	2	3	4
29	kwasy 2',2'-dwumetylo-3'-cyklopentylidenometylocyklopropanokarboksylowego	1,5007	35	5	43	wy kwasu 2',2'',3'-trójmetylocyklopropanokarboksylowego	1,5405	49
30	ester 1-etynylo-2-metylo-2,5-kwasu chryzantemowego	1,5036	36	10		ester α -etynylo- β -metylo-3-nitrocynamylowy kwasu 2',2'-dwumetylo-3'-(1"-propenylo)cyklopropanokarboksylowego	1,5438	50
31	ester 1-etynylo-3-propargiloallilowy kwasu chryzantemowego	1,5124	37	15	44	ester α -etynylo- β -metylo-4-dwumetyloaminocynamylowy kwasu 2',2'-dwumetylo-3'-(1'',3''-butadienylo)cyklopropanokarboksylowego	1,5457	51
32	ester α -etynylocynamylowy kwasu chryzantemowego	1,5323	38	20	45	ester α -etynylo- β -metylo-4-cyjanocynamylowy kwasu 2',2'-dwumetylo-3'-(2''-metylo-1'',3''-butadienylo)cyklopropanokarboksylowego	1,5410	52
33	ester α -etynylo- β -metylo-4-metylocynamylowy kwasu chryzantemowego	1,5365	39	25		ester α -etynylo- β -metylo-4-izopropylcynamylowy kwasu chryzantemowego	1,5290	53
34	ester α -etynylo- β -metylo-2-chlorocynamylowy kwasu chryzantemowego	1,5343	40	30	46	ester α -etynylo- β -winylcynamylowy kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2'-metoksymetylo)-1'-propenylo)cyklopropanokarboksylowego	1,5371	54
35	ester α -etynylo- β -metylo-3,4-metylenodwuoksycynamylowy kwasu chryzantemowego	1,5410	41	35	47	ester α -etynylo- β -izopropylcynamylowy kwasu 2,2,3,3-czterometylocyklopropanokarboksylowego	1,5211	55
36	ester α -etynylo- β -bromocynamylowy kwasu chryzantemowego	1,5441	42	40	48	ester α -etynylo- β -propargilocynamylowy kwasu 2,2-dwumetylo-3-(2'-metoksymetylo-1'-propenylo)cyklopropanokarboksylowego	1,5385	56
37	ester α -etynylo- β -metylo-3,4-dwumetoksycynamylowy kwasu chryzantemowego	1,5606	43	45	49	ester α -etynylo- β -fenylcynamylowy kwasu 2,2,3-trójmetylocyklopropanokarboksylowego	1,5392	57
38	ester α -etynylo- β -metylo-3,4-dwumetoksycynamylowy kwasu chryzantemowego	1,5390	44	50	50	ester α -etynylo- β -benzylocynamylowy kwasu 2,2,3,3-czterometylocyklopropanokarboksylowego	1,5405	58
39	ester α -etynylo- β -metylo-3,4-dwumetoksycynamylowy kwasu chryzantemowego	1,5404	45	55	51	ester α -etynylo- β -fenylcynamylowy kwasu 2,2-dwumetylo-3-(1'-propenylo)cyklo-		
40	ester α -etynylo- β -metylo-3,4-dwumetoksycynamylowy kwasu chryzantemowego	1,5231	46	60	52			
41	ester α -etynylo- β -metylo-3,4-dwumetoksycynamylowy kwasu chryzantemowego	1,5350	47	65				
42	ester α -etynylo- β -metylo-3,4-dwumetoksycynamylowy kwasu chryzantemowego	1,5375	48					

Tablica I c.d.

1	2	3	4
53	propanokarboksylo- wego	1,5422	59
54	ester α -etynylo- γ -me- tylocynamyłowy chryzantemowego	1,5336	60
55	ester α -etynylo- β -me- tylocynamyłowy kwa- su 1,2,3-trójmetylo-3- -(2'-metylo-1'-prope- nylo)-cyklopropano- karboksylowego	1,5344	61
56	ester α -etynylo- β - -chlorocynamyłowy kwasu 1,2,2,3,3-penta- metylocyklopropano- karboksylowego	1,5366	62
57	ester α -etynylo- β -me- tylo-3,4-metyleno dwuokscynamyłowy kwasu 1',2',2'-trójme- tylo-1"-propenylo)- -cyklopropanokarbo- ksylowego	1,5340	63
58	ester α -(1-propynylo)- - β -metylocynamyłowy kwasu chryzantemo- wego	1,5431	64
59	ester α -etynylo- β -me- tylocynamyłowy kwa- su 2,2-dwumetylo-3- -(2',2'-dwuchlorowiny- lo)cyklopropanokar- boksylowego	1,5355	65
60	ester α -etynylo- γ -(2- -furylo)-allilowy kwa- su chryzantemowego	1,5376	66
61	ester α -etynylo- γ -(2- -tienylo)-allilowy kwasu chryzantemo- wego	1,5355	67
62	ester α -etynylo- γ -ben- zyloallilowy kwasu chryzantemowego	1,5331	68
63	ester α -etynylo- β -ety- locynamyłowy kwasu chryzantemowego	1,5393	69
64	ester 1-etynylo-2-bu- tyn-1-yłowy kwasu chryzantemowego	1,5303	70
65	ester 1-etynylo-2-pen- tyn-1-yłowy kwasu chryzantemowego	1,4822	71
		1,4901	72

Tablica I c.d.

1	2	3	4
66	ester 1-etynylo-2-hek- syn-1-yłowy kwasu chryzantemowego	1,4957	73
67	ester 1-etynylo-2-hep- tyn-1-yłowy kwasu chryzantemowego	1,5255	74
68	ester 1-etynylo-4-me- toksy-2-butyn-1-yło- wy kwasu chryzan- temowego	1,5293	75
69	ester 1-etynylo-5-me- toksy-2-pentyn-1-yło- wy kwasu chryzante- mowego	1,5421	76
70	ester 1-etynylo-4-eto- ksy-2-butyn-1-yłowy kwasu chryzantemo- wego	1,557	77
71	ester 1-etynylo-hek- san-2-yno-5-eno-1-yło- wy kwasu chryzante- mowego	1,4965	78
72	ester 1-etynyloheksa- -2,5-dwuyno-1-yłowy kwasu chryzantemo- wego	1,5051	79
73	ester 1-etynylohepta- -2-yno-6-eno-1-yłowy kwasu chryzantemo- wego	1,5032	80
74	ester 1-etynylohep- ta-2,6-dwuyno-1-yło- wy kwasu chryzan- temowego	1,502	81
75	ester 1-etynylo-6- -chloroheksa-2-yno-5- -eno-1-yłowy kwasu chryzantemowego	1,5096	82
76	ester 1-etynylo-4-fe- nylo-2-butyn-1-yłowy kwasu chryzantemo- wego	1,5121	83
77	ester 1-etynylo-5-fe- nylo-2-pentyn-1-yło- wy kwasu chryzan- temowego	1,5118	84
78	ester 1-etynylo-6-fe- nylo-2-heksyn-1-yło- wy kwasu chryzan- temowego	1,5102	85
79	ester 1-etynylo-4-fe- noksy-2-butyn-1-yło- wy kwasu chryzan- temowego	1,5296	86
80	ester 1-etynylo-3-fe- nylotio-2-butyn-1- -yłowy kwasu chry- zantemowego	1,5281	87
81	ester 1-etynylo-3-fe- nylo-2-propyn-1-yło-		

1	2	3	4	5	1	2	3	4
82	wy kwasu chryzantemowego	1,5109	88	5	93	ester 1-etynyloheksa-2-yno-5-eno-1-yłowy kwasu 2',2'-dwumetylocyklopropanokarboksylowego	1,4922	100
83	ester 1-(1'-propynylo)-heksa-2-yno-5-eno-1-yłowy kwasu chryzantemowego	1,4978	89	10	94	ester 1-etynyloheksa-2-yno-5-eno-1-yłowy kwasu 2',2'-dwumetylo-3'-cyklopentylidenometylocyklopropanokarboksylowego	1,5034	101
84	ester 1-etynylo-2-heksyn-1-yłowy kwasu 2',2',3',3'-czterometylocyklopropanokarboksylowego	1,5108	90	15	95	ester 1-etynylo-2-yno-5-eno-1-yłowy kwasu 2',2'-dwumetylo-3'-(2'',2''-dwuchlorowinylo)cyklopropanokarboksylowego	1,5065	102
85	ester 1-etynylo-2-heptyn-1-yłowy kwasu 2',2',3',3'-czterometylocyklopropanokarboksylowego	1,5048	91	20	96	ester 1-etynylo-2-yno-5-eno-1-yłowy kwasu dwumetylo-3'-(2''-metoksykarbonylo-1''-propenylo)cyklopropanokarboksylowego	1,5077	103
86	ester 1-etynylo-2-heptyn-1-yłowy kwasu 2',2',3',3'-czterometylocyklopropanokarboksylowego	1,5055	92	25	97	ester 1-etynyloheksa-2-yno-5-eno-1-yłowy kwasu 2,2'-dwumetylo-3'-(2''-metoksymetylo-1''-propenylo)cyklopropanokarboksylowego	1,5081	104
87	ester 1-etynylo-2-heptyn-1-yłowy kwasu 2',2',3',3'-czterometylocyklopropanokarboksylowego	1,5002	93	30	98	ester 1-etynyloheksa-2-yno-5-eno-1-yłowy kwasu 1',2',2',3',3'-pentametylocyklopropanokarboksylowego	1,4998	105
88	ester 1-etynylo-2-heptyn-1-yłowy kwasu 2',2',3',3'-czterometylocyklopropanokarboksylowego	1,5118	94	35	99	ester 1-etynyloheksa-2-yno-5-eno-1-yłowy kwasu 1',2',2'-trójmetylo-3'-(2''-metylo-1''-propenylo)cyklopropanokarboksylowego	1,4953	106
89	ester 1-etynylo-2-heptyn-1-yłowy kwasu 2',2',3',3'-czterometylocyklopropanokarboksylowego	1,5207	95	40	100	ester 1-etynyloheksa-2-yno-5-eno-1-yłowy kwasu 1',2',2'-trójmetylo-3'-cyklopentylidenocyklopropanokarboksylowego	1,5063	107
90	ester 1-etynylo-2-heptyn-1-yłowy kwasu 2',2',3',3'-czterometylocyklopropanokarboksylowego	1,5013	96	45	101	ester 1-etynyloheksa-2-yno-5-eno-1-yłowy kwasu 2',2'-dwumetylo-3'-winylocyklopropanokarboksylowego	1,5011	108
91	ester 1-etynylo-2-heptyn-1-yłowy kwasu 2',2',3',3'-czterometylocyklopropanokarboksylowego	1,497	97	50	102	ester 1-etynylo-3-(2'-cyklopentenyl)-allilowy kwasu chryzantemowego	1,5021	109
92	ester 1-etynylo-2-heptyn-1-yłowy kwasu 2',2',3',3'-czterometylocyklopropanokarboksylowego	1,4953	98	55	103	ester 1-etynylo-4-(1'-cyklopentenyl)-2-butenylowy kwasu chryzantemowego	1,5030	110
		1,4968	99	60				
				65				

1	2	3	4
104	ester 1-etynylo-2-metylo-3-(1'-cyklopentenylloallilowy kwasu chryzantemowego	1,5018	111
105	ester 1-etynylo-2-metylo-3-(2'-cyklopentenylloallilowy kwasu chryzantemowego	1,5066	112
106	ester 1-etynylo-3-cyklopentenylloallilowy kwasu chryzantemowego	1,4953	113
107	ester 1-etynylowy-3-(3'-cyklopentenylloallilowy kwasu 2",2"-dwumetylo-3"-/1",3"-butadienyllo-cyklopropanokarboksylowego	1,5014	114
108	ester 1-etynylo-2-etylo-3-(1'-cyklopentenylloallilowy kwasu chryzantemowego	1,5101	115
109	ester 1-etynylo-2-etylo-3-(1'-cyklopentenylloallilowy kwasu chryzantemowego	1,5243	116
110	ester 1-etynylo-2-metylo-3-(2-cyklopentenylloallilowy kwasu 2",2"-dwumetylo-3"--(1"-propenyllo)cyklopropanokarboksylowego	1,5019	117
111	ester 1-etynylo-2-metylo-4-(1'-cyklopentenyllo)-2-butenylowy kwasu 2",2"-dwumetylo-3"-cyklopentylidenometyllo-cyklopropanokarboksylowego	1,5206	118
112	ester 1-etynylo-4-(4-oksa-1'-cyklopentenyllo)-2-butenylowy kwasu chryzantemowego	1,5347	119
113	ester 1-etynylo-2-metylo-3-cykloheksylloallilowy kwasu chryzantemowego	1,4998	120
114	ester 1-etynylo-2-metylo-3-(3'-cykloheksenylloallilowy kwasu chryzantemowego	1,5079	121
115	ester 1-etynylo-3-(3'-cykloheksenylloallilowy kwasu 2",2"-dwumetylo-3"-(1"-propenyllo)-cyklopropanokarboksylowego	1,5004	122

1	2	3	4
116	ester 1-etynylo-3-(2'-cykloheksenylloallilowy kwasu 2",2",3",3"-czterometyllo-cyklopropanokarboksylowego	1,4911	123
117	ester 1-etynylo-4-(1'-cykloheksenyllo)-2-butenylowy kwasu 2",2",3"-trójmetylo-cyklopropanokarboksylowego	1,4938	124
118	ester 1-etynylo-2-metylo-3-(3'-cykloheksenylloallilowy kwasu 2",2"-dwumetylo-cyklopropanokarboksylowego	1,4982	125
119	ester 1-etynylo-2-metylo-4-(2'-cykloheksenyllo)-2-butenylowy kwasu chryzantemowego	1,5107	126
120	ester 1-etynylo-3-(3'-cykloheksenylloallilowy kwasu 2",2"-dwumetylo-3"--(2",2"-dwuchlorowinylo)cyklopropanokarboksylowego	1,5263	127
121	ester 1-etynylo-2-metylo-3-(3'-cykloheksenylloallilowy kwasu 2",2"-dwumetylo-3"-cyklopentylidenometyllo-cyklopropanokarboksylowego	1,5239	128
122	ester 1-etynylo-2-metylo-3-(2'-oksa-3'-cykloheksenylloallilowy kwasu 2",2"-dwumetylo-3"-(1",3"-butadienyllo)-cyklopropanokarboksylowego	1,5374	129
123	ester 1-etynylo-3-(5'-oksa-3'-cykloheksenylloallilowy kwasu chryzantemowego	1,5358	130
124	ester 1-etynylo-2-etylo-3-(2'-oksa-3'-cykloheksenylloallilowy kwasu 2",2"-dwumetylo-3"-(1"-propenyllo)cyklopropanokarboksylowego	1,5341	131
125	ester 1-etynylo-2-metylo-3-(2'-oksacykloheksylloallilowy kwasu chryzantemowego	1,5294	132
126	ester 1-etynylo-2-me-		

1	2	3	4
127	tylo-2-pentenylowy kwasu 2',2'-dwumetylo-3'-dwuchlorowinylocyklopropanokarboksylowego	1,5307	133
128	ester 1-etynylowy-2-metylo-2,5-heksadien-1-yłowy kwasu 2',2'-dwumetylo-3'-dwuchlorowinylocyklopropanokarboksylowego	1,5085	134
129	ester 1-etynylowy-2-metylo-2,6-heptadien-1-yłowy kwasu chryzantemowego	$n_D^{16,5} = 1,4882$	135
130	ester 1-etynylowy-2-metylo-2-butenylowy kwasu 2',2'-dwumetylo-3'-(2'',2'')-dwuchlorowinylocyklopropanokarboksylowego	$n_D^{17} = 1,4921$	136
131	ester α -etynylowy- γ -benzylloallilowy kwasu 2',2'-dwumetylo-3'-(2'',2'')-dwuchlorowinylocyklopropanokarboksylowego	$n_D^{17} = 1,4772$	137
132	ester α -etynylowy- γ -fenyloallilowy kwasu 2',2'-dwumetylo-3'-(2'',2'')-dwuchlorowinylocyklopropanokarboksylowego	$n_D^{20} = 1,5011$	138
133	ester α -etynylowy- γ -fenyloallilowy kwasu 2',2'-dwumetylo-3'-(2'',2'')-dwuchlorowinylocyklopropanokarboksylowego	$n_D^{21,5} = 1,5034$	139
134	ester α -etynylowy- β -bromocynamylowy kwasu 2',2'-dwumetylo-3'-(2'',2'')-dwuchlorowinylocyklopropanokarboksylowego	$n_D^{21,5} = 1,5121$	140
135	ester α -etynylowy- β -bromocynamylowy kwasu 2',2'-dwumetylo-3'-(2'',2'')-dwuchlorowinylocyklopropanokarboksylowego	$n_D^{21,5} = 1,5022$	141
136	ester α -etynylowy- β -me-	$n_D^{22} = 1,5008$	142

1	2	3	4
137	tylo-(2,6-dwumetylo-4-metoksyłowy kwasu 2',2'-dwumetylo-3'-(2'',2'')-dwuchlorowinylocyklopropanokarboksyłowego	$n_D^{22} = 1,4997$	143
138	ester α -etynylowy- γ -metylo-4-cyjanocynaamylowy kwasu 2',2'-dwumetylo-3'-(2'',2'')-dwuchlorowinylocyklopropanokarboksyłowego	$n_D^{22} = 1,5123$	144
139	ester α -etynylowy- β -metylo-metylenodwuoksycynamylowy kwasu 2',2'-dwumetylo-3'-(2'',2'')-dwuchlorowinylocyklopropanokarboksyłowego	$n_D^{21,5} = 1,5003$	145
140	ester α -etynylowy- γ -(2-furylo)-allilowy kwasu 2',2'-dwumetylo-3'-(2'',2'')-dwuchlorowinylocyklopropanokarboksyłowego	$n_D^{21,5} = 1,4983$	146
141	ester α -etynylowy- γ -(2-furylo)-allilowy kwasu 2',2'-dwumetylo-3'-(2'',2'')-dwuchlorowinylocyklopropanokarboksyłowego	$n_D^{20} = 1,4975$	147
142	ester α -etynylowy- γ -fenyloallilowy kwasu 2',2'-dwumetylo-3'-(2'',2'')-dwuchlorowinylocyklopropanokarboksyłowego	$n_D^{20} = 1,4935$	148
143	ester 1-etynylowy-4-metoksy-2-butyln-1-yłowy kwasu dwumetylo-3'-(2'',2'')-dwuchlorowinylocyklopropanokarboksyłowego	$n_D^{20} = 1,4955$	149
144	ester 1-etynylowy-4-metoksy-2-butyln-1-yłowy kwasu 2',2'-dwumetylo-3'-(2'',2'')-dwuchlorowinylocyklopropanokarboksyłowego	$n_D^{20} = 1,4943$	150
145	ester 1-etynylowy-3-propargiloallilowy kwa-	$n_D^{21,5} = 1,4990$	151

1	2	3	4
146	su 2',2'-dwumetylo-3'-(2'',2'')-dwuchlorowinylo)-cyklopropanokarboksylowego	$n_D^{25} = 1,5083$	152
147	ester 1-etynylo-2-metylo-3-propargiloalilowy kwasu chryzantemowego	$n_D^{25} = 1,5099$	153
148	ester 1-etynylo-2-metylo-3-propargiloalilowy kwasu 2',2'-dwumetylo-3'-(2'',2'')-dwuchlorowinylo)-cyklopropanokarboksylowego	$n_D^{25} = 1,5045$	154
149	ester 1-etynylo-2-metylo-hepta-2-eno-6-yno-1-yloowy kwasu chryzantemowego	$n_D^{25} = 1,4988$	155
150	ester 1-etynylo-2-metylohepta-2-eno-6-yno-1-yloowy kwasu 2',2'-dwumetylo-3'-(2'',2'')-dwuchlorowinylo)-cyklopropanokarboksylowego	$n_D^{25} = 1,4963$	156
151	ester 1-etynylohepta-2-eno-6-yno-1-yloowy kwasu chryzantemowego	$n_D^{25} = 1,4951$	157
152	ester 1-etynylo-2-metylo-3-benzyloalilowy kwasu 2',2'-dwumetylo-3'-(2'',2'')-dwuchlorowinylo)-cyklopropanokarboksylowego	$n_D^{25} = 1,5121$	158
153	ester 1-etynylo-2-metylo-3-benzyloalilowy kwasu chryzantemowego	$n_D^{25} = 1,5135$	159
154	ester 1-etynylo-2,5-heksadienylowy kwasu chryzantemowego		160
	ester 1-etynylo-2,6-heptadienylowy kwasu chryzantemowego		161

Znane są różne substancje owadobójcze stanowiące estry kwasu cyklopropanokarboksylowego, a kilka z tych estrów stosuje się jako składniki środków owadobójczych. Związki te wykazują dużą szybkość działania na szkodliwe owady i owady nie uodporniają się na ich działanie. Jednakże związki te są stosunkowo bardzo kosztowne i dlatego poświęcono wiele badań syntezie ich homologów, a mianowicie estrów wykazujących doskonałe właściwości owadobójcze, zwłaszcza w ich alkoholowej części. W wyniku badań stwierdzono,

że związki o wzorze 1 wykazują w praktyce znacznie lepsze właściwości niż znane estry kwasu cyklopropanokarboksylowego, a mianowicie nie tylko znacznie skuteczniej zwalczają owady, lecz także działają szybciej i mają nieznacznie tylko toksyczność w stosunku do ssaków. Mogą one być wytwarzane łatwo i przy niskich kosztach i wykorzystywane nie tylko do zwalczania niepożądanych owadów przy zachowaniu odpowiednich warunków sanitarnych, lecz także do chemicznego zwalczania szkodliwych owadów w rolnictwie, ogrodnictwie i przechowywalnictwie zbóż.

Środki według wynalazku mają szerokie zastosowanie w celu zapobiegania plagom owadów i dla zwalczania szkodliwych owadów podczas przechowywania zbóż. Ponadto stosuje się je w rolnictwie i leśnictwie do zwalczania zielonych owadów skoczkwatych, zarazy, zarazy ryżowej, larw, szkodników ryżu, gąsienic motyli, barczatkowatych itp. Środki te są wyjątkowo mało toksyczne i nieszkodliwe dla ssaków i mogą być stosowane przed zebraniem zbóż i innych produktów, do zabezpieczania pakowanych produktów i do zwalczania szkodliwych owadów podczas przechowywania zbóż i hodowli roślin domowych.

Estry kwasu cyklopropanokarboksylowego o wzorze 1 mają doskonałe działanie owadobójcze i szybkość działania lepszą od znanych estrów kwasu chryzantemowego.

Środki według wynalazku mają postać preparatów takich jak ciecz do spryskiwania, koncentraty do wytwarzania emulsji, pyły, aerozole, proszki, żelazne, granulaty, krazki przeciw komarom, preparatów do odymiania sposobami stosowanymi w tego rodzaju technice. Ewentualnie środki te mogą zawierać znane rozcieńczalniki i substancje pomocnicze oraz znane substancje owadobójcze.

Substancje czynne zawarte w środkach według wynalazku mogą wykazywać jeszcze lepszą aktywność owadobójczą, jeżeli stosuje się je w połączeniu z co najmniej dwoma innymi związkami i mogą mieć lepszy efekt działania owadobójczego, jeżeli stosuje się je w mieszaninie z synergentami. Jako synergenty stosuje się piretroidy, takie jak α -[2-(2-butoksyetoksy)-etoksy]-4,5-metylenodwukso-2-propylo-toluen) tak zwany „piperonylobutotlenel”, 1,2-metylenodwukso-4-[2-(octylosulfinylo)propylo]-benzen (tak zwany „sulfotlenek”), 4-(3,4-metylenodwuksofenylo)-5-metylo-1,3-dioksan (preparat „Surfoksan”), N-(2-etyloheksylo)-bicyklo(2,2,1) hepta-5-eno-2,3-dwukarboksyimid (preparat „MGK-264”), eter octachlorodwupropyloowy (preparat „S-421”) i tiocyjanooctan izobornylowy (preparat „Thanite”) oraz inne synergenty alletryny i piretryny. Jeżeli jako stabilizatory stosuje się pochodne fenolu, takie jak BRT, pochodne bisfenolowe lub aryloaminowe, takie jak fenyl- α -cyfityloamina, wówczas otrzymuje się środek owadobójczy, który jest bardziej trwały w działaniu.

Ponadto środki według wynalazku mogą być stosowane w mieszaninach z innymi związkami fizjologicznie czynnymi, np. z piretryną (ekstrakt pyretum), innymi znanymi estrami kwasu karboksylowego o właściwościach owadobójczych, ta-

Tablica II

Badany związek Numer z tabli- cy 1	KT ₅₀ (minuty i sekundy)	
	północny komar domowy	mucha domowa
1.	7'06"	8'00"
2.	6'30"	7'42"
4.	5'54"	7'00"
6.	6'36"	7'24"
11.	5'00"	6'36"
12.	5'06"	6'24"
21.	4'30"	5'00"
alletryna	8'36"	17'00"
7.	6'12"	7'00"
postać d-cis		
trans	9'48"	4'54"
postać d-trans	4'12"	4'98"
86.	4'18"	5'30"
89.	4'70"	5'54"
90.	5'42"	5'06"
91.	5'18"	5'24"
92.	5'30"	5'00"
126.	4'00"	4'18"
alletryna	8'24"	17'30"

kimi jak alletryna, N-(chryzantemoksymetylo-3,4,5,6-czterowodoroftalimid („Tetrametryna”), ester 5-benzyl-3-furylometylowy kwasu chryzantemowego („Resmetryna”), oraz optyczne i geometryczne izomery tych związków, związki organiczne chloru o właściwościach owadobójczych, takie jak DDT, BHC i metoksychlor. Oprócz tego, związki o wzorze 1 można stosować w mieszaninach ze związkami fosforu o właściwościach owadobójczych, takimi jak 0,0-dwumetylo-0-(3-metylo-4-nitrofenylo)-fosforotioian („fenitrothion”), 0,0-dwumetylo-0-(2,2-dwuchlorowinylo)-fosforan (DDVP), 0,0-dwumetylo-0-(3-metylo-4-metylmerkaptofenyl)-fosforotioian (nazwa handlowa Bayoid), 0,0-dwumetylo-0-1-(2',4'-dwuchlorofenyl)-2-chlorowinylofosforan (nazwa handlowa Vinyphate), 2-metoksy-44-1,2,3-benzodioxafosforyno-2-siarczek (nazwa handlowa Salithion), octan etylodwumetylodwutiofosforylofenolu (nazwa handlowa Cyanox), 0,0-dwumetylo-1-hydroksy-2,2,2-trójkloroetylofosforan (nazwa handlowa Dipterex) i 2-izopropyl-4-metylopirymidyl-6-dwuetiotiofosforan (nazwa handlowa Diaziaon).

Środki według wynalazku mogą ponadto zawierać karbaminiany o właściwościach owadobójczych, takie jak N-metylokarbaminian 1-naftyłu, N-metylokarbaminian 3,4-dwumetylofenylu, N-metylokarbaminian 3,5-dwumetylofenylu, N-metylokarbaminian 2-izopropoksyfenylu (nazwa handlowa Gunoida) i S-metylo N-[(metylokarbamioilo)-oksy] tioacetoimid (nazwa handlowa Lannate), substancje owadobójcze, takie jak N'-(2-metylo-4-chlorofenyl)-N,N-dwumetylo formamidyna (nazwa handlowa „Dalecora” i chlorowodorek 1,3-bis(karbamioilo)-2-N,N-dwumetyloamino/propanu (nazwa handlowa „Cartap”) lub inne chemiczne środki rolnicze, takie jak grzybobójcze, rozrobójcze, chwastobójcze, nawożące itp.

W celu wyjaśnienia i porównania efektywności działania środków według wynalazku i znanych alletryn przedstawiono poniższe testy. Testy te przedstawiają działanie różnych związków o wzorze 1, i ich geometrycznych i optycznych izomerów.

Test I. Stosuje się spirale przeciwkomarowe zawierające 0,6% związków nr 1, 2, 4, 6, 11, 12, 21, 71 i ich izomerów to jest związków nr 86, 89, 90, 91, 92 oraz alletrynę, opisane w przykładach XVI—XVIII. Do komór szklanych o pojemności 70 cm³ wprowadza się po 20 dorosłych osobników północnego komara domowego i muchy domowej. W centralnym miejscu komory zawierającej północne komary domowe umieszcza się 1 g krążka przeciwkomarowego i w centralnym miejscu komory zawierającej muchy domowe umieszcza się 1 g krążka przeciwkomarowego. Następnie oblicza się liczbę padanych owadów i czas w którym padło 50% owadów (KT₅₀).

Otrzymane wyniki przedstawiono w tablicy II.

Test II. Ze związków o numerach 1, 4, 5, 29, 68, 71, 79, 102, 109, 111, 126—130 i 142—144 oraz piretryny i nafty pozbawionej zapachu wytworzono środek w postaci oleju do rozpylania. Stosując po 5 ml każdego z otrzymanych środków, wytwarzano za pomocą urządzenia Campbel'a opa-

dającą mgłę [(Soap and Sanitary Chemicals, Vol. 14, Nr. 6, 119, (1938)], a następnie po opryskaniu pozostawiano wylot urządzenia otwarty w ciągu 20 sekund.

Grupę około 100 dorosłych much domowych wystawiono na działanie opadającej mgły w ciągu 10 minut, po czym przeniesiono muchy do klatki obserwacyjnej, żywiono i pozostawiono w temperaturze pokojowej. Po upływie 1 dnia obliczono martwe i żywe muchy i określano współczynnik śmiertelności. Test powtarzano kilkakrotnie. Obliczoną wartość LC₅₀ (stężenie związku potrzebne do zabicia połowy owadów (przedstawiono w tablicy III)).

Test III. Środek w postaci oleju otrzymany jak opisano poniżej w przykładach I, III, IV, VI, VII stosowano do rozpylania w ilości 5 ml za pomocą urządzenia Campbell'a (Soap and Sanitary Chemicals, Vol. 14, nr 6, 119 (1938) i na działanie wytworzonej mgły wystawiane muchy domowe w ciągu 10 minut. Następnie muchy potraktowano jak w teście II i następnego dnia stwierdzono 80% śmiertelności.

Test IV. Do komory szklanej o pojemności 70 cm³ wprowadzono 50 dojrzałych komarów. Następnie za pomocą rozpylacza pod ciśnieniem około 10 atm wprowadzono 0,7 mililitrów oleistego środka otrzymanego w przykładzie XII. Stwierdzono, że po upływie 10 minut zginęło 80% komarów.

Test V. Środek w postaci emulsji otrzymany sposobem opisanym w przykładzie VIII rozcieńczano wodą w stosunku 1:10000. Do pojemnika o długości 23 cm, szerokości 30 cm i wysokości 6 cm wprowadzono 2 litry otrzymanego roztworu, a następnie 100 larw komarów. Następnego dnia stwierdzono ponad 90% śmiertelności larw.

Tablica III

Badany związek Numer z tablicy 1	LC ₅₀ (mg/100 ml)
68	400
71	290
79	83
102	60
109	34
111	41
142	120
143	82
144	29
piretryna	210
1	550
4	140
5	240
29	90
126	30
127	25
128	90
129	23
130	130
alletryna	350

Test VI. Do komory szklanej o pojemności 70 cm³, wyposażonej w napędzany elektrycznie wentylator o średnicy 13 cm wprowadzono 50 dojrzałych komarów, po czym w komorze umieszczono spirale przeciw komarom otrzymane według przykładów XVI i XVIII i zapalono na obu końcach. W ciągu 20 minut stwierdzono ponad 80% śmiertelności komarów. Następnego dnia śmiertelność wynosiła więcej niż 80%.

Test VII. Do komory szklanej o pojemności 70 cm³ wprowadzono 50 dojrzałych komarów i postępując w sposób opisany w teście 6 badano działanie środków do odymiania otrzymanych według przykładów XIX, XX i XXV. W ciągu 20 minut zaobserwowano ponad 80% śmiertelności.

Test VIII. Działanie owadobójcze aerozoli otrzymanych według przykładów X—XV przeciw dojrzałym muchom domowym badano za pomocą aerolowego testu z zastosowaniem komory Peet Gratego, sposobem opisanym w Soap and Chemical Specialties Bluebook (1965). Po opryskaniu w ciągu 15 minut stwierdzono, że ponad 80% much zostało obezwładnionych, a wskaźnik śmiertelności ustalony następnego dnia wynosił 70%.

Test IX. Z środka w postaci pyłu otrzymanego według przykładu XXIV wytwarzano na dnie szalek Petriego o średnicy 14 cm zawieszinę w postaci warstwy w ilości 2 g/m². Ściankę szalki na wysokości około 1 cm od dna wysmarowano masłem. Następnie wprowadzono 10 dojrzałych karaluchów i pozostawiono je w szalkach w ciągu 30 minut. Po upływie 3 dni stwierdzono ponad 70% śmiertelności karaluchów.

Test X. Emulsję otrzymaną w przykładzie XXIV rozcieńczano wodą w stosunku 1:100 i 10 ml roztworu opryskano rośliny ryżu hodowanego

w ciągu 45 dni w doniczkach Wagnera 1/50000. Doniczki pokryto siatką i pod siatkę wprowadzono 30 dojrzałych osobników zielonych skoczków ryżowych. Po jednym dniu stwierdzono, że ponad 70% skoczków było martwych.

Test XI. Około 20 sadzonek ryżu hodowanych w ciągu 20 dni po zasianiu w doniczkach o średnicy 8,5 cm spryskiwano środkami wytworzonymi w sposób opisany w przykładach VIII, XXII i XXIV i rozcieńczonymi 200 krotnie wodą. Po osuszeniu powietrzem doniczki pokrywano drucianymi siatkami i wprowadzano po 30 dojrzałych skoczków. Po 24 godzinach stwierdzono śmiertelność ponad 80%.

Test XII. 10 larw chrząszcza tytoniowego w 3 i 4 stadium rozwoju włożono do szalek Petriego o średnicy 17 cm. Następnie larwy spryskiwano 1 ml związków nr 4, 11, 28, 92, 94, 95, 109 i 111 w postaci 50 krotnie rozcieńczonych wodą środków otrzymanych według przykładu XXIV. Po opryskaniu larwy wybierano i umieszczano w innej szalce Petriego, zawierającej liście kapusty chińskiej. Po 48 godzinach stwierdzono, że ponad 90% larw było martwych.

Test XIII. 1 g środka w postaci granulek otrzymanego według przykładu XXIII dodano do 10 litrów wody w polietylenowym wiadrze o pojemności 14 litrów. Po 1 dniu w wiadrze z wodą umieszczono około 100 larw późnocnego komara domowego. W ciągu 24 godzin zginęło ponad 90% larw komara.

Test XIV. Rośliny fasoli zwykłej w stadium drugiego liścia, które po 9 dniach od zasiania źle rozwijały się, zakażono 10—15 roztocznymi i pozostawiono w pokoju w temperaturze 27°C na okres 1 tygodnia. Następnie rośliny opryskiwano koncentratem emulsyjnym otrzymanym według przykładu XXIV, rozcieńczonym 500 krotnie wodą. Stosowano po 10 ml roztworu na doniczkę. Po 10 dniach stwierdzono, że stan roślin w żadnym przypadku nie uległ pogorszeniu.

Test XV. Rośliny ryżu w stadium krzewienia sadzono w doniczkach Wagnera, przy czym utrzymywano wodę na poziomie 5 cm. Związek nr 4 w postaci środka otrzymanego według przykładu XXIII stosowano na doniczkę w ilości 10 kg/1000 m² i doniczki pokrywano siatkami drucianymi, pod które wprowadzono po 20 dorosłych skoczków. Po 24 godzinach stwierdzono, że śmiertelność wyniosła 90%.

Test XVI. Pod osłonami z winylu hodowano kapustę chińską. Liście kapusty zakażano larwami chrząszczy szkodników tytoniu i larwami szkodników kapusty. Powierzchnie pod osłonami umieszczonymi na wysokości 2 m podzielono na działki po 30 m² i pod osłonami umieszczono na ogrzewanych płytkach po 10 g związku nr 1 i 4 w postaci 40% proszku zwilżalnego. W rezultacie nie stwierdzono żadnego wzrostu uszkodzenia roślin.

Test XVII. Około 20 sadzonek ryżu hodowanych w ciągu 20 dni po zasianiu w doniczkach kwiatowych o średnicy 8,5 cm opryskiwano emulsyjnym koncentratem otrzymanym według przykładu XXIV, rozcieńczonym uprzednio 400 krotnie wodą.

Po osuszeniu powietrzem doniczki pokrywano drucianymi siatkami, pod które wprowadzano po 20 dojrzałych much domowych. Obserwacje prowadzono po 24 godzinach i wyniki podano w tabelicy IV.

Tablica IV

Badany związek Numer z tabli- cy 1	Śmiertelność (%)	
	po 1 dniu	po 6 dniach
31	100	75,8
32	100	100
39	100	85,0
40	100	66,7
62	100	100
63	100	53,3
Meobal	100	40,0

Meobal oznacza karbaminian 3,4-dwumetylofenylo-N-metylowy

Test XVIII. Około 30 sadzonek rzu, hodowanych w ciągu 20 dni po zasianiu w doniczkach kwiatowych o średnicy 8,5 cm opryskiwano związkami nr 31, 32, 35, 39, 40, 42, 45, 48, 55, 59, 60, 63, 131—134 i 139 w postaci emulsji, które rozcieńczano 50 krotnie wodą. Doniczki umieszczono w naczyniach przykrytych gazą, pod którą wprowadzono szczepy skoczków uodpornione i nie uodpornione. Po 1 i 24 godzinach badano śmiertelność owadów. Po 1 godzinie śmiertelność w każdym przypadku wynosiła ponad 50%, a po 24 godzinach 80%.

Test XIX. Koncentraty otrzymane w przykładzie XXIV rozcieńczano 100 krotnie wodą. Otrzymanymi roztworami opryskiwano kapustę chińską rosnącą w stadium 5—6 liści, stosując po 10 ml roztworu na 1 doniczkę. Po osuszeniu powietrzem liście zakażono larwami tanńsisa krzyżowiaczka. Po 24 godzinach stwierdzono ponad 80% śmiertelności larw.

Test XX. Związki nr 31, 32, 62 i 63 w postaci 5% środka do opylania stosowano w ilości 3 kg/1000 m² powierzchni pola kapusty chińskiej w 40 dni po zasianiu. W ciągu 1 miesiąca co 5 dni na liściach kapusty chińskiej układano po około 9000 jaj chrząszcza szkodnika tytoniu. W ciągu 2 miesięcy nie stwierdzono żadnego uszkodzenia liści kapusty.

Test XXI. Po 30 dojrzałych larw północnego komara domowego wprowadzono do zlewek zawierających po 200 ml rozcieńczonego koncentratu emulsyjnego otrzymanego według przykładu XXIV. Po 24 godzinach obliczono żywe oraz martwe osobniki i na tej podstawie określono wartość LC₅₀. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabelicy V.

Test XXII. Z środka w postaci oleju otrzymanego według przykładu II wytworzono mgłę za pomocą urządzenia Campbell'a (Soap and Sanitary Chemicals, Vol. 14, nr 6, 119, (1938). 100 dojrzałych much domowych poddano działaniu tej mgły

Tablica V

Badany związek Numer z tablicy 1	Wartość LC ₅₀
31	0,12
37	0,069
33	0,34
34	0,14
67	0,034
63	0,14

w ciągu 10 minut, po czym muchy pozostawiono, dając im pokarm. Następnego dnia policzono żywe i martwe osobniki. Wyniki podano w tabelicy VI.

Tablica VI

Badany związek Numer z tablicy 1	Śmiertelność %
31	92
32	96
62	93
63	95
136	90
137	100
138	100
139	95

Test XXIII. Emulsję otrzymaną przez rozcieńczenie wodą związków nr 31, 32, 33, 34, 35, 46 i 63 podawano doustnie samicom myszy o masie ciała około 20 g. Na podstawie liczby żywych i martwych myszy po 48 godzinach obliczono wartość LD₅₀. Wyniki podano w tabelicy VII.

Tablica VII

Badany związek Numer z tablicy 1	Wartość LD ₅₀ mg/kg
31	500
32	500
33	600
34	600
35	600
46	600
63	600

Test XXIV. Z środków w postaci oleju zawierające związki nr 31, 62, 131, 132, 133, 134, 135, 139 w różnym stężeniu, otrzymane według przykładu I, wytworzono mgłę za pomocą urządzenia Campbell'a (Soap and Sanitary Chemicals, Vol. 14, nr 6, 119 (1938). Na działanie tej mgły wystawiono 100 dojrzałych much domowych w ciągu 10 minut. Następnie dano muchom pożywienie i

następnego dnia obliczano żywe i martwe osobniki oraz wartość LD₅₀. Wyniki podano w tablicy VIII.

Tablica VIII

Badany związek Numer z tablicy I	LD ₅₀ mg/100 ml
31	250
62	210
131	52
132	32
133	50
134	100
135	98
139	86
alletryna	350

Przykład I. W celu otrzymania oleistych preparatów 0,2 części wagowej każdego ze związków nr nr 2, 4, 6, 14, 16, 20, 21, 24, 28, 71, 72, 90, 91, 92, 93, 94, 102, 103, 106, 110, 114, 120, 121, 126—130, 131—139, 142—144 rozpuszcza się w 99,8 części wagowych nafty.

Przykład II. W celu otrzymania oleistego preparatu 1 części wagowej każdego ze związków nr nr 31—63 rozpuszcza się w 99 częściach wagowych nafty.

Przykład III. W celu otrzymania oleistego preparatu do rozpylania w postaci mgły 0,5 części wagowej każdego ze związków nr 10, 11, 13, 15, 19, 22, 23, 25 i 102—125 rozpuszcza się w 99,5 częściach nafty.

Przykład IV. W celu otrzymania oleistego preparatu, 0,1 części wagowej każdego ze związków nr nr 1—5, 7, 9, 10—12, 14, 16—18, 20—26, 28, 71, 72, 86, 89, 94, 95, 102—106, 110—112, 121 i 122 oraz po 0,5 części wagowej butanolanu piperonylu rozpuszcza się w 99,4 częściach wagowych nafty.

Przykład V. W celu otrzymania oleistego preparatu, 1,5 części wagowych każdego ze związków nr 31—37, 39, 40—42, 44—48, 50—52, 54 i 62 rozpuszcza się w 98,2 częściach wagowych nafty.

Przykład VI. W celu otrzymania oleistego preparatu, 0,1 części wagowej każdego ze związków nr 1—5, 8, 16, 27, 31—33, 36, 37, 102—106, 109, 116, 117, 126—130 i 0,2 części wagowej DDVP rozpuszcza się w 99,7 częściach wagowych nafty.

Przykład VII. W celu otrzymania oleistego preparatu, 0,2 części wagowej każdego ze związków nr 67—70, 76—82 i 98—101 oraz 0,2 g części wagowych DDVP rozpuszcza się w 99,6 częściach wagowych nafty.

Przykład VIII. W celu otrzymania preparatów ze środka w postaci emulsji, miesza się 10 części wagowych każdego ze związków nr 1—4, 16, 28, 71, 72, 90, 91, 92, 94, 95, 126—130, 102—125 i 142 oraz 20 części wagowych „S-421”, 15 części wagowych środka powierzchniowo czynnego „Sorpól SM-200” wytwarzanego przez firmę Toho Kagaku Co., Ltd. i 55 części wagowych ksylenu.

Przykład IX. W celu otrzymania preparatów

środką w postaci emulsji, miesza się 5 części wagowych każdego ze związków nr 31—33, 46, 50, 53, 131, 132, 135—140, 15 części wagowych Sufro-Xanu, 10 części wagowych środka powierzchniowo czynnego „Sorpól SM-200” wytwarzanego przez firmę Tako Kagaku Co., Ltd. i 70 części wagowych ksylenu.

Przykład X. W celu otrzymania preparatów środka w postaci aerozolu do 0,4 części wagowej każdego ze związków nr 2, 31, 71, 102, 109 i 120, dodaje się 0,2 części wagowej Chryzonu (nazwa preparatu firmy Sumitomo Chemical Company Limited). Otrzymaną mieszaninę miesza się z 7 częściami wagowymi ksylenu oraz 7,4 częściami wagowymi pozbawionego zapachu ksylenu i wprowadza do naczynia aerozolowego. Naczynie jest wyposażone w rozpylacz i zawiera ciekły gaz ziemny w ilości 85 części wagowych.

Przykład XI. W celu otrzymania preparatów środka w postaci aerozolu, 0,4 części wagowej każdego ze związków nr 4, 39, 111, d-trans izomeru estru kwasu chryzantemowego i 126—130, 0,2 części wagowej butanolanu piperonylu, 6,2 części wagowych ksylenu i 7,0 części wagowych pozbawionej zapachu nafty miesza się i wprowadza do naczynia aerozolowego.

Przykład XII. W celu otrzymania preparatów środka w postaci aerozolu, 0,3 części wagowej każdego ze związków nr 21, 40, 94, 104, 122, 131, 132, 135—140, 0,1 części wagowej preparatu Chrysron, 2,0 części wagowych Thanitu, 6 części wagowych ksylenu i 6,6 części wagowych pozbawionej zapachu nafty miesza się i wprowadza do naczynia aerozolowego.

Przykład XIII. W celu otrzymania preparatów środka w postaci aerozolu, 0,2 części wagowej każdego ze związków nr 94, 109 i d-trans izomerów estrów nr 2 i 32, 0,2 części wagowej preparatu Tetrametrine, 2 części wagowe butoksylanu piperonylu, 6 części wagowych ksylenu i 6,8 części wagowych pozbawionej zapachów nafty miesza się razem i wprowadza do naczynia aerozolowego.

Przykład XIV. W celu otrzymania preparatów środka w postaci aerozolu, 0,4 części wagowej każdego ze związków nr 11, 46, 96, 110 i 121, 0,5 części wagowej Fenitrothionu, 7 części wagowych ksylenu i 7,1 części wagowych pozbawionej zapachu nafty miesza się i wprowadza do naczynia aerozolowego.

Przykład XV. W celu otrzymania preparatów środka w postaci aerozolu, 0,4 części wagowej każdego ze związków nr 111, d-trans izomerów estrów nr 4, 71, d-cis izomerów estrów nr 31, 38 i 46, 2 części wagowych butoksylenu piperonylu, 11,6 części wagowych pozbawionej zapachu nafty oraz 1 część wagową emulsyfikatora „Atmos 300” produkowanego przez firmę Atlas Chemical Co., Ltd. miesza się i dodaje 50 części wagowych wody. Otrzymaną emulsję wprowadza się razem z 35 częściami wagowymi mieszaniny 3:1 pozbawionego zapachu butanu i pozbawionego zapachu propanu do naczynia aerozolowego. Otrzymuje się preparat aerozolowy oparty na wodzie.

Przykład XVI. W celu otrzymania preparatów środka w postaci spirali przeciw komarom, 0,5 g

każdego z d-cis izomerów związków nr 1, 2, 4, 5, 11—13, 20—24, 71, 72 i związków nr 102, 103, 105, 106, 112—114, 116—117 i 123 rozpuszcza się w 20 ml metanolu i wytworzony roztwór miesza się z 99,5 g nośnika spirali przeciwkomarowych zawierającego Pyrethrum marc., proszek Tabu i proszek drzewny w stosunku wagowym 5:3:1. Po odparowaniu metanolu pozostałość formuje się wraz z 150 ml wody i suszy, otrzymując żądane spirale.

Przykład XVII. W celu otrzymania preparatów środka w postaci spirali przeciw komarom, 0,8 g każdego z d-cis izomerów związków nr 31, 37 i 46 rozpuszcza się w 20 ml metanolu i otrzymany roztwór miesza z 99,2 g nośnika spirali przeciw komarom, zawierającego Pyrethrum marc., proszek Tabu i proszek drzewny w stosunku wagowym 5:3:1. Po odparowaniu metanolu pozostałość formuje się z 150 ml wody.

Przykład XVIII. W celu otrzymania preparatów środka w postaci spirali przeciw komarom, 0,2 g każdego ze związków nr 1, 2, 4, 11, 12, 21, 27, 31, 64, 65, 71—75, 86, 90, 102, 103, 105, 111, 112, 116 i 122 i 0,3 g alletriny rozpuszcza się w 20 ml metanolu i wytworzony roztwór traktuje się w sposób opisany w przykładzie XVI.

Przykład XIX. W celu otrzymania preparatów środka w postaci odpowiedniej do odymiania, arkusz azbestu długości 2,5 cm, szerokości 1,5 cm i grubości 0,3 mm zanurza się w roztworze 0,05 g każdego ze związków nr 102 i 109 i d-trans izomeru związku nr 4 w chloroformie. Środek ten wykorzystuje się do odymiania umieszczając go na ogrzewanych płytkach. Zamiast azbestu można też stosować płyty z celulozy.

Przykład XX. W celu otrzymania preparatów do odymiania, arkusz azbestu o długości 3,5 cm, szerokości 1,5 cm i grubości 0,3 mm zanurza się w roztworze każdego ze związków nr 2, 4, 5, 11, 21, 65, 71, 72, 86, 89—91, 102, 105, 109, 111, 116 (0,1 g), d-trans aletryny (0,02 g), BHT (0,05 g) i butoksylanu piperonylu (0,1 g) w chloroformie. Jako nośnik można też stosować pulpe.

Przykład XXI. W celu otrzymania preparatów środka w postaci pyłu, 1 część wagową każdego ze związków nr 24, 28, 94, 95, 102, 109 i 111 oraz d-trans izomerów związków nr 2, 4, 11 i 12, 3 części wagowych Safozanu, 20 części wagowych acetonu i 96 części wagowych ziemi okrzemkowej o rozdrobnieniu 300 mesh miesza się dokładnie z acetonem.

Przykład XXII. W celu otrzymania preparatu w postaci zwilżalnego proszku, 20 części wagowych każdego ze związków nr 16, 21, 71, 103, 106, 116, 122, 5 części wagowych 1-naftylo-N-metylokarbaminianu, 5 części wagowych emulsyfikatora „Sorpil SM-200” i 70 części wagowych talku o rozdrobnieniu 300 mesh miesza się dokładnie.

Przykład XXIII. W celu otrzymania preparatów środka w postaci granulek, 3 części wagowe każdego ze związków nr 4, 31, 32, 96, 102, 111, 114 i 122, 2 części wagowe estru 5-propargilofurylowego kwasu chryzantemowego, 5 części wagowych ligninosulfonianu sodu („Toyoligin CT” produkowanego przez firmę Toyo Baseki Kabushiki

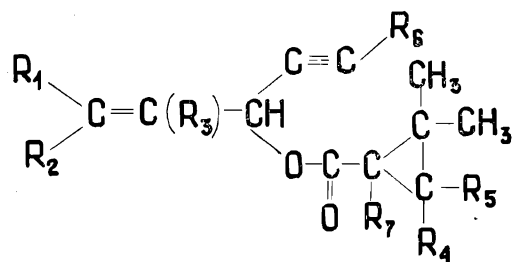
Kaisha i 90 części gliny („G SMclay” produkowanej przez Zieclit Kogyo., Ltd.) miesza się dokładnie z 10% wagowymi wody i granuluje.

Przykład XXIV. W celu otrzymania preparatów środka w postaci emulsji, 20 części wagowych każdego ze związków nr 1—28, 31—35, 39—43, 45—48, 50, 53—63, 64—68, 102—125, 131—141 i 142—144, 20 części wagowych emulsyfikatora „Sorpil SM-200” i 60 części wagowych ksylenu miesza się dokładnie.

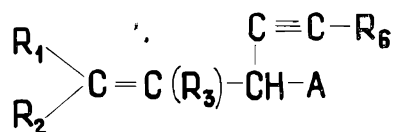
Przykład XXXII. W celu otrzymania środka w postaci preparatów do odymiania, 0,05 g każdego ze związków nr 2, 4, 12, 21, 64, 69, 71—71, 86, 89, 93, 101, 110 i 120, 0,02 g estru 5-propargilometylo-3-furylometylowego kwasu chryzantemowego 0,2 g DHT i 0,05 g butoksylenu piperonylu miesza się dokładnie.

Zastrzeżenie patentowe

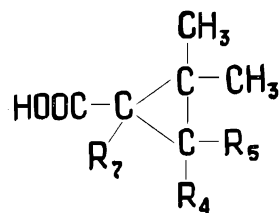
Środek owadobójczy, **znamienny tym**, że oprócz znanego nośnika jako substancję czynną zawiera co najmniej jeden nowy ester kwasu cyklopropa-nokarboksylowego o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza atom wodoru lub chlorowca, rodnik alkilowy, alkenylowy, lub alkinyłowy o najwyżej 5 atomach węgla, grupę alkoksyalکیلową o 1—4 atomach węgla w grupie alkoksylowej i 1—4 atomach węgla w rodniku alkilowym, grupę alkilo-tioalkilową o 1—4 atomach węgla w każdym rodniku alkilowym, grupę aryłową, grupę aryloalkilową o 1—4 atomach węgla w rodniku alkilowym, grupę aryloksyalکیلową o 1—4 atomach węgla w rodniku alkilowym, grupę arylioalkilową o 1—4 atomach węgla w rodniku alkilowym, ewentualnie podstawiony rodnik alkenylowy o 2—5 atomach węgla, rodnik cykloalkilowy albo cykloalkenylowy o 3—6 atomach węgla, ewentualnie zawierający w pierścieniu heteroatom, albo R_1 oznacza ewentualnie podstawiony rodnik furyłowy, furfuryłowy, tienylowy, tenylowy, cykloalkilowy o 3—6 atomach węgla lub cykloalkenylowy o 3—6 atomach węgla, R_2 i R_3 są jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru, atomy chlorowca, niższe rodniki alkilowe, alkenylowe lub alkinyłowe o najwyżej 5 atomach węgla, grupy aryłowe, grupy aryloalkilowe o 1—4 atomach węgla w rodniku alkilowym, lub razem oznaczają wiązanie węgiel — węgiel, albo R_1 i R_3 przyłączone do końców cząsteczki tworzą łańcuch polimetylenowy, ewentualnie zawierający atom tlenu lub siarki, albo R_1 i R_2 przyłączone do końców cząsteczki tworzą łańcuch polimetylenowy, ewentualnie zawierający atom tlenu lub siarki, R_4 oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, R_5 oznacza atom wodoru, rodnik metylowy, winylowy, 1-propenylowy, butadienylowy, 2-metylobutadienylowy, 2-metylo-1-propenylowy, 2-metoksymetylo-1-propenylowy, 2-metoksykarbonylo-1-propenylowy, 2,2-dwuchlorowinylowy lub cyklopentylodemetylowy, gdy R_4 oznacza atom wodoru, a R_5 oznacza rodnik metylowy, gdy R_4 oznacza rodnik metylowy, zaś R_6 i R_7 oznaczają atomy wodoru lub rodniki metylowe.



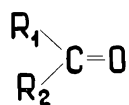
Wzór 1



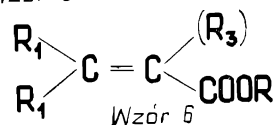
Wzór 2



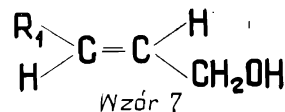
Wzór 3



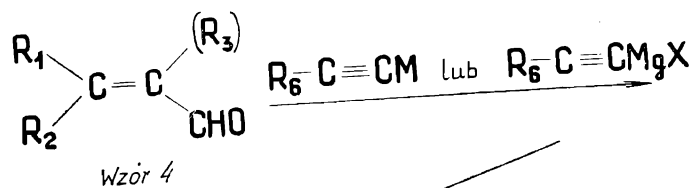
Wzór 5



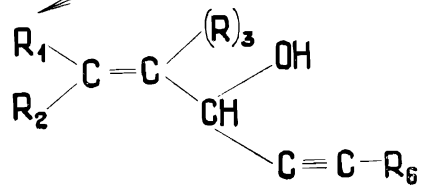
Wzór 6



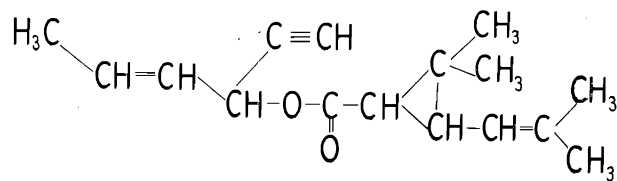
Wzór 7



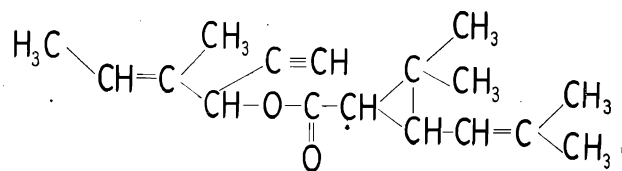
Wzór 4



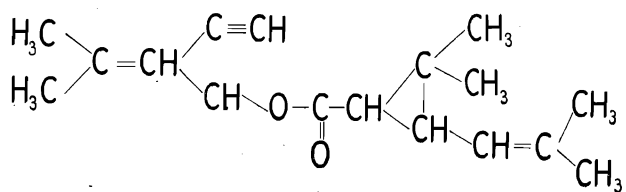
Schemat



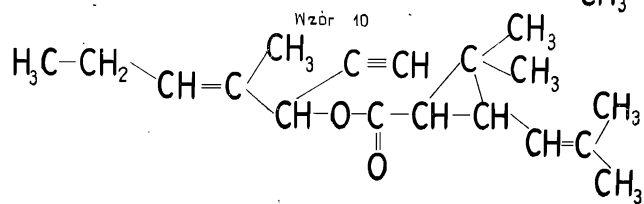
Wzór 8



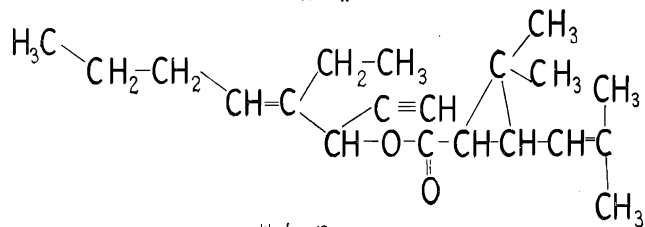
Wzór 9



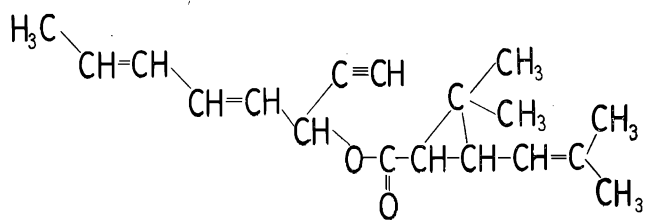
Wzór 10



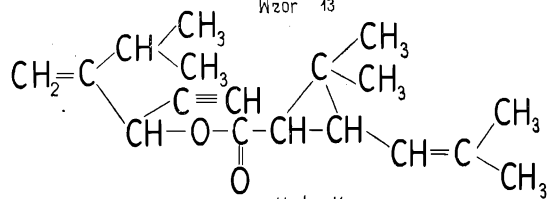
Wzór 11



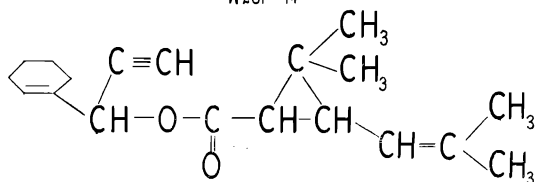
Wzór 12



Wzór 13

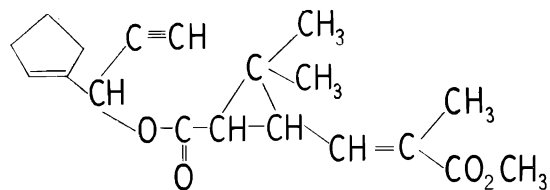


Wzór 14

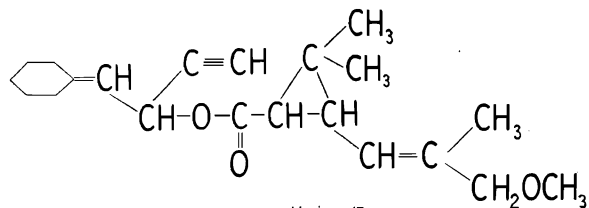


Wzór 15

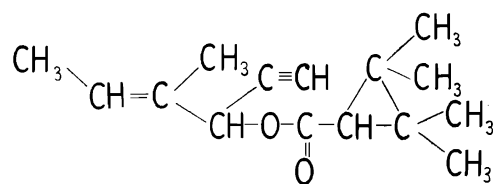
97989



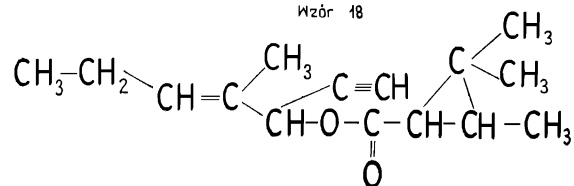
Wzór 16



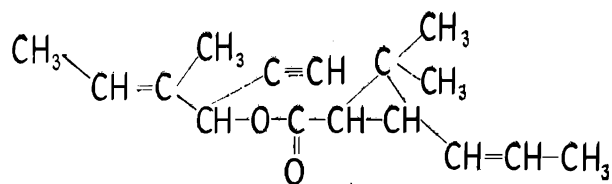
Wzór 17



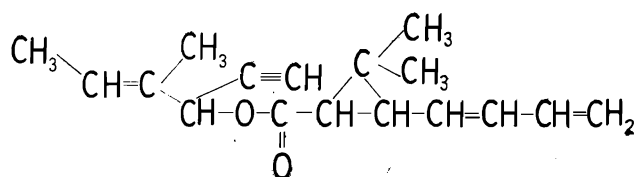
Wzór 18



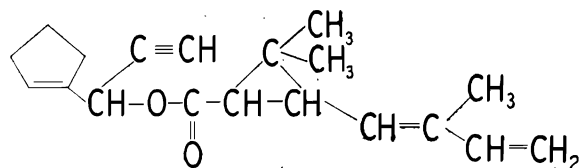
Wzór 19



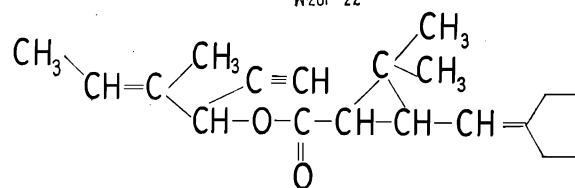
Wzór 20



Wzór 21

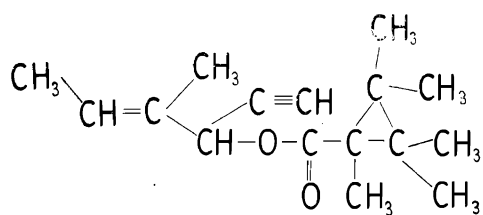


Wzór 22

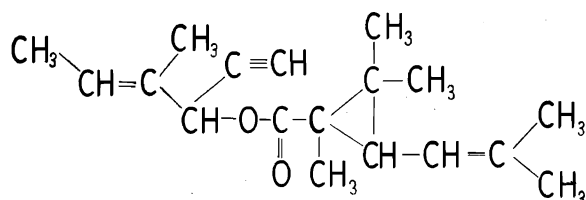


Wzór 23

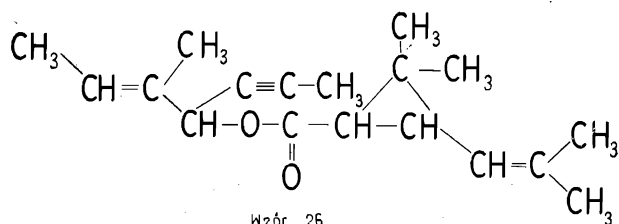
97989



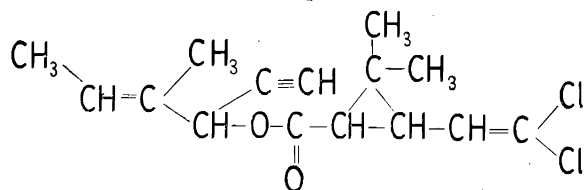
Wzór 24



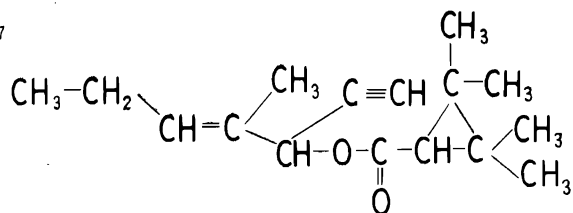
Wzór 25



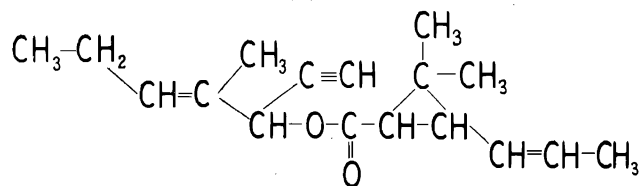
Wzór 26



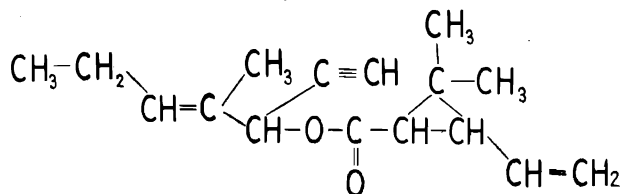
Wzór 27



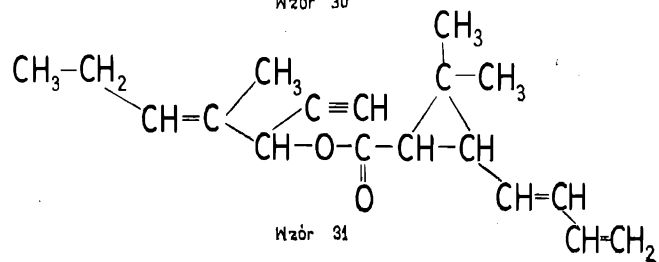
Wzór 28



Wzór 29

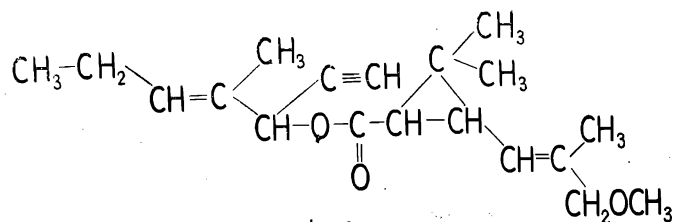


Wzór 30

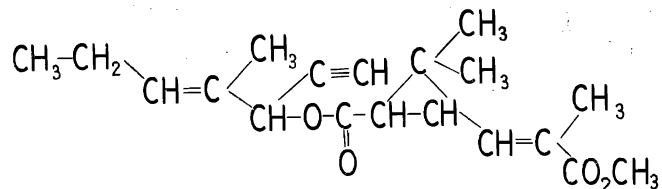


Wzór 31

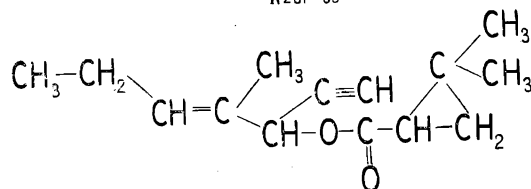
97989



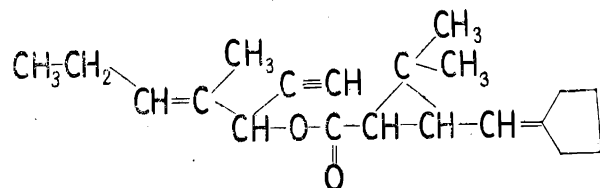
Wzór 32



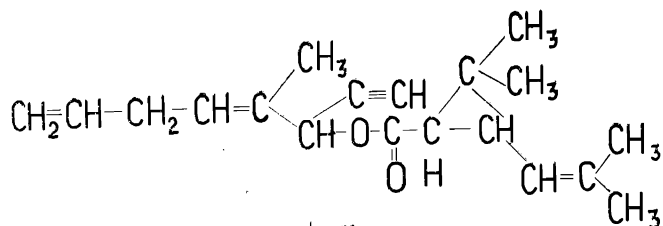
Wzór 33



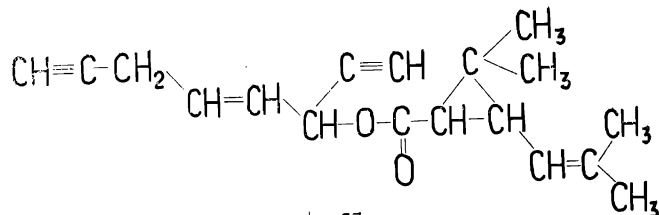
Wzór 34



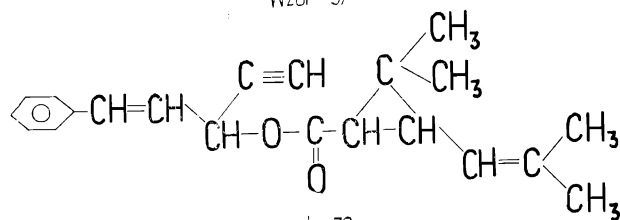
Wzór 35



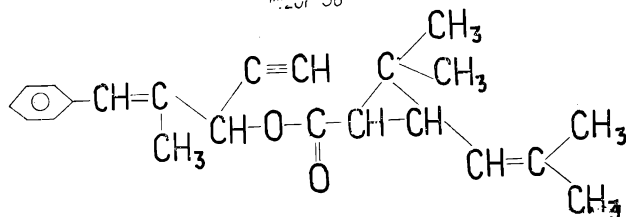
Wzór 36



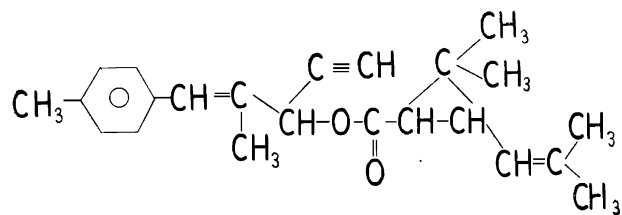
Wzór 37



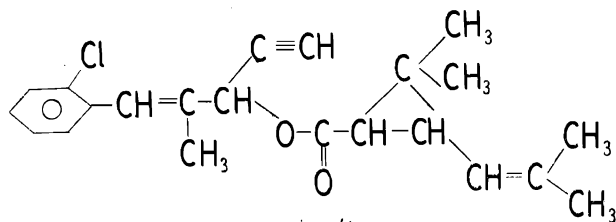
Wzór 38



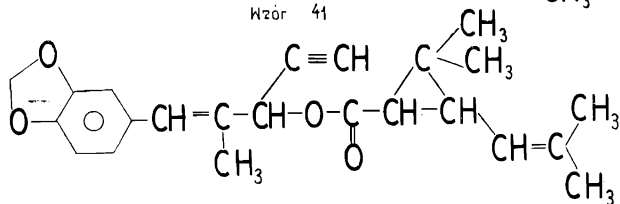
Wzór 39



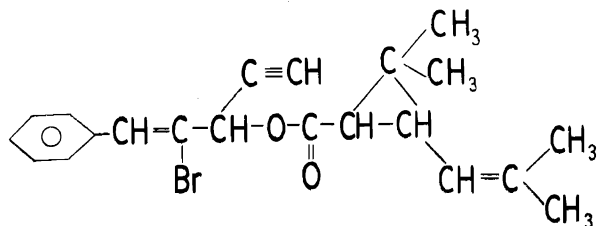
Wzór 40



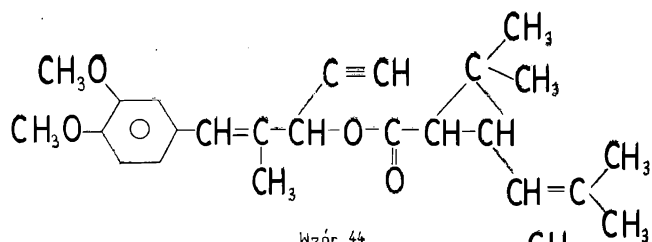
Wzór 41



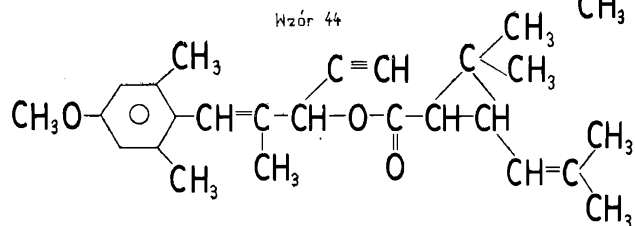
Wzór 42



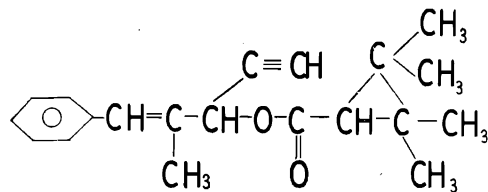
Wzór 43



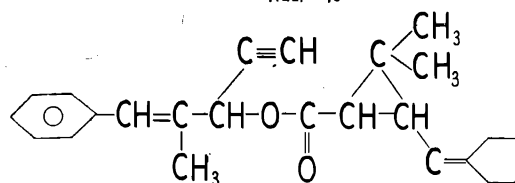
Wzór 44



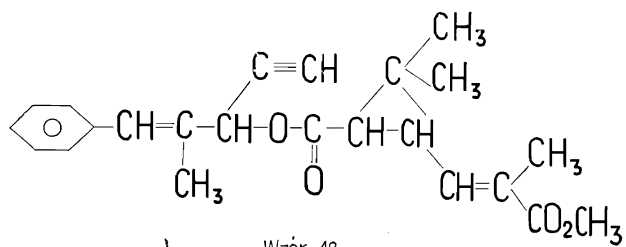
Wzór 45



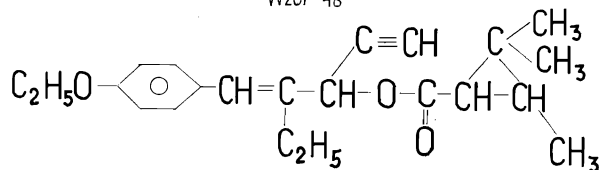
Wzór 46



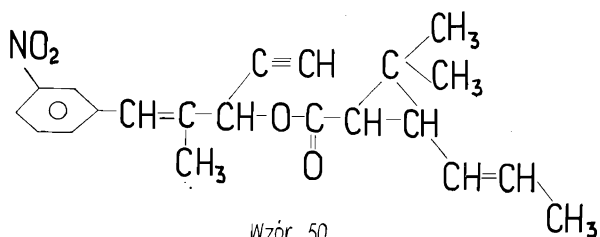
Wzór 47



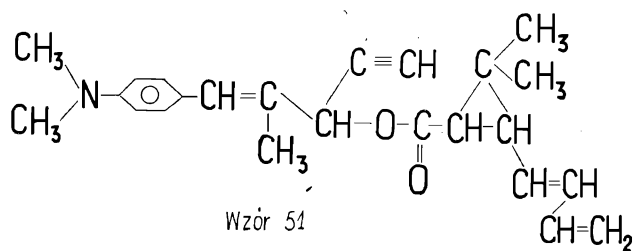
Wzór 48



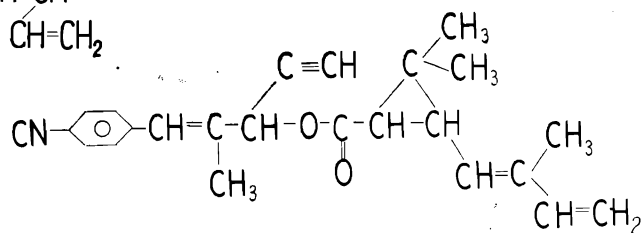
Wzór 49



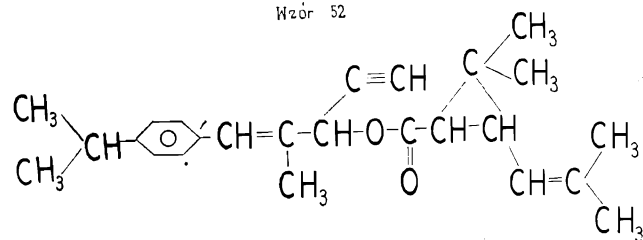
Wzór 50



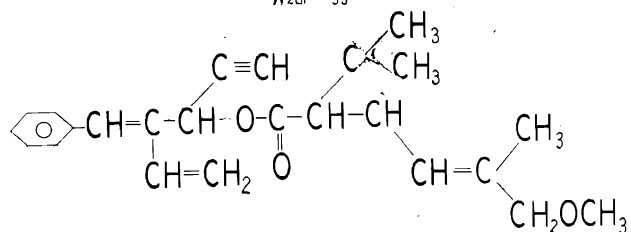
Wzór 51



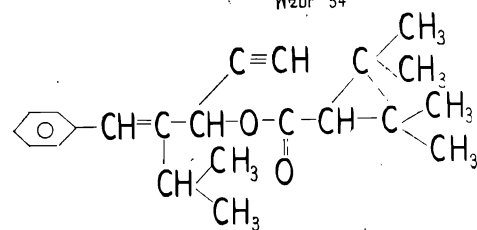
Wzór 52



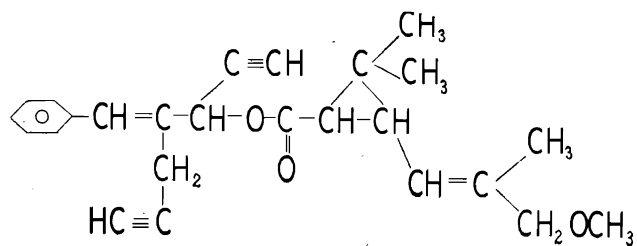
Wzór 53



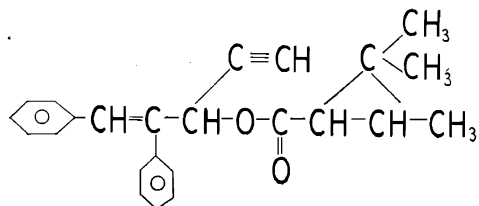
Wzór 54



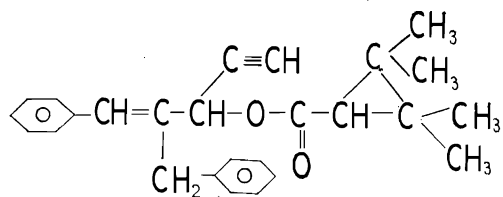
Wzór 55



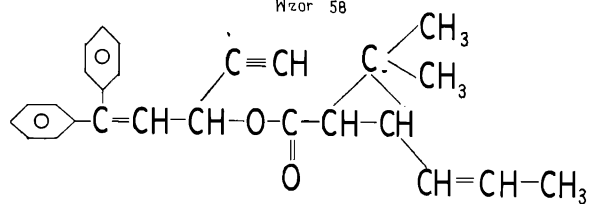
Wzór 56



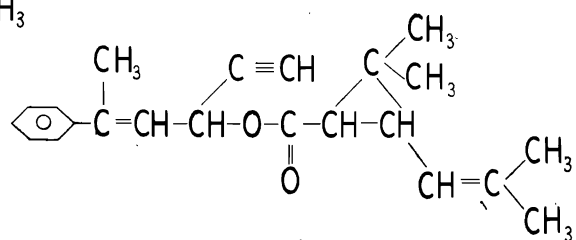
Wzór 57



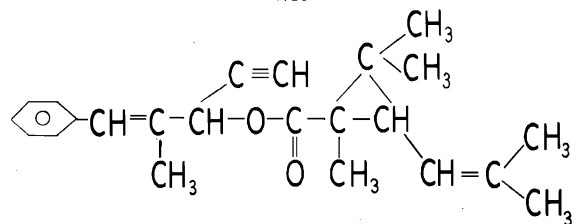
Wzór 58



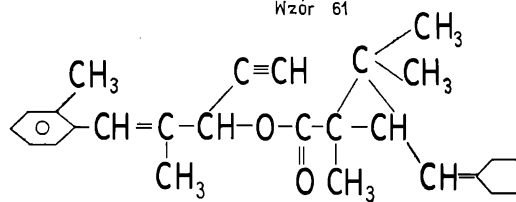
Wzór 59



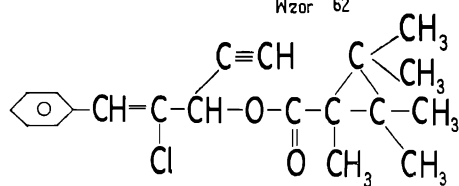
Wzór 60



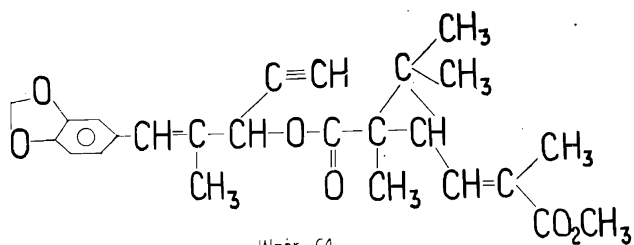
Wzór 61



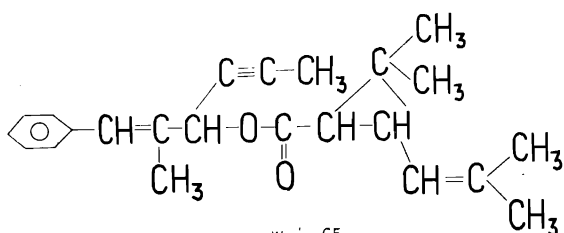
Wzór 62



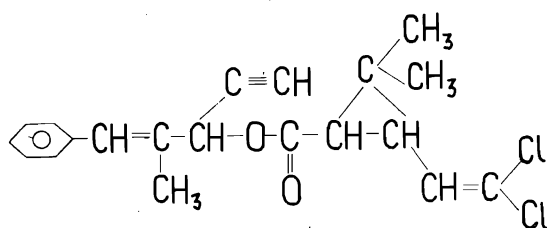
Wzór 63



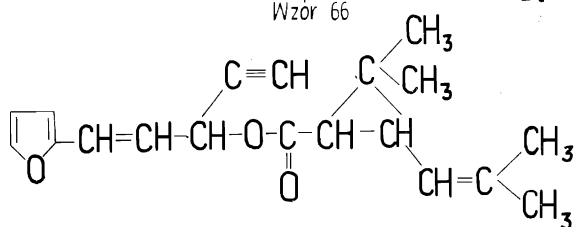
Wzór 64



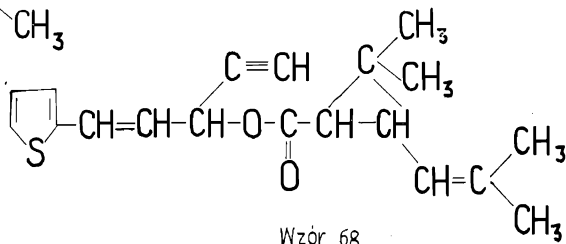
Wzór 65



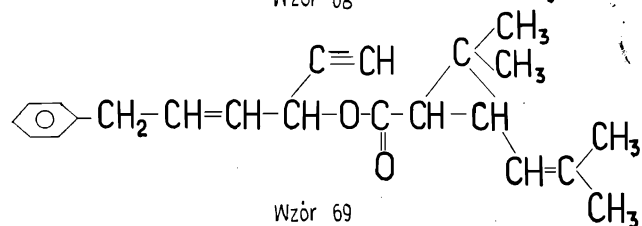
Wzór 66



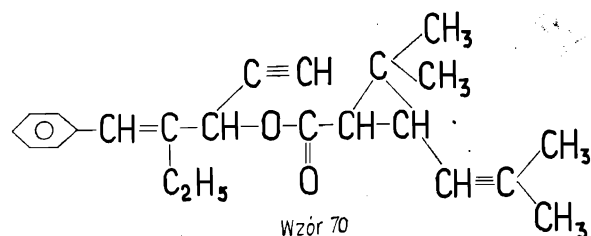
Wzór 67



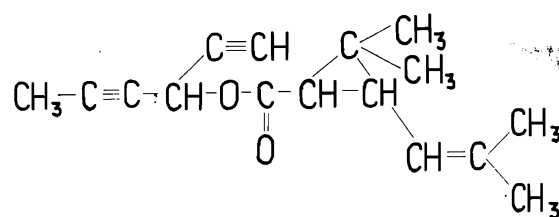
Wzór 68



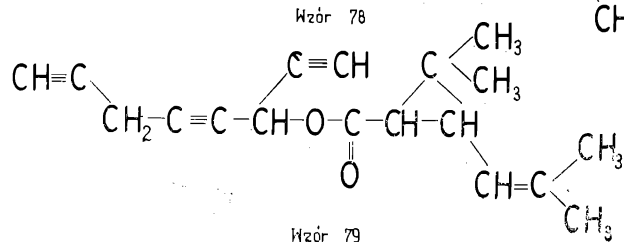
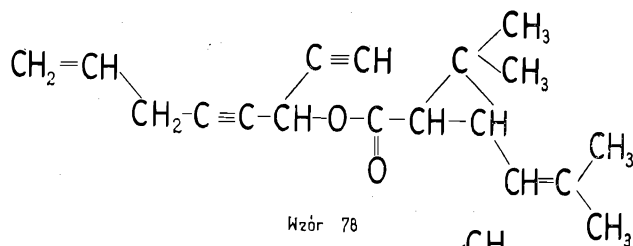
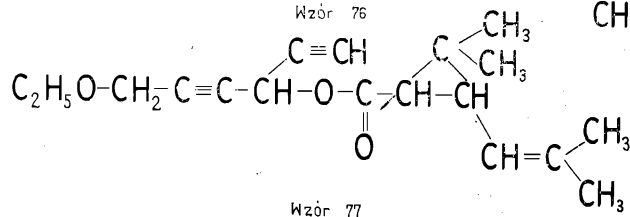
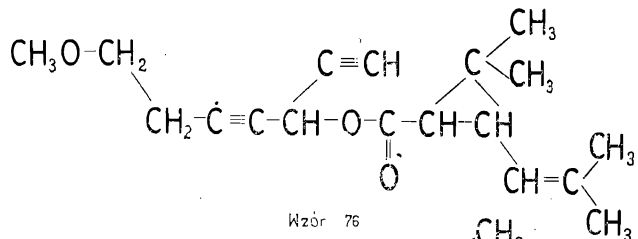
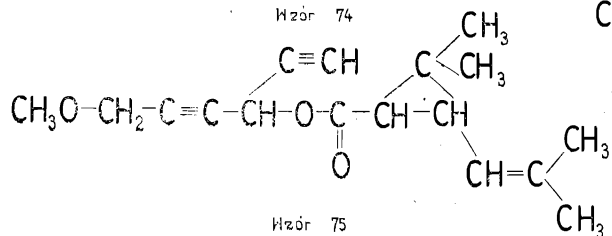
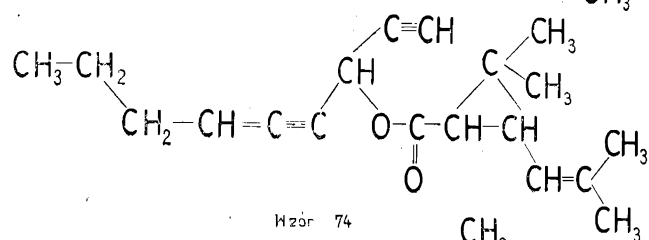
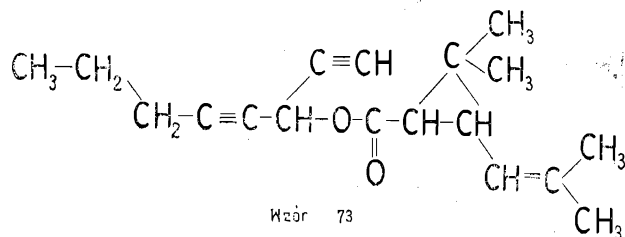
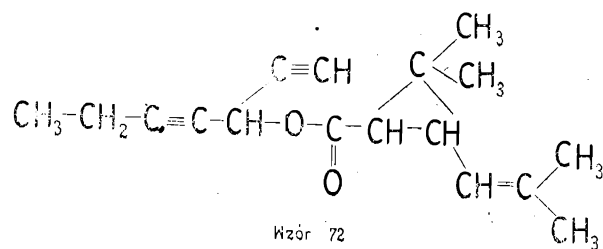
Wzór 69



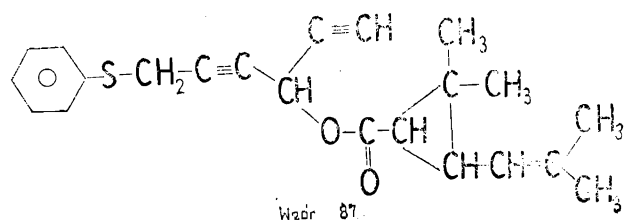
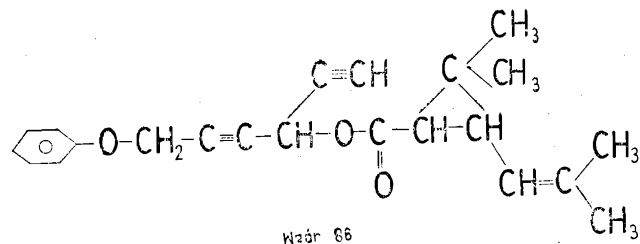
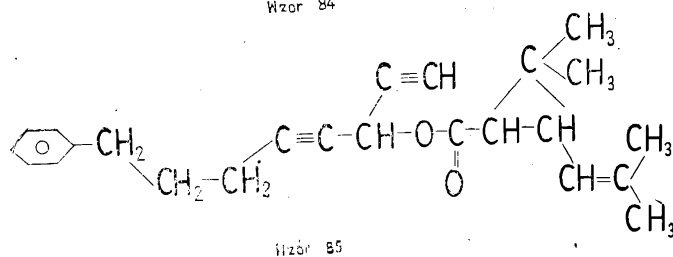
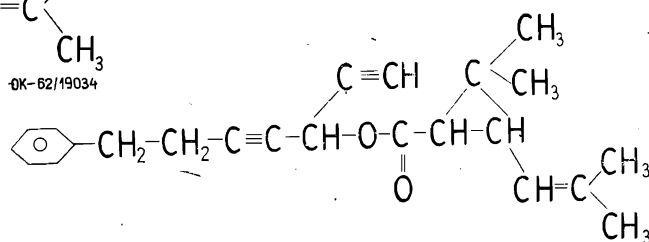
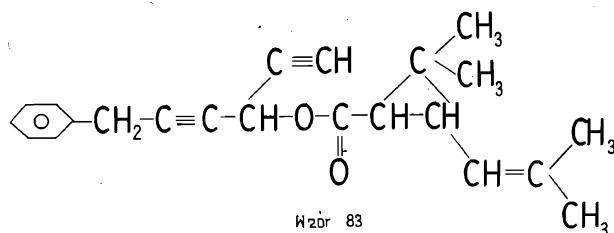
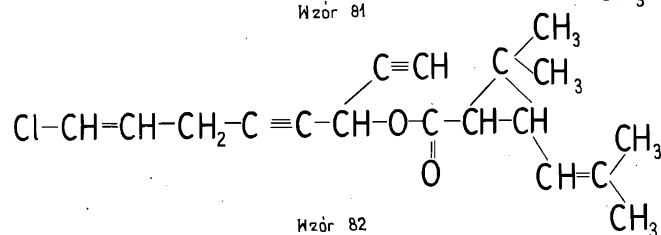
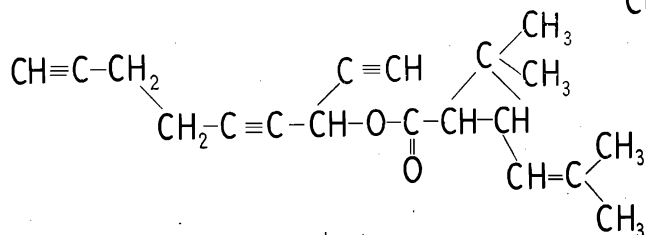
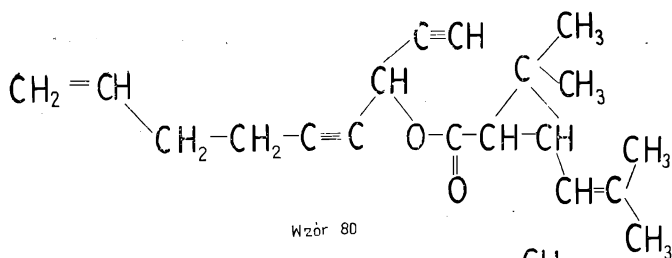
Wzór 70

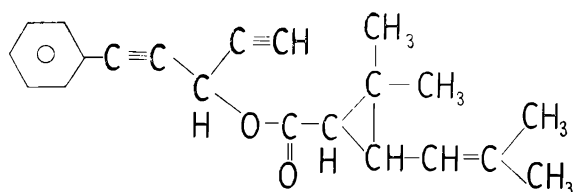


Wzór 71

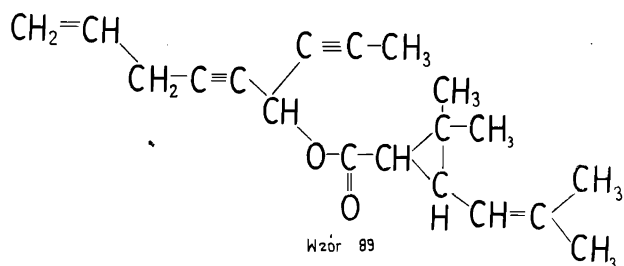


97989

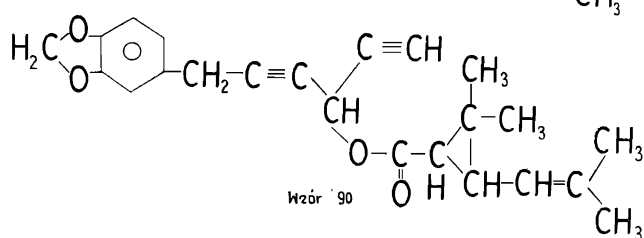




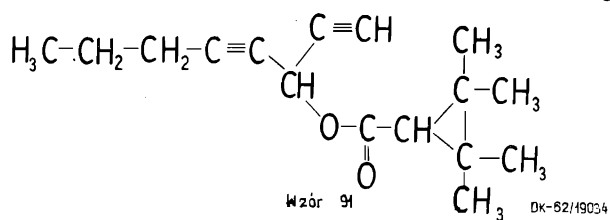
Wzór 88



Wzór 89

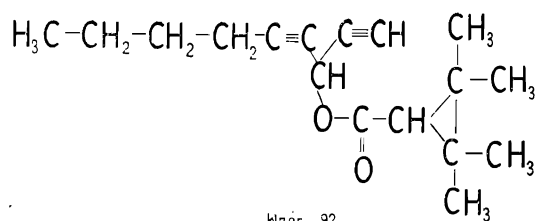


Wzór 90

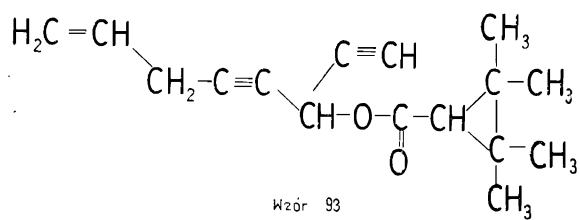


Wzór 91

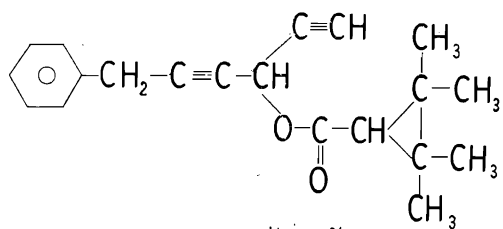
DK-92/19034



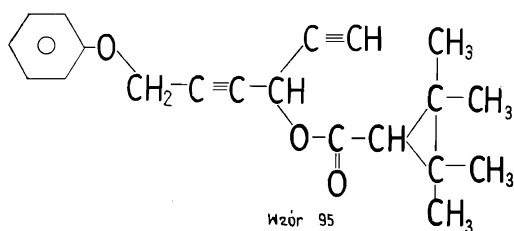
Wzór 92



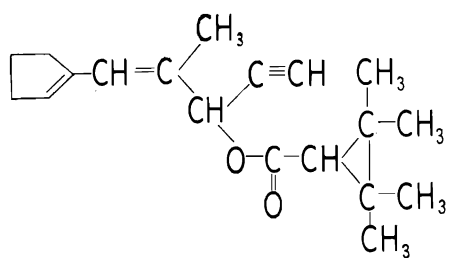
Wzór 93



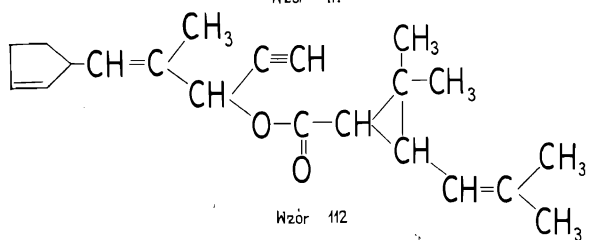
Wzór 94



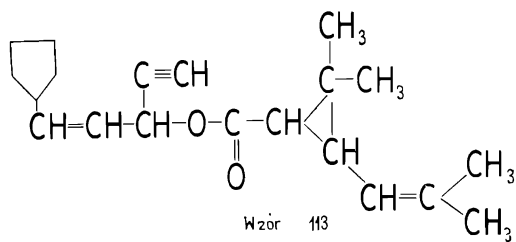
Wzór 95



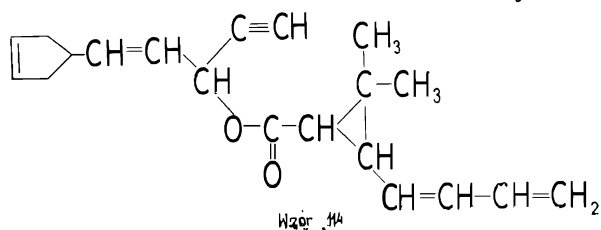
Wzór 111



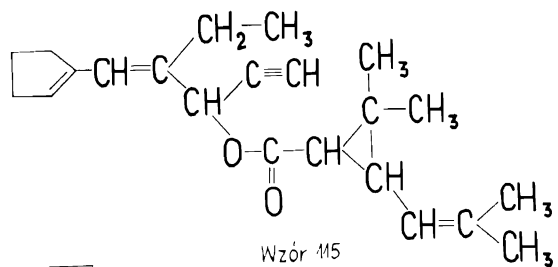
Wzór 112



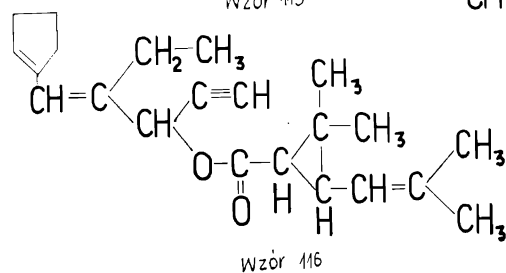
Wzór 113



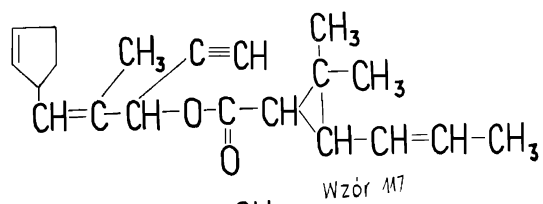
Wzór 114



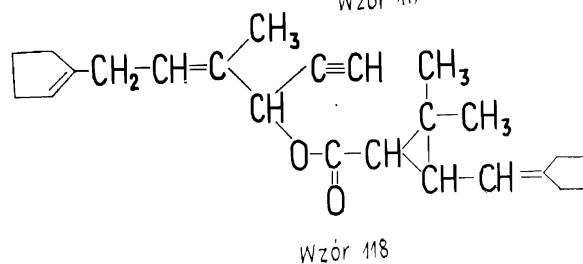
Wzór 115



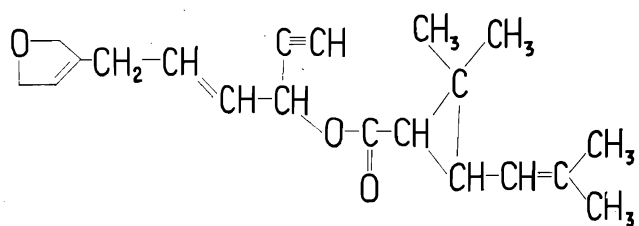
Wzór 116



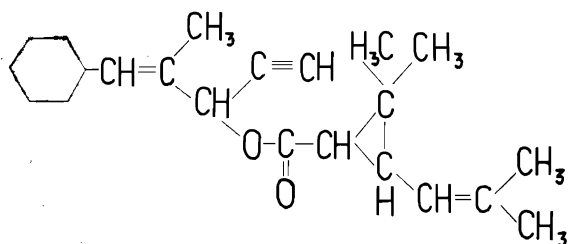
Wzór 117



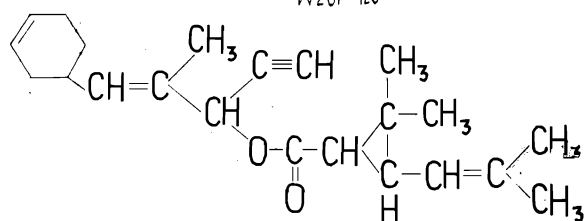
Wzór 118



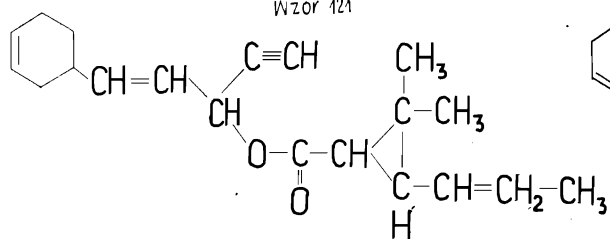
Wzór 119



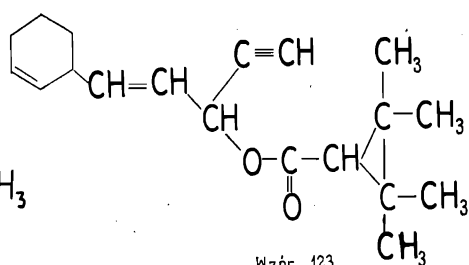
Wzór 120



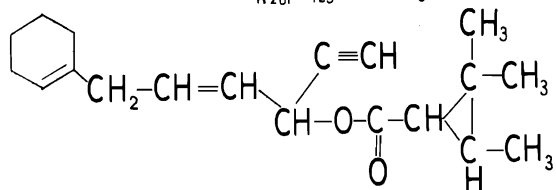
Wzór 121



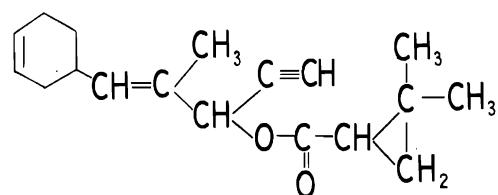
Wzór 122



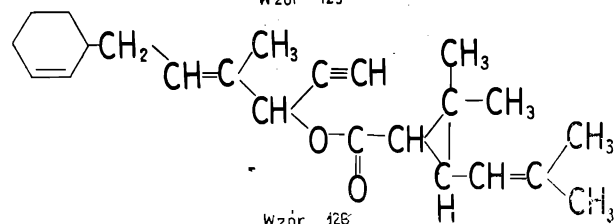
Wzór 123



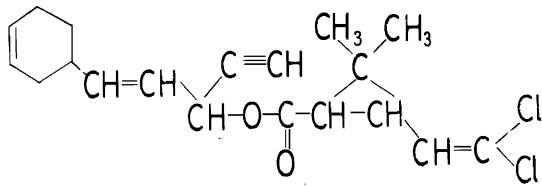
Wzór 124



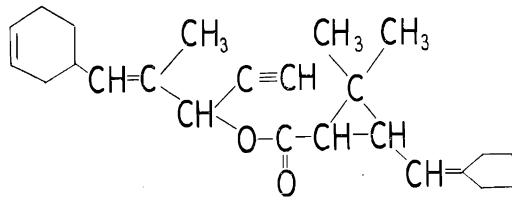
Wzór 125



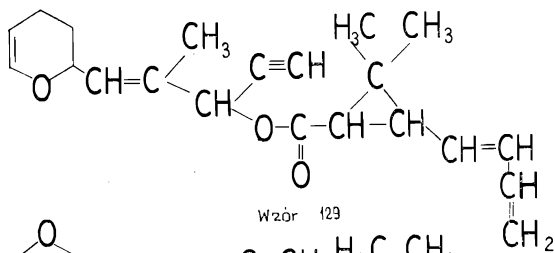
Wzór 126



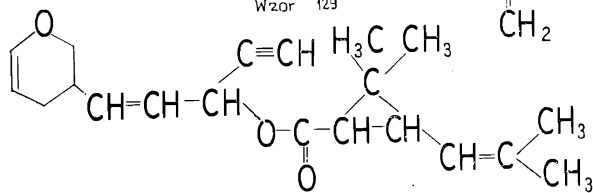
Wzór 127



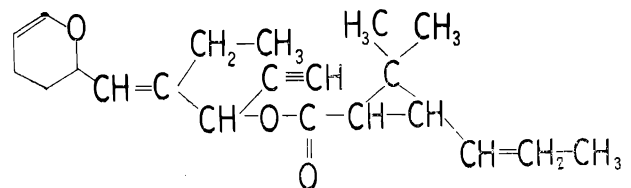
Wzór 128



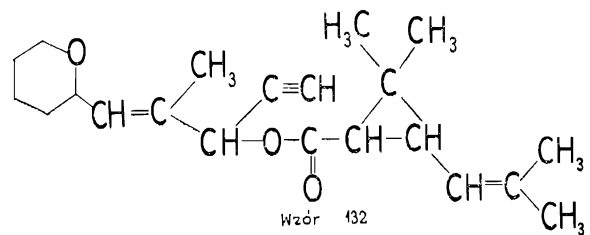
Wzór 129



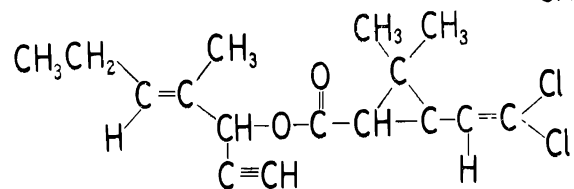
Wzór 130



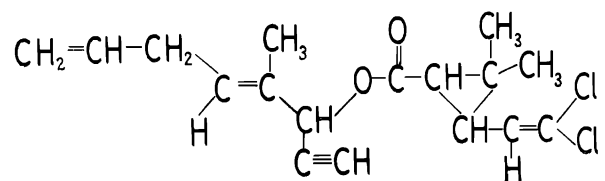
Wzór 131



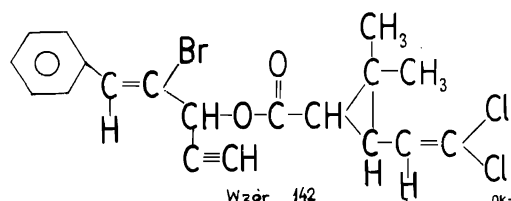
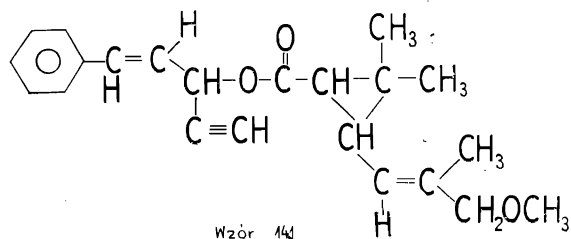
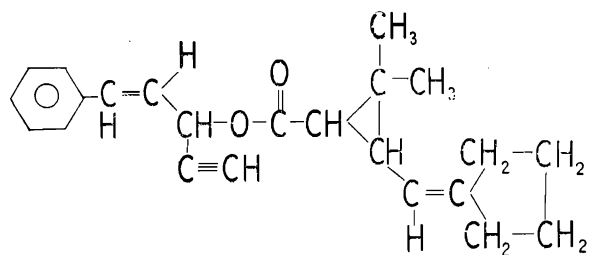
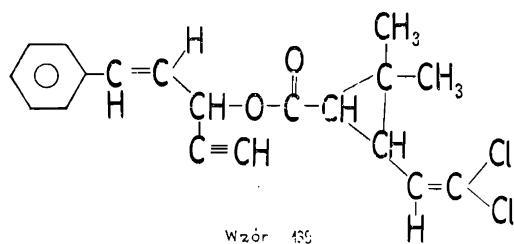
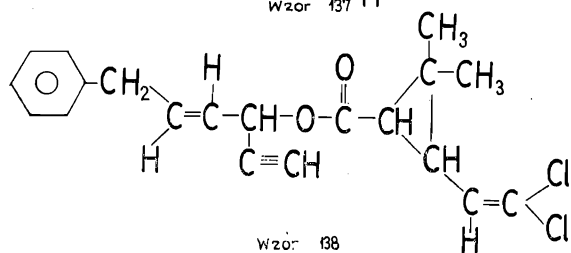
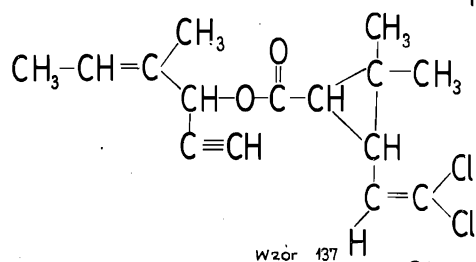
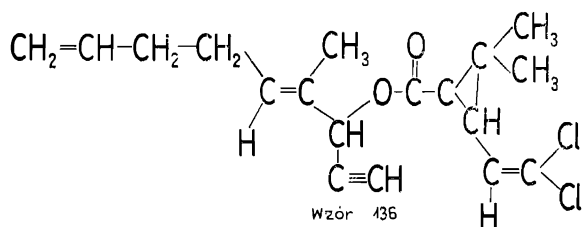
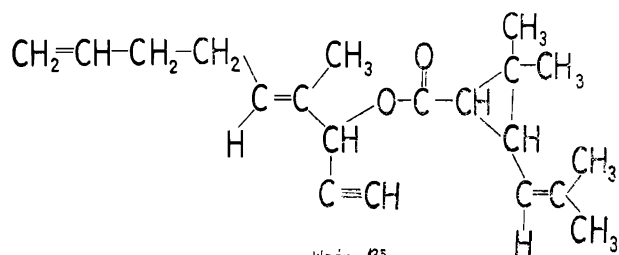
Wzór 132

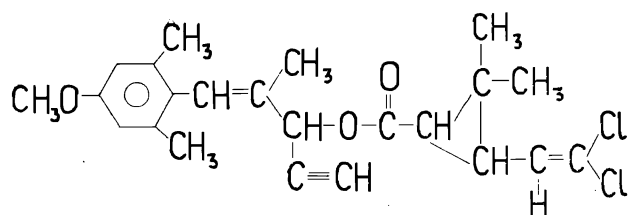


Wzór 133

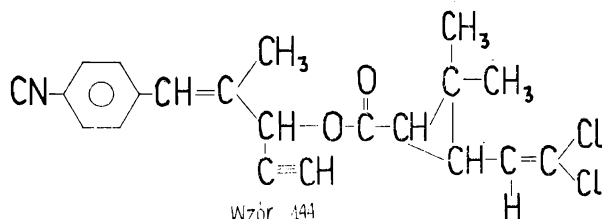


Wzór 134

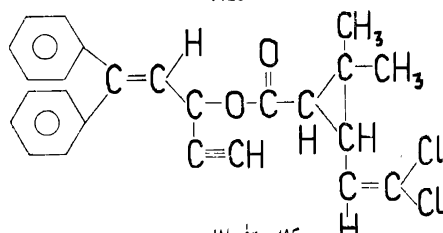




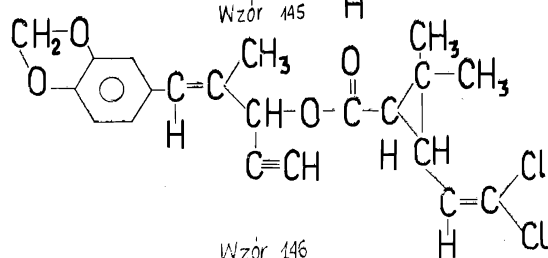
Wzór 143



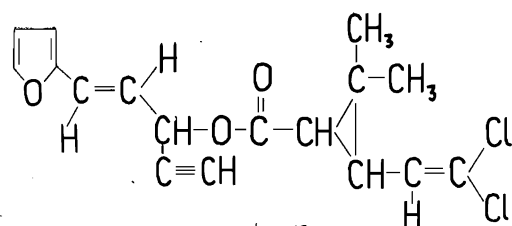
Wzór 144



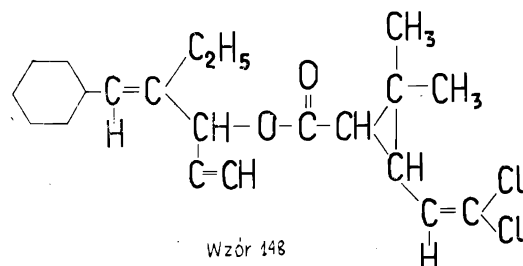
Wzór 145



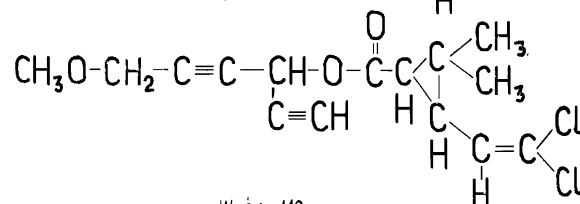
Wzór 146



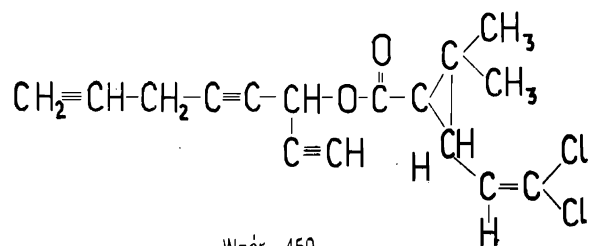
Wzór 147



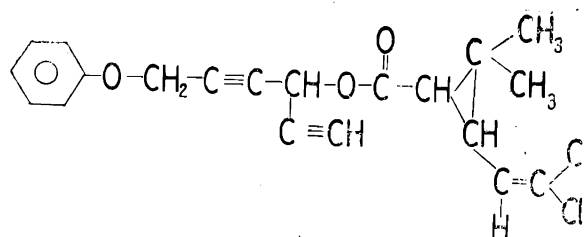
Wzór 148



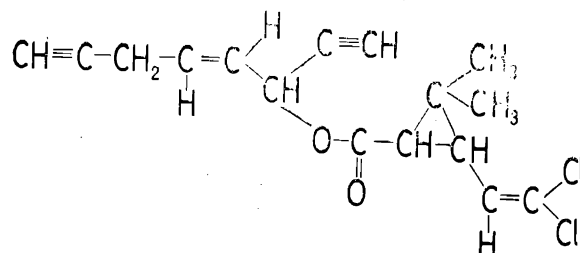
Wzór 149



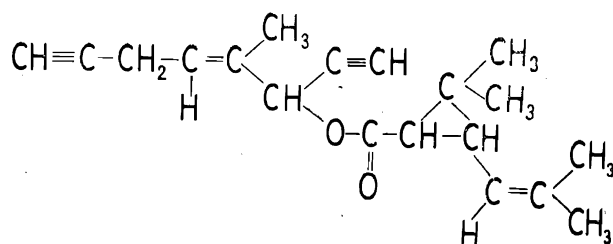
Wzór 150



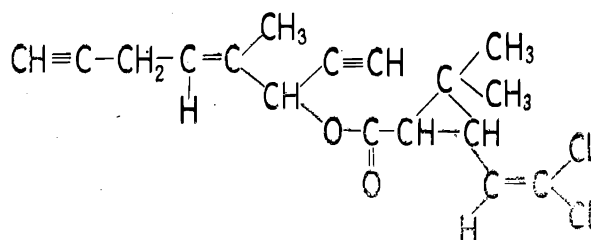
Wzór 151



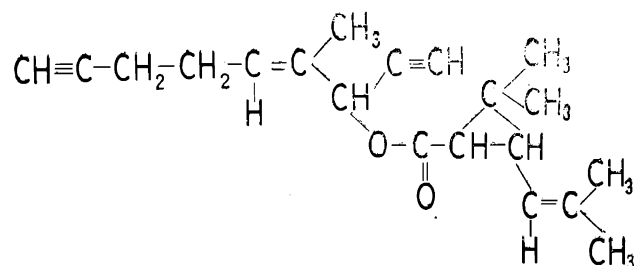
Wzór 152



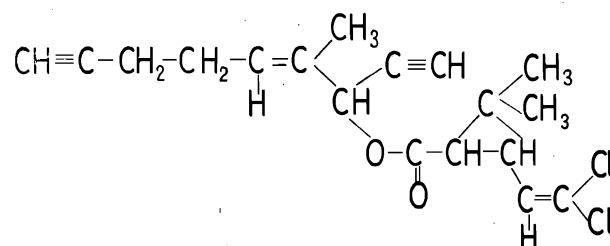
Wzór 153



Wzór 154



Wzór 155



Wzór 156

97989

