



УКРАЇНА

(19) UA (11) 57591 (13) C2

(51) 7 C07C69/747, A01N53/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ПОХІДНІ СКЛАДНИХ ЕФІРІВ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ, ІНСЕКТИЦИДНА КОМПОЗИЦІЯ

1

2

(21) 96114347

(22) 07 02 1996

(24) 16 06 2003

(86) PCT/JP96/00254, 07 02 1996

(31) Hei 7-54936

(32) 07 02 1995

(33) JP

(46) 16 06 2003, Бюл. № 6, 2003 р

(72) Есію Кацуда, JP, Кодзі Накаяма, JP, Есіро Мінаміте, JP

(73) ДАЙНИХОН ДЗОТУПКУ КО, ЛТД, JP

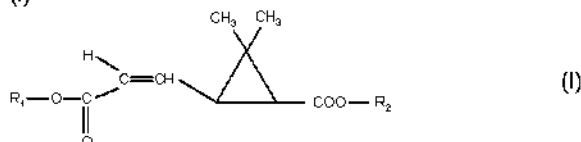
(56) US, 4 542 142, A, 1975

EP, 0 041 021, B1, 1981

US, 5 312 964, A, 1994

EP, 0 345 801, B1, 1989

(57) 1 Производные сложных эфиров карбоновых кислот, представленные общей формулой (I)



в которой  $\text{R}_1$  представляет собой алкильную группу с разветвленной или неразветвленной цепью, содержащую от 1 до 4 атомов углерода, и  $\text{R}_2$  представляет группу, представленную общей формулой IV

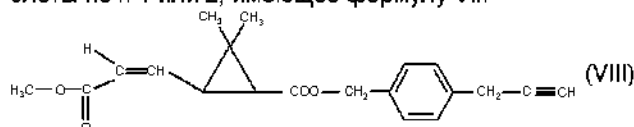


где

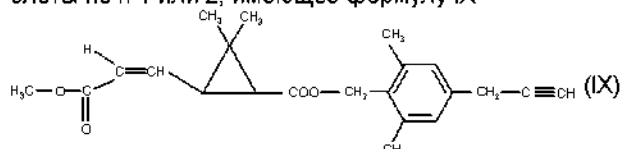
 $\text{R}_4$  представляет атом водорода или этильную группу, $\text{R}_5$  и  $\text{R}_6$  являются одинаковыми или различными и выбраны из группы, состоящей из атомов водорода или метильной группы, $\text{R}_7$  представляет атом водорода, $\text{R}_8$  выбран из группы, состоящей из групп пропаргила, метоксиметила или метилтио

2 Производные сложных эфиров карбоновых кислот по п 1, в которых фрагмент циклопропан-карбоновой кислоты имеет 1R, цис-конфигурацию, а пространственное положение двойных связей соответствует Z-конфигурации

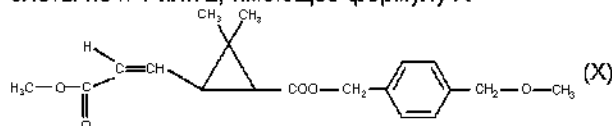
3 Производное сложного эфира карбоновой кислоты по п 1 или 2, имеющее формулу VIII



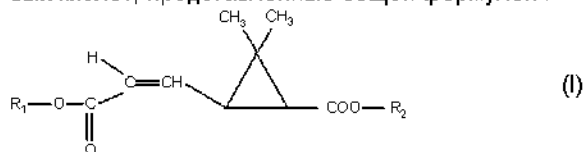
4 Производное сложного эфира карбоновой кислоты по п 1 или 2, имеющее формулу IX



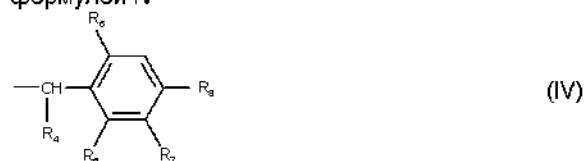
5 Производное сложного эфира карбоновой кислоты по п 1 или 2, имеющее формулу X

6 Производное сложного эфира карбоновой кислоты по п 1, в котором  $\text{R}_8$  - метилтиогруппа

7 Инсектицидная композиция, включающая носитель и производные сложных эфиров карбоновых кислот, представленные общей формулой I



в которой  $\text{R}_1$  представляет собой алкильную группу с разветвленной или неразветвленной цепью, содержащую от 1 до 4 атомов углерода, и  $\text{R}_2$  представляет группу, представленную общей формулой IV



где

 $\text{R}_4$  представляет атом водорода или этильную группу,

(13) C2

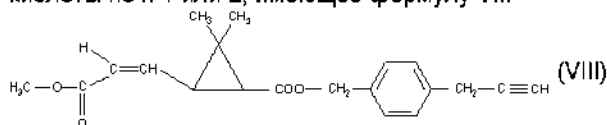
(11) 57591

(19) UA

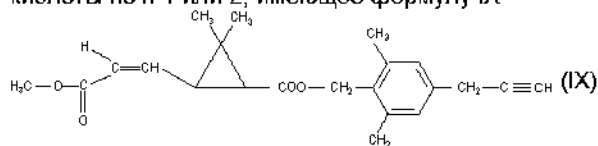
$R_5$  и  $R_6$  являются одинаковыми или различными и выбраны из группы, состоящей из атомов водорода или метильной группы,  $R_7$  представляет атом водорода,  $R_8$  выбран из группы, состоящей из групп пропаргила, метоксиметила, метилтио и атома водорода

8 Инсектицидная композиция по п 7, включающая производные сложных эфиров карбоновых кислот, в которых фрагмент циклопропанкарбоновой кислоты имеет 1R, цис-конфигурацию, а пространственное положение двойных связей соответствует Z-конфигурации

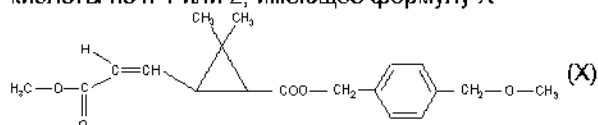
9 Инсектицидная композиция по п 7, включающая производное сложного эфира карбоновой кислоты по п 1 или 2, имеющее формулу VIII



10 Инсектицидная композиция по п 7, включающая производное сложного эфира карбоновой кислоты по п 1 или 2, имеющее формулу IX



11 Инсектицидная композиция по п 7, включающая производное сложного эфира карбоновой кислоты по п 1 или 2, имеющее формулу X



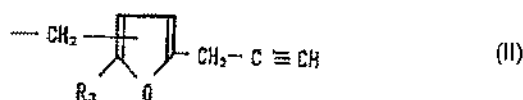
12 Инсектицидная композиция по п 7, включающая производное сложного эфира карбоновой кислоты по п 1, в котором  $R_8$  - метилтиогруппа

Настоящее изобретение относится к новым производным сложных эфиров карбоновых кислот, к способам их получения и к содержащим их инсектицидам и средствам, обеспечивающим защиту от насекомых

Предпосылки изобретения

Соединения ряда природных и синтетических пиретроидов широко используются в сельском хозяйстве, а также в домашнем хозяйстве, так как они обладают высокой инсектицидной активностью и эффектом защиты от насекомых наряду с их безопасностью для млекопитающих. Однако в некоторых областях их активности не являются целиком удовлетворительными. Так например, необходимы инсектициды в виде аэрозольных спреев для домашнего использования, которые содержали бы активный ингредиент, который одновременно обладал бы свойством быстрого действия и оказывал бы летальный эффект, но до сих пор в практике не было пиретроидов, характеризующихся одновременно и указанным свойством, и соответствующим эффектом. Поэтому до сих пор обычно используют смесь пиретроидов, обладающих свойством быстрого действия и сильным летальным эффектом. Далее, в случае некоторых типов насекомых-вредителей в области сельского хозяйства у них развивается устойчивость к пиретроидам. Учитывая вышесказанное, существует сильная потребность в новых инсектицидах и неразветвленной цепи, содержащую от 1 до 4 атомов углерода, и

$R_2$  представляет группу, представленную одной из следующих общих формул II, III, или IV

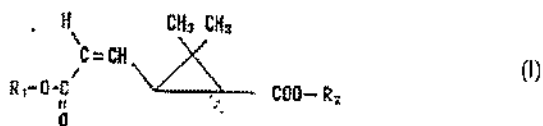


агентах, защищающих от насекомых, которые были бы гораздо более полезными

Раскрытие изобретения

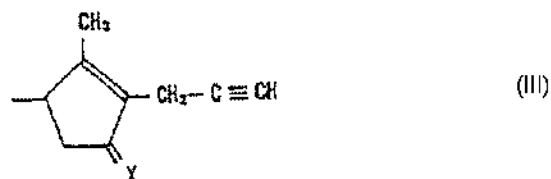
Настоящее изобретение создано с целью разработки новых соединений, которые позволили бы решить проблемы используемых в настоящее время инсектицидов и средств защиты от насекомых, то есть, новых соединений, которые обладали бы одновременно и быстродействием, и летальным эффектом, а также были бы в высшей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

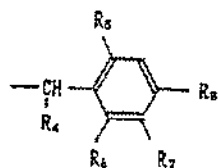
Сконцентрировав усилия на исследованиях для достижения вышеуказанных целей, авторы изобретения обнаружили новые производные сложных эфиров карбоновых кислот, представленные следующей общей формулой I



в которой

$R_1$  представляет собой алкильную группу с разветвленной или





(IV)

где

$R_3$  представляет атом водорода или метильную группу,

$X$  представляет атом кислорода или метилэтерную группу,

$R_4$  представляет атом водорода или этилильную группу,

$R_5$  и  $R_6$  являются одинаковыми или различными и выбраны из группы, состоящей из атомов водорода, фтора, хлора или металльной группы,

$R_7$  представляет атом водорода или трифторметильную группу,

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

$R_7$  и  $R_8$  могут быть взяты вместе, образуя метилендиокси цепочку,

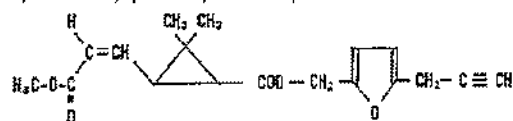
и подтвердили, что эти соединения могут найти использование на практике, завершив тем самым, настоящее изобретение

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

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

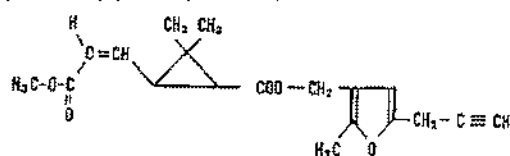
## (1) Соединение 1

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



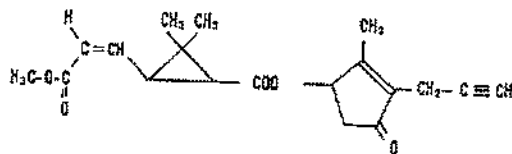
## (2) Соединение 2

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



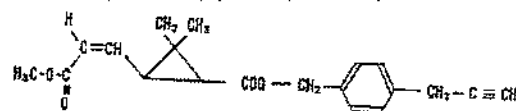
## (3) Соединение 3

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



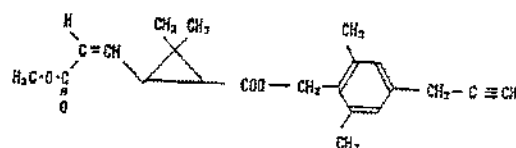
## (4) Соединение 4

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



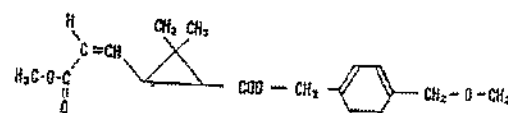
## (5) Соединение 5

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



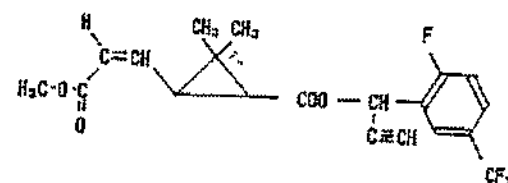
## (6) Соединение 6

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



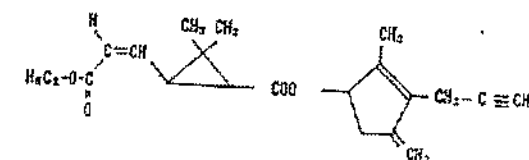
## (7) Соединение 7

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



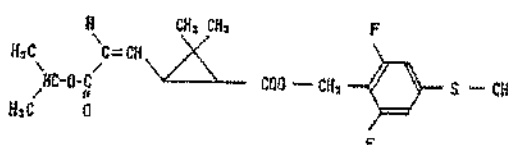
## (8) Соединение 8

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



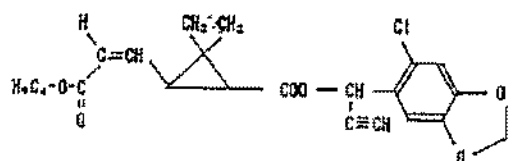
## (9) Соединение 9

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

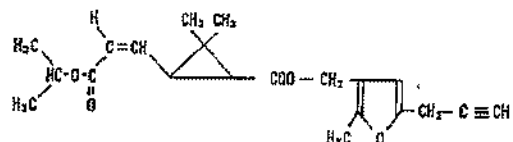


## (10) Соединение 10

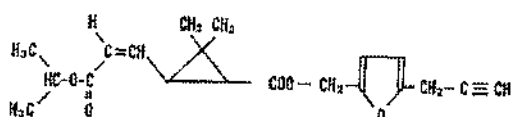
2-хлор-4,5-метилендиокси- $\alpha$ -этинилбензил  
2,2-диметил-3-(3-н-бутокси-3-оксо-1-  
пропенил)циклопропанкарбоксилат



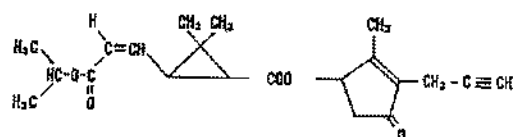
(11) Соединение 11  
5-пропаргил-2-фурилметил 2,2-диметил-3-(3-  
изопропокси-3-оксо-1-  
пропенил)циклопропанкарбоксилат



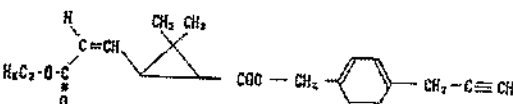
(12) Соединение 12  
5-пропаргил-2-метил-3-фурилметил 2,2-  
диметил-3-(3-изопропокси-3-оксо-1-  
пропенил)циклопропанкарбоксилат



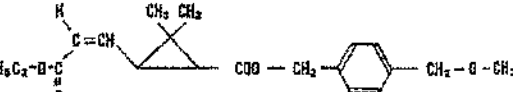
(13) Соединение 13  
2-метил-3-пропаргил-4-оксо-2-  
циклопентен-1-ил 2,2-дими-тип-3-(3-изопропокси-  
3-оксо-1-пропенил)циклопропанкарбоксилат



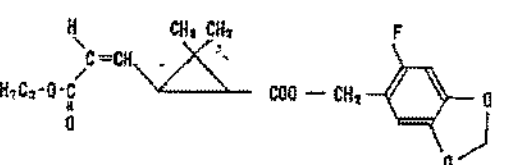
(14) Соединение 14  
4-пропаргилбензил 2,2-диметил-3-(3-этокси-3-  
оксо-1-пропенил)циклопропанкарбоксилат



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

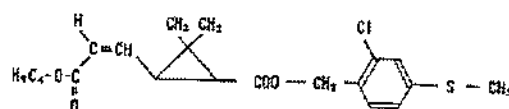


(16) Соединение 16  
2-фтор-4,5-метилендиокеибензил 2,2-  
диметил-3-(3-н-пропокси-3-оксо-1-  
пропенил)циклопропанкарбоксилат

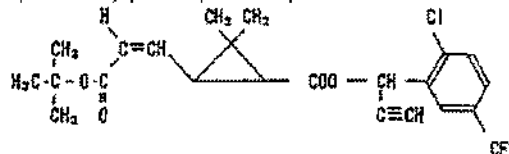


(17) Соединение 17  
2-хлор-4-метилтиобензил 2,2-диметил-3-(3-н-

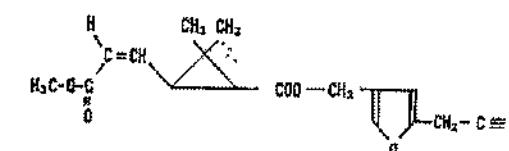
бутокси-3-оксо-1-  
пропенил)циклопропанкарбоксилат



(18) Соединение 18  
2-хлор-5-трифторметил- $\alpha$ -этинилбензил  
2,2-диметил-3-(3-трет-бутокси-3-оксо-1-  
пропенил)циклопропанкарбоксилат

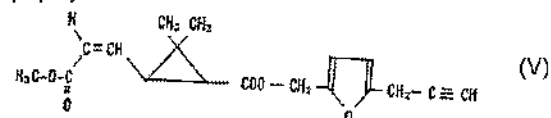


(19) Соединение 19  
5-пропаргил-3-фурилметил 2,2-диметил-  
3-(3-метокси-3-оксо-1-  
пропенил)циклопропанкарбоксилат

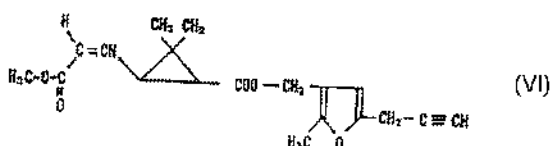


В соответствии с пунктом 2 формулы изобре-  
тения настоящее изобретение относится к новым  
производным сложных эфиров карбоновых кислот  
по пункту 1, в которых фрагмент циклопро-  
панкарбоновой кислоты имеет 1R, *цис*- конфи-  
гурацию, а пространственное расположение дво-  
йных связей соответствует *Z* конфигурации

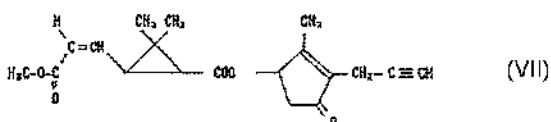
Каждый из пунктов 3-9 настоящего изобре-  
тения относится к новым производным сложного  
эфира карбоновой кислоты по пунктам 1 или 2,  
которые представлены любой из следующих  
формул V - XI



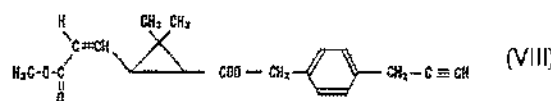
(V)



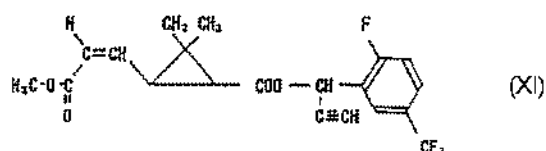
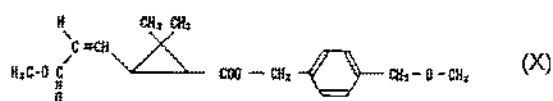
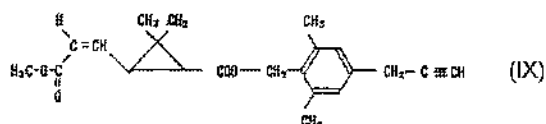
(VI)



(VII)

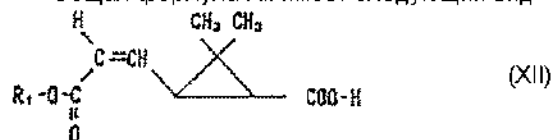


(VIII)



Согласно пункту 10 притязаний настоящее изобретение относится к стадии осуществления взаимодействия карбоновых кислот общей формулы XII или их реакционно-способных производных со спиртами общей формулы XIII или их реакционно-способными производными, в результате чего получают новые производные сложных эфиров карбоновых кислот настоящего изобретения по пункту 1

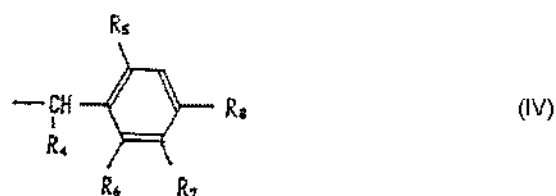
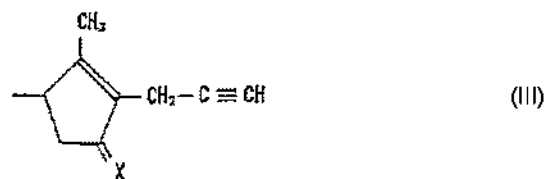
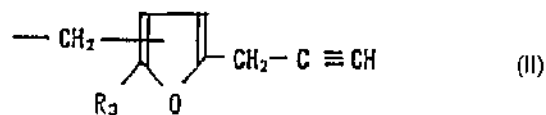
Общая формула XII имеет следующий вид



где  $R_1$  представляет алкильную группу с разветвленной или не разветвленной цепочкой, содержащей от 1 до 4 атомов углерода

Общая формула XIII имеет следующий вид  
HO -  $R_2$  (XIII)

где  $R_2$  представляет группу, представленную общей формулой II, III или IV,



где  $R_3$  представляет атом водорода или метильную группу,

X представляет атом кислорода или метилденную группу,

$R_4$  представляет атом водорода или этильную группу,

$R_5$  и  $R_6$  являются одинаковыми или различными и выбраны из группы, состоящей из атомов водорода, фтора, хлора или метильной группы,

$R_7$  представляет атом водорода или трифторметильную группу,

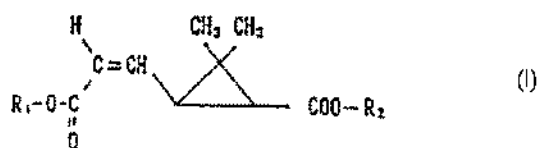
$R_8$  выбран из группы, состоящей из групп пропаргила, метоксиметила или метилентио, или

$R_7$  и  $R_8$ , взятые вместе, могут образовывать метилendioкси цепочку

Реакционноспособные производные карбоновых кислот включают, например, галоидангидриды, ангидриды кислот, низшие алкиловые эфиры карбоновых кислот, соли щелочных металлов или их соли с органическими третичными основаниями С другой стороны, реакционноспособные производные спиртов включают, например, хлориды, бромиды, пара-толуолсульфоновые сложные эфиры. Реакцию ведут в соответствующем растворителе в присутствии восстановителя или органического/неорганического основания или кислоты в качестве катализатора, если необходимо, и при необходимости при нагревании

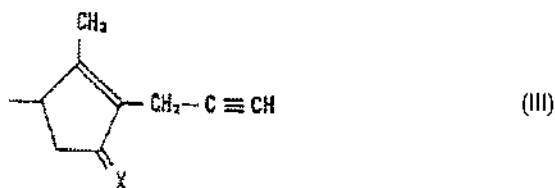
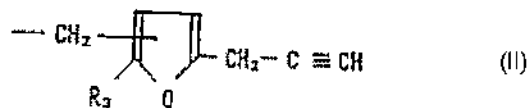
В соответствии с предпочтительным вариантом настоящего изобретения карбоновые кислоты и спирты сложноэтерифицируются в присутствии дициклогексилкарбодиимида и 4-диметиламинопиридина

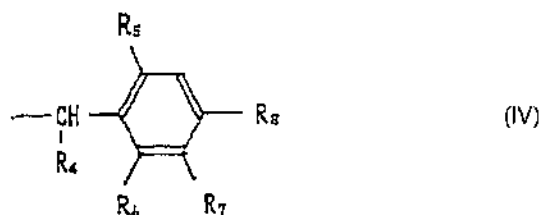
Если получают сложные эфиры с предпочтительной пространственной структурой, обычно наиболее удобным способом является способ, в котором вначале синтезируют карбоновую кислоту или спирт с предпочтительной пространственной конфигурацией, а затем их этерифицируют, хотя существует и способ разделения полученных сложных эфиров с применением агента разделения на оптические изомеры. Согласно пункту 11 притязаний изобретение относится к инсектицидам и средствам защиты от насекомых, которые содержат новое производное сложного эфира карбоновой кислоты по пункту 1, представленное общей формулой I



где  $R_1$  представляет разветвленную или неразветвленную алкильную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода, и

$R_2$  представляет группу, представленную следующей общей формулой II, III или IV





где  $R_3$  представляет атом водорода или металльную группу,

$X$  представляет атом кислорода или метилденую группу,

$R_4$  представляет атом водорода или этильную группу,

$R_5$  и  $R_6$  являются одинаковыми или различными и выбраны из группы, состоящей из атомов водорода, фтора, хлора или метильной группы,

$R_7$  представляет атом водорода или трифторметильную группу,

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

$R_7$  и  $R_8$ , взятые вместе, могут образовывать метилпндиокси цепочку

Изобретение по пункту 12 относится к инсектицидам и средствам защиты от насекомых согласно пункту 11, которые содержат новое производное сложного эфира карбоновой кислоты, в котором фрагмент циклопропанкарбоновой кислоты имеет  $1R$ , цис-конфигурацию, а пространственное расположение двойных связей соответствует  $Z$  конфигурации

Каждый из пунктов 13 - 19 формулы изобретения относится к инсектицидам и средствам защиты от насекомых по пункту 11 или 12, которые содержат новое производное сложного эфира карбоновой кислоты, которое представлено одной формулой с V по XI

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

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

В соответствии с пунктами 3 - 9 формулы изобретения предложены особенно полезные изобретения по пунктам 1 или 2

В соответствии с изобретением по п 10 предложены способы эффективного получения новых и полезных производных сложных эфиров карбоновых кислот, представленных общей формулой I

В соответствии с пунктом 11 формулы изобретения предложены полезные инсектициды и средства защиты от насекомых, которые содержат новые производные сложных эфиров карбоновых кислот, представленных общей формулой I

Когда соединения настоящего изобретения используют на практике, их можно использовать без смешивания с другими ингредиентами, одна-

ко, обычно их используют в смеси с носителем с тем, чтобы их было проще использовать в качестве инсектицидов и средств защиты от насекомых

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

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

Инсектициды и средства защиты от насекомых эффективны против таких вредных, с точки зрения санитарии, насекомых, как мухи, комары, тараканы, домашние клещи и т.д., таких насекомых, вредителей одежды, как *Tinea translucens*, *Dermestidae* и т.д., против таких вредителей зернохранилищ, как *Sitophilus zeamais* и т.д., и более того, против насекомых-вредителей полужесткокрылых, как *Myzus persicae*, *Aphis gossypii*, *Nephotettix cincticeps*, *Delphacidae*, *Pentatomidae*, и т.д., против чешуекрылых насекомых-вредителей, как *Pieris rapae crucivora*, *Plutella xylostella*, *Mamestra brassicae*, *Tortricidae*, *Carposinidae* и т.д., против жесткокрылых насекомых-вредителей, как жуки-скарабей, *Chrysomelidae*, *Curculionidae* и т.д., двукрылых насекомых-вредителей, как *Chironomidae*, *Agromyzidae* и т.д., прямокрылых насекомых-вредителей, как *Oxya yezoensis*. Они также эффективны против таких насекомых-вредителей, которые устойчивы к фосфорорганическим инсектицидам и карбаматным пестицидам

Кроме того, использование таких соединений-синергистов, как N-октилбициклопентендикарбоксимид (торговая марка MGK-264), смесь N-октилбициклопентендикарбоксимида и арилсульфоната (торговая марка MGK-5026), Syheripine 500, октах-лордипропиловый эфир, пиперонилбутоксид и т.д., обеспечивает возможность значительного повышения эффективности инсектицидов и средств защиты от насекомых согласно изобретению. Кроме того, смеси других инсектицидных или защитных от насекомых ингредиентов, например, фосфорорганических инсектицидов, таких как фенитроцион, DDVP, диазинон, пропафос, пиридафентион и т.д.,

карбаматных пестицидов, таких как NAC, MTMC, BPMS, метоксидиазон и т.д., пиретроидных инсектицидов, используемых в настоящее время, таких как пиретрин, аллетрин, фталтрин, фураметрин, фенотрин, перметрин, цифенотрин, это-фенпрокс и т.д., кремнийорганических соединений, как силлаф-луофен и т.д., бензоилмочевинных соединений, таких как флуфеноксурон, хлорфлуазурон, и т.д., соединений хлорникотинила, таких как имидаклоприд, ацетамиприд и др., соединений гидразина, как тебуфенозид и др., нерейстокеиновых инсектицидов, таких как картап, тиоциклам, и др., и других ингредиентов, таких как митициды, фунгициды, нематоциды, гербициды, регуляторы роста, удобрений и т.д., с инсектицидами и агентами защиты от насекомых настоящего изобретения обеспечивает возможность получения эффективных и многоцелевых композиций, позволяющих сэкономить трудозатраты и ожидать синергетического эффекта за счет этих соединений.

В соответствии с пунктом 12 формулы изобретения предложены более полезные инсектициды и средства защиты от насекомых, благодаря использованию в качестве активного ингредиента инсектицидов и средств защиты от насекомых новых производных сложных эфиров карбоновых кислот по пункту 11, в которых фрагмент циклопропанкарбоновой кислоты имеет 1R, цис-конфигурацию, а пространственное положение двойных связей соответствует Z конфигурации.

В соответствии с пунктами 13 - 19 формулы изобретения предложены еще более полезные инсектициды и средства защиты от насекомых, благодаря использованию наиболее полезных соединений по пункту 11 или 12, в качестве активного ингредиента инсектицидов и средств защиты от насекомых.

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

#### Примеры синтеза

##### Пример получения 1 Синтез соединения 1

2,7г 5-пропаргил-2-фурилметилового спирта и 2,3г триэтиламина растворяют в 40мл дихлорметана, и к раствору добавляют 4,8г хлоридангидрида 2,2-диметил-3-(3-метокси-3-оксо-1-пропенил)циклопропанкарбоновой кислоты при охлаждении раствора льдом. Затем реакционный раствор подогревают до комнатной температуры и промывают 50мл 2% водного раствора соляной кислоты после перемешивания при комнатной температуре в течение 3 часов, и снова промывают 50мл насыщенного рассола. После этого органический слой сушат над сульфатом магния, дихлорметан удаляют концентрированием в вакууме, а полученный маслянистый материал очищают на хроматографической колонке с силикагелем (элюент, этилацетат-н-гексан = 1 : 40). В результате получают 6,1г бесцветного 5-пропаргил-2-фурилметил 2,2-диметил-3-(3-метокси-3-оксо-1-пропенил)циклопропанкарбоксилата

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

Пример получения 2 Синтез соединения 3 (кислотный фрагмент имеет 1R, цис-конфигурацию, а пространственная структура со-

ответствует Z конфигурации)

4,0г 1R, цис-2,2-диметил-3-[1-(ΔZ)-3-метокси-3-оксопро-пенил]циклопропанкарбоновой кислоты и 3,0г

(5)-2-метил-3-пропаргил-4-оксо-2-циклопентен-1-ол растворяют в 50мл дихлорметана, и к полученному раствору добавляют при охлаждении льдом раствор 4,3г дициклогексилкарбодиимида и 0,2г 4-диметиламинопиридина, растворенного в 40мл дихлорметана. После перемешивания в течение 12 часов при комнатной температуре раствор фильтруют, а фильтрат концентрируют с помощью вакуумной перегонки. Оставшийся материал очищают на хроматографической колонке с силикагелем (элюент, этилацетат-н-гексан = 1 : 20). В результате получают 6,0г бесцветного

(S)-2-метил-3-пропаргил-4-оксо-2-циклопентен-1-ил и 1R-цис-2,2-диметил-3-[1-(ΔZ)-3-метокси-3-

оксопропенил]циклопропанкарбоксилата

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

##### Пример получения 3 Синтез соединения 6

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

ИК  $1740\text{см}^{-1}$  ( $-\text{COO}-$ )

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

##### Пример 1

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

##### Пример 2

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

##### Пример 3

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

##### Пример 4

0,4 части соединения (4) настоящего изобретения и 1,5 части октахлордипропилового эфира растворяют в 28 частях очищенного керосина, и раствор помещают в аэрозольный контейнер. За-

тем контейнер снабжают клапаном, и через клапан под давлением вводят 70 частей пропелланта. Таким образом получают аэрозоль.

**Пример 5**

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

**Пример 6**

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

**Пример 7**

40 частей соединения (10) настоящего изобретения, 35 частей диатомовой земли, 20 частей глины, 3 части лаурилсульфоната и 2 части кар-

боксиметилцеллюлозы измельчают и смешивают, получая диспергируемый в воде порошок.

**Пример 1 испытания на эффективность**

Для определения относительной эффективности концентрации испытываемых веществ определяют процент обездвиженных домашних мух при обработке их 0,2% раствором в желтом керосине соединения настоящего изобретения (А), 0,2% синеприном 500, 0,8% раствором в желтом керосине соединения настоящего изобретения (В), и 0,2% раствором в желтом керосине каждого из фталтрина и фенотрина, после чего через 24 часа определяют смертность для каждого из химических веществ. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Числа в скобках указывают смертность спустя 24 часа.

Таблица 1

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

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

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

**Пример 2 испытания на эффективность**

Примерно 50 взрослых особей *Culex Piriens pallens* помещают в стеклянную камеру (70см<sup>3</sup>), после чего в камеру помещают маленький электрический фен (с лопастями 13см в диаметре), и

включают его. После того, как 0,1г комариной спирали, содержащей соединения (1), (5), (8), (10), (13) и (17), полученные по способу примера 5, поджигают и помещают в камеру, 80% или более *Culex Piriens pallens* падают в течение 30 минут, а спустя сутки, 80% или более упавших *Culex Piriens pallens* оказываются мертвыми.

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

**Пример 3 испытания на эффективность**

Dust, содержащий каждое из соединений (3), (5), (8), (9), (12) и (16) настоящего изобретения, полученный по способу примера 6, равномерно наносят на дно чашки Петри диаметром 14см в дозе 2г/м<sup>2</sup>, и на поверхности стенок чашек Петри

наносит масло, оставляя чистым участок в 1см от дна чашки. Затем 10 взрослых особей пруссаков в группе помещают свободно в чашку Петри, так, чтобы они могли соприкасаться с дустом в течение 30 минут, после чего их помещают в другой контейнер. Спустя 3 дня оказывается, что 80% или более из тараканов погибают от любого из дустов.

#### Пример 4 испытания на эффективность

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

#### Пример 5 испытания на эффективность

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

пыли, такими, как *Dermato phagoides farinae* и *Tyrophagus putrescentiae*.

#### Эффективность настоящего изобретения

Новые производные сложных эфиров карбоновых кислот по пункту 1, представленные формулой (I), являются полезными соединениями, особенно соединения по пункту 2, у которых фрагмент циклопропанкарбоновой кислоты имеет 1R, цис-конфигурацию, а пространственное положение двойных связей соответствует Z конфигурации, а выбранные конкретные соединения по пунктам 3 - 9 имеют обширное практическое применение.

В соответствии со способом по пункту 10 получают новые и полезные производные сложных эфиров карбоновых кислот, представленные вышеуказанной общей формулой I.

Инсектициды и средства защиты от насекомых, содержащие новые производные сложных эфиров карбоновых кислот по пункту 11, которые представлены вышеуказанной формулой (I), обладают как свойством быстрого действия, так и летальным эффектом, при низкой их токсичности для теплокровных животных, поэтому они гораздо более полезны, чем те, которые содержат применяемые в настоящее время пиретроиды. Особенно широкое практическое применение имеют инсектициды и средства защиты от насекомых по пункту 12, которые содержат соединения, в которых фрагмент циклопропанкарбоновой кислоты имеет 1R, цис-конфигурацию, а пространственное расположение двойных связей соответствует Z конфигурации, а также средства защиты от насекомых по пунктам 13 - 19, содержащие выбранные соединения.