

(19) **KG** (11) **149** (13) **C1**

ГОСУДАРСТВЕННОЕ АГЕНСТВО
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
ПРИ ПРАВИТЕЛЬСТВЕ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ (КЫРГЫЗПАТЕНТ)

(51)⁶ **C07C 255/14**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

к предварительному патенту Кыргызской Республики

(21) 940220.1

(22) 21.12.1994

(31) 167/89

(32) 17.01.1989

(33) HU

(46) 01.04.1997, Бюл. №4, 1997

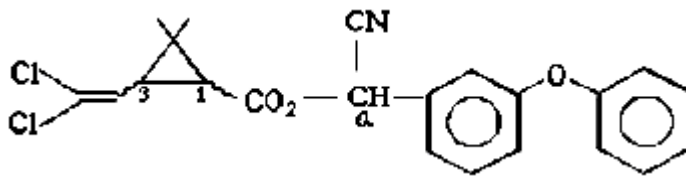
(71) (73) Хиноин Дьедьсер еш Ведьесети Термекек Дьяра РТ (HU)

(72) Шандор Золтан, Дьердь Хидаши, Бела Берток, Иштван Секели, Ялиш Хайимихаель, Шандор Ботар, Лайош Надь, Ева Шомфай, Иштван Лак, Андраш Рапи, Антал Гаиари, Агнеш Хегедюш, Мария Тари (HU)

(56) ЕР №0208758, кл. А01С 53/00; С07С 121/75; С07В 57/00, опубл. 21.01.1987

(54) **Стабильная артроподикальная композиция**

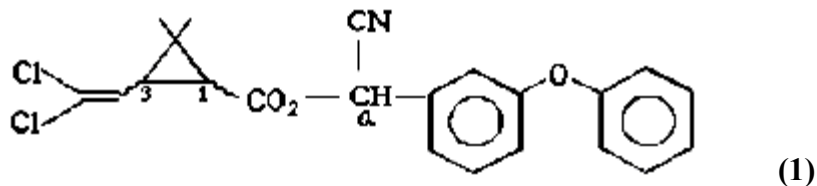
(57) Изобретение относится к стабильной артроподикальной композиции, содержащей в качестве активного компонента циперметрины с формулой (1)



где 1, 3 и α - углеродные атомы относятся к хиральному атому углерода, и волнистая линия указывает на цис- или транспространственную конфигурацию, относящуюся к циклопропановому кольцу, содержащему, по крайней мере, 95 вес. % смеси изомеров, состоящей из пар энантиомеров 1R S и 1S R (1a) и 1R S и 1S R (1b) в весовом соотношении 1a : 1b = (55 ÷ 25) : (45 ÷ 75) или пары изомеров 1a или 1b; которое содержит в качестве стабилизатора 0.001 - 0.1 вес. % кислоту или смесь кислот, относящихся к активному компоненту, предпочтительно нелетучие карбоновые кислоты $pK_1 = 1-5$ такие как: фталевая кислота, янтарная кислота, винная кислота, малеиновая кислота, фумаровая кислота, малоновая кислота или один или несколько раз замещенные в цени такие производные, как алкилированные производные данных кислот и/или щавелевая кислота. 3 табл., 29 пр.

Данное изобретение относится к стабильной артроподикальной композиции,

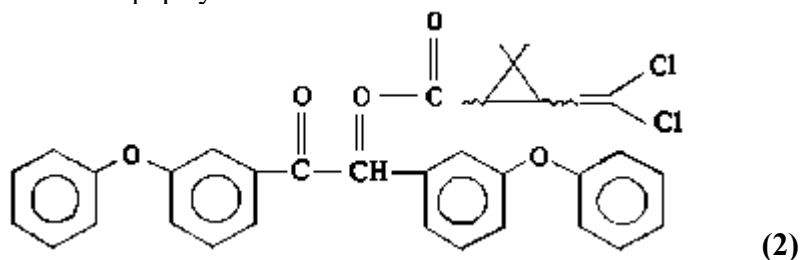
содержащей в качестве активного компонента циперметрин формулы:



Было опубликовано аналогичное описание способов получения 1b из циперметрина, содержащего 1b + 1d трансизомеры, путем эпимеризации с применением органического или неорганического основания или путем эпимеризации в присутствии такого органического растворителя, как нетролейный эфир и 2,6-ди-трет-бутил-4-метил-фенол в качестве антиоксиданта при 30-60°C (EP 215.010).

В соответствии с дальнейшей публикацией, 1a, 1b и 1a + 1b были получены путем взаимодействия суспензии углеводородов исходных изомеров с основанием и катализатором, который в основном был растворен в суспензии, и выбран из четвертичных соединений аммония и фосфора, а также краунэфира. Суспензию взбалтывали при температуре, эффективной для превращения и получали конечные изомеры. Склонность к образованию побочного эфира бензоина была снижена за счет добавления в суспензию акцептора альдегида в виде метабисульфита и/или катализатора в виде галоидного аммоний-тетраалкила, растворимого в апротонном растворителе в виде органического нитрила. Неорганические основания были использованы в твердом состоянии и в виде водных растворов. Целесообразно в качестве основания использовать цианид натрия (РСТ 88/10249).

Недостатком данного способа является значительное разложение циперметрина в условиях предложенной реакции, сопровождающееся в равной степени образованием производных бензоина с формулой 2.



Предложенная "молекула-акцептор" предотвращает только образование производных бензоина, но не разложение циперметрина. Дальнейшее препятствие течению процесса создает выделение циана, как побочного продукта разложения.

Обработка реакционной смеси, состоящей из нескольких слоев, усложняет в дальнейшем надежное промышленное осуществление данной критической реакции. Может быть, поэтому в многочисленных примерах данной публикации не содержится существенных результатов. Возрастающие трудности, связанные с использованием смесей, содержащих изомеры 1a и 1b, видны на примере EP 67461, согласно которому получают пару изомеров 1a превращением смеси изомеров (1a + 1c) в триэтиламин. В соответствии с данными публикации, присутствие 6 или 10 % примесей трансизомеров в исходном веществе сокращает выход 1a до 63 или 36 %. В случае повышенного содержания транс изомеров, кристаллизации 1a происходить не будет.

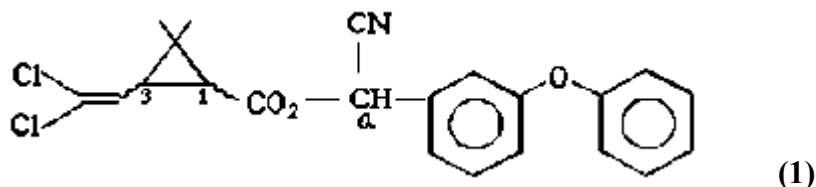
В соответствии с известным способом, чистая смесь (1a + 1b) может быть получена путем избирательной кристаллизации циперметрина достаточной чистоты при выборе соответствующих условий, подходящего растворителя, температуры и чистого затравочного кристалла. Процесс длится несколько недель. Таким образом, смесь 1a + 1b может быть получена с выходом 80 %, рассчитанным на содержание пары изомера 1a + 1b исходного циперметрина. Недостаток данного способа заключается в том, что другие (менее биологически ценные) стереоизомеры циперметрина остаются неиспользованными (EP 208.758).

Промышленное получение чистых продуктов изомеров (содержание активных компонентов выше 97%) до сих пор остается проблематичным. В частности, смеси, содержащие 1a, вызывают раздражение кожи человека, вызванное сильной аллергической реакцией. Поэтому возникает необходимость в упрощении исследований.

Задача изобретения заключается в том, что эпимеризация должна проводиться в системе, содержащей более 5 % влаги. Каталитическое количество воды может уже оказывать влияние на образование производных бензоина со структурой формулы 2. В данном способе не связывают продукты разложения, но предотвращают гидролитическое разложение циперметрина.

В описании изобретения пространственная конфигурация замещающих атомов, относящихся к хиральному атому углерода (обозначенному в формуле как α) характеризуется символами S и R. Термины "цис" и "транс" используются для обозначения положения атомов, замещающих третий атом углерода циклопропанового кольца, а абсолютная пространственная конфигурация атомов, замещающих первый атом углерода, условно обозначается 1R и 1S. Для обозначения различных энантиомеров и их пар используют следующие сокращения:

1a-смесь 1R цис S и 1S цис R альфаметрин (Fastac); 1b-смесь 1R транс S и 1S транс R (транс-смесь); 1c-смесь 1R цис R и 1S цис S; 1d-смесь 1R транс R и 1S транс S; 1f-1R цис S; 1g-1R транс S; 1h-1S цис R; 1i-1S транс R 1a+1b асимметрии (chininix). В настоящем описании изобретения речь идет о таких смесях изомеров циперметрина с формулой 1:



которые содержат, в отличие от теоретически возможных 8 изомеров циперметрина, по крайней мере, 95 % пар изомеров 1R транс S и 1S транс R (1b или только смесь пар изомеров 1R цис S и 1S цис R (1a) и (1b) в соотношении 1a : 1b = (55 - 45) : (25 - 75), полученных путем асимметричного превращения II-го порядка в присутствии аминного основания и растворителя из смеси изомера циперметрина, содержащей следующие за парой изомеров 1b цис - и другие трансизомеры или пару изомеров 1a+1b в нежелательном соотношении, и их получают путем:

а) химической реакции смеси масляных или кристаллических изомеров, имеющих формулу 1, чистоты, по крайней мере, 90 вес. %; содержащей, по крайней мере, 60 % трансизомеров или цис- и трансизомеры в соотношении (65- 35) : (15-85) при температуре 0-25°C в системе, содержащей более 0.5 % влаги и 0.1-0.5 вес. частей триэтиламина или 0.0005 - 0.01 вес. частей 1,5-диазабицикло[4,3,0]нон-5-ена (DBN), или 1,5-диазабицикло[5,4,0,]ундецена (DBU), зависящие от веса исходной смеси изомеров, находящейся под интенсивным перемешиванием; в присутствии пропанола в точке насыщения смеси изомеров с желаемым соотношением концентраций при добавлении в смесь, одновременно с течением реакции эпимеризации, пропанола и, по желанию, триэтиламина до достижения в конце реакции соотношения весовых частей пропанола и циперметрина 0.5-2 соответственно и при выпадении кристаллического осадка после необязательного постепенного охлаждения;

б) после завершения асимметричного превращения, выделенную кристаллическую массу обрабатывают водным раствором кислоты и/или растворяют в присутствии несмешиваемого с водой органического растворителя при 0-70°C или расплавляют без добавления какого-либо растворителя при 60-70°C и промывают водным раствором кислоты; органический слой промывают водой с необязательным содержанием солей и кислот и/или сырое вещество ре кристаллизуют из растворителя, содержащего органическую кислоту;

с) в качестве циансвязующего вещества в раствор добавляют альдегид;
 d) последовательность операций непрерывно осуществляют в нескольких реакторах, образующих цепь из 2-10 реакторов, которые могут быть охлаждены или нагреты и содержат смеситель.

Температуру реакторов регулируют в диапазоне от +30 до -25°C при максимальной разнице температур в последовательно расположенных реакторах 10°C. Вначале в каждый реактор добавляют 1 весовую часть целевого кристаллического вещества, и, по желанию, более 0.4 весовых частей основания. Смесь в каждом реакторе разбавляют путем добавления 0.4 весовых частей протонного растворителя.

После того, как в первый реактор добавляют 1 весовую часть сырой смеси изомеров с формулой 1 и чистотой, по крайней мере, 90 % и, по желанию, дополнительное количество основания, смесь перемешивают, и реакционную смесь или ее часть вводят во второй и последующие реакторы, где процесс добавления протонного растворителя и основания и перемешивания, по желанию, повторяют несколько раз. Сырой циперметрин непрерывно или по частям вместе с более чем 0.4 весовыми частями протонного растворителя и/или основания повторно добавляют в первый реактор. После того, как обработанная реакционная смесь последовательно пройдет через всю цепь реакторов, из полученной в конце реакторной цепи кристаллической суспензии, по желанию, выделяют кристаллы.

Вышеуказанные изомеры циперметрина являются инсектицидами с благоприятными биологическими свойствами (EP 205.010 и EP 208.758).

В ходе известного процесса желаемую смесь изомеров выделяют посредством кристаллизации смеси изомеров циперметрина.

Кристаллизация проходит в присутствии основания, которое вызывает эпимеризацию на α -углеродном атоме и, теоретически, нежелательные изомеры могут быть превращены в желаемое вещество. Этот способ в органической химии известен под названием "асимметричное преобразование 11-го порядка".

В соответствии с указанным способом исключительно для цисизомеров, 1a изомер получают из смеси цисциперметринов. Исходное вещество было суспендировано в избытке 1.5 - 3.0 триэтиламина или оно было растворено горячим способом и в раствор поместили зародыш кристаллов 1a, содержащий 1R цис S и 1S цис R изомеры в соотношении 5:1. Медленная кристаллизация раствора или суспензии произошла в результате постепенного охлаждения. Соединение 1a 0-95 % чистоты было получено с выходом около 80 % (EP 67461 и 109113).

В соответствии с данным способом промышленный процесс может быть осуществлен путем комбинации стадий а), в) и с) и необязательно d). Результатом данного способа является получение стабильных чистых веществ с хорошим выходом, а также простота осуществления и экологическая чистота.

Стадии способа далее конкретизируются следующим образом:

Стадия а) данного способа основана на том, что с точки зрения успешного проведения асимметричного превращения второго порядка, критическим для поддержания скорости начавшихся процессов эпимеризации и кристаллизации является не только выбор соответствующего основания, но также и такое количество пропанола, которое должно быть добавлено одновременно с проведением реакции эпимеризации при соответствующей температуре. Было замечено, что если в смесь изомеров масляного циперметрина добавить растворитель в виде изопропанола для кристаллизации, то под действием циперметрина растворитель до некоторой степени разжижается и при достижении так называемого показателя насыщения или равновесия смесь превращается в эмульсию. При дальнейшем добавлении растворителя образовавшаяся эмульсия постепенно переходит в истинный раствор. Такое же явление может наблюдаться в случае, если растворитель для кристаллизации также содержит основание. Асимметричное преобразование может быть проведено более быстро при достижении

состояния насыщенности или равновесия. Это наблюдение еще не было связано в публикациях с процессом асимметричного превращения. Скорость превращения уменьшается при увеличении количества образующегося вещества, но может быть увеличена за счет дальнейшего добавления пропанола (пропанол избирательно активирует кристаллизацию 1a и 1b). Этот процесс активируется далее за счет охлаждения смеси.

Данное состояние равновесия или насыщения, однако, занимает узкий временной интервал, и, поэтому, состав образующегося вещества уже подвержен влиянию малых отклонений. В случае, если при приготовлении смеси с соотношением $1a : 1b = 4 : 6$ поднять температуру от 14-15 до 20°C, выход значительно сократится, и вместо ожидаемой пары энантиомеров 1a с более высокой температурой плавления (86°C) будет наблюдаться обогащение пары энантиомеров 1b. То же самое может произойти при сознательном увеличении количества растворителя. Данный способ по изобретению делает возможным получение вещества, отличающегося от цистрансоединений исходного циперметрина даже на 30 вес. %. Продукт может быть выделен с желаемым соотношением концентраций изомеров. В качестве исходного вещества может быть использована смесь изомеров масляного и кристаллического циперметрина.

При использовании кристаллического исходного вещества, реакция эпимеризации может быть проведена быстрее, даже если процесс ее проведения не будет непрерывным. Получение некоторых пар изомеров $1a : 1b$, имеющих важное значение, описано ниже.

Для того, чтобы получить смеси с соотношением изомеров $1a : 1b = 40 : 60$ вес. %, в качестве исходного вещества используют смесь на основе циперметрина с соотношением изомеров $(1a+1c) = 35 : 45$ вес. %, $(1b + 1d) = 50 : 60$ вес. %. Реакция длится 4-10 дней в зависимости от количества веществ, при 3-16°C, затем в течение 1-5 дней при 0°C и соотношением циперметрина-триэтиламина-пропанола равном $(1-0.3) : (0.3-1) : 1.5$. Пропанол целесообразно добавлять, начиная со второго дня, и далее продолжать до наступления пятого дня.

Если смесь $1a : 1b = 50 : 50$ вес. % получена, то смесь изомеров $(1a+1c) = 40 : 55$ вес. %, $(1b + 1d) = 45 : 55$ вес. % используют в качестве исходного вещества. Изомеризация длится в течение 1-10 дней.

Если смесь изомеров $1a : 1b = (25-75) : (30-70)$ вес. % нужно приготовить, то смесь изомеров- $1a+1c = 35 : 45$ вес. % $(1b + 1d) = 50 : 60$ вес. % используют в качестве исходного вещества. Асимметричное превращение и выделение проводят в течение 1-5 дней при 25°C.

В случае, если в качестве исходного вещества используют масляный циперметрин, реакционную смесь лучше охладить ниже 0°C и предварительно кристаллизовать.

Небольшое количество пар изомеров $(1c + 1d)$ в выделенном веществе может быть в дальнейшем восстановлено благодаря промывке отфильтрованного кристаллического конечного вещества. В качестве растворителей для промывки могут быть использованы гексан, гептан, петролейный эфир, этанол и/или изопропанол или смеси этих растворителей с такими кислотами, как уксусная, фталевая, малеиновая, фумаровая, малоновая или алкилированная малоновая кислоты.

Асимметричное превращение может быть осуществлено в присутствии изопропанола и н-пропанола.

Важная особенность способа заключается в том, что, в течение последнего третьего периода проводимой реакции, реакционную смесь после пенно охлаждают ниже 0°C, целесообразно ниже - (10-25)°C.

Было установлено, что небольшое количество основания, в виде примесей, содержащих азот, участвует в эпимеризации конечного продукта. Такая же эпимеризация может быть вызвана присутствием примесей в добавленном растворителе или любом из остаточных реагентов, участвующих в процессе подготовки, или присутствием примесей в веществах, добавляемых при получении препаратов. В таблицах, иллюстрирующих примеры, показано, как можно предотвратить нежелательную эпимеризацию путем

своевременную добавления кислот (добавлением малых количеств триэтиламина) и как вещества можно стабилизировать. Исследования приводят к стадии в) способа.

На стадии в) реакционная смесь можем быть подкислена или кристаллическая суспензия может быть выварена с использованием 0.1-5 вес. % водного раствора кислоты, предпочтительно хлористо-водородной, муравьиной, фталевой, малоновой, фумаровой или алкилированной малоновой или малеиновой кислот, необязательно содержащих циансвязующее вещество.

Для экстракции кристаллической суспензии могут быть использованы водонерастворимые органические растворители, предпочтительно в виде гексана, циклогексана, петролейного эфира, дихлорметана, дихлорэтана, хлороформа, тетрахлорида углерода, этилацетата, бензола, толуола или ксилола. Целесообразно, чтобы экстракт был промыт чистой водой или водой, насыщенной хлоридом натрия и/или 0.1 вес. % водным раствором минеральных или органических кислот, предпочтительно растворами хлористоводородной, уксусной, фталевой, малоновой, алкилированной малоновой, фумаровой или малеиновой кислот.

Для рекристаллизации вещества могут быть использованы неполярный и протонный растворители предпочтительно гексан, гептан, петролейный эфир, метанол, этанол, изопропанол или смесь растворителей с такими кислотами, как уксусная, малеиновая, фумаровая, малоновая или алкилированная малоновая кислоты.

В конце последовательного ряда операций вещество получают в виде кристалла, расплава или раствора. Вещество содержит изомеры в стабильном соотношении и спустя 12 месяцев после получения.

В случае если реакция проходит в безводных условиях, должно быть предотвращено разложение циперметрина, как указано выше. Подавление процесса разложения вызывает также уменьшение содержания циана в реакционной смеси.

Тем не менее, в процессе длительной обработки в промышленных условиях может иметь место незначительное разложение реакционной смеси. Поэтому на стадии с) способа по изобретению появление свободного циана не вызовет проблем, связанных с безопасностью. Каждый раз, когда происходит процесс образования малых количеств свободного циана в результате подкисления среды, в реакционную смесь добавляют альдегид в качестве стабильного циансвязующего вещества для предотвращения попадания циана в воздух. Предпочтительно использовать формальдегид. Таким образом, полученный нитрил цианогликолевой кислоты в остаточной смеси может быть гидролизован до гликолевой кислоты путем простого нагревания. Обработка полученной смеси не представляет собой опасности.

Асимметричное превращение II-го порядка является гетерогенной равновесной реакцией, состоящей из двух стадий. Определение кинетики данной реакции возможно только путем эксперимента. В данном случае процесс усложняется в связи с тем, что концентрация, изменяющаяся в процессе кристаллизации, подвергается затем изменению в результате процесса разбавления, и температура реакции эвимеризации может быть увеличена, а затем снижена в ходе процесса. С целью выяснения, позволяет ли кинетика реакции использование цепи реакторов теоретически, был определен порядок реакции. Реакция может быть описана как реакция с кажущейся кинетикой II-го порядка, что означает возможность возрастания производительности и степени превращения при использовании непрерывной или наполовину непрерывной цепи реакторов, что может быть достигнуто, соответственно, за единицу времени.

Стадия d) способа основана на том, что кинетика реакции асимметричного превращения циперметрина II-го порядка позволяет проводить процесс более благоприятно при использовании непрерывной или наполовину непрерывной цепи реакторов. Реакция может идти непрерывно или квазинепрерывно. В первом случае вещества добавляют или извлекают непрерывно, в то время как во втором случае вещества подают по частям таким образом, чтобы цепь реакторов работала без перерыва.

Несколько цепей реакторов могут быть образованы параллельно друг другу. В реакторной цепи предпочтительно использовать трансоединения, так как это способствует рециркуляции и возобновлению процесса. Преимущество метода состоит в том, что производительность может быть увеличена за счет нескольких реакторов периодического действия, а также может быть улучшена степень превращения. Образующееся вещество может быть подвергнуто непосредственному процессу обработки, что позволит избежать разложения или агрегации, связанной с остановкой. Желаемая конверсия может быть достигнута за короткий промежуток времени в зависимости от единицы вещества, что уменьшит опасность разложения. Температура оборудования должна сохраняться постоянной во избежание потери энергии.

Настоящее изобретение обеспечивает получение стабильных артроподикальных композиций, содержащих в качестве активного компонента смесь изомеров циперметрина с формулой (1), которая содержит, по крайней мере, 95 вес. % пары энантиомеров 1R цис S и 1S цис R (1a) и энантиомер 1R транс S и 1S транс R (1b) в соотношении 1a : 1b = (55-25) : (45-75) или пару изомеров 1a и 1b в качестве стабилизатора соединения, содержащее 0.001 - 0.1 вес. %, в зависимости от активного компонента, кислоты или смеси кислот, предпочтительно нелетучих карбоксильных кислот с $pK_1 = 1-5$, таких как фталевая, янтарная, винная, малеиновая, фумаровая, малоновая или одни или несколько раз алкилзамещенные производные этих кислот и/или щавелевой кислоты.

При осуществлении d)-стадии способа при непрерывной или периодической подаче целесообразно использовать исходную реакционную смесь следующей концентрации: 50 - 80 вес. % циперметрина, 1 - 50 вес. % пропанола, 10 - 20 вес. % триэтиламина или 0.0002 - 0.01 вес. % DBN или DBU.

Целесообразно также убедиться в том, что концентрации в конечной реакционной смеси после завершения асимметричного превращения будут следующими: 25 - 45 вес. % циперметрина, 45 - 75 вес. % пропанола, 4-14 вес. % триэтиламина или 0.0002 вес. % - 0.004 вес. % DBN или DBU.

В непрерывном процессе скорость потока реакционной смеси составит 50 -150 г/час/л полезного объема системы реакторов.

Стабилизированные растворы или вещества, содержащие изомеры циперметрина вместе со стабилизированными кислотами, что было определено выше, могут быть использованы в смеси с добавками, используемыми в производстве, пестицидов для сельского хозяйства ветеринарии, в целях охраны здоровья людей и/или гигиены (EP 208.758). Использование добавок, которые могут противодействовать стабилизирующему действию кислот, особенно использования оснований, следует избегать или принимать в расчет при определении количества используемой кислоты. Также должны быть соответствующим образом подобраны растворители.

Дальнейшие подробности описания изобретения проиллюстрированы на следующих примерах.

Анализ используемых и выделенных веществ был сделан методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. См. "Аналитические методы регуляторов роста растений и пестицидов": XIII, изд. Цвейг и Шерма, Academic Press, 1984 г.

Там, где на это нет специального указания, содержание воды в веществах составляет менее 0.1 вес. %.

Пример 1.

Приготовление смеси 40 : 60 пары энантиомеров 1R цис S и 1S цис R (1a) и пары энантиомеров 1R транс S и 1S транс R (1b) из циперметрина.

В устройстве с магнитной мешалкой 100 г кристаллического циперметрина чистоты 90 вес. % (температура плавления = 38-43°C, соотношение изомеров: 1a - 18.1 вес. %, 1b - 23.1 вес. %, 1c = 23.5 вес. %, 1d = 34.3 вес. %) суспендируется в смеси из 21.7 г триэтиламина и 23.5 г изопропанола. Соотношение циперметрина к изопропанолу как

1:1.495. Смесь перемешивают в течение 24 ч при 16°C. Постепенно разбухающую суспензию разбавляют 4 раза путем добавления 31.5 г изопропанола каждые 24 ч. Далее смесь перемешивают в течение 24 ч при 0°C. Суспензию отфильтровывают, промывают с помощью 39.3 г изопропанола, 31.5 г изопропанола, содержащего 0.25 вес. % уксусной кислоты, и далее с помощью 23.5 г изопропанола. Затем высушивают в вакууме при комнатной температуре и получают 87 г снежно-белого кристаллического вещества.

Температура плавления 62-63°C. Соотношение изомеров: 1a = 38.0 вес. %, 1b = 59.3 вес. %, 1c = 1.2 вес. %, 1d = 0.4 вес. %.

Чистота: 98.9 вес. %. Исходный щелок выпаривают, и процесс, описанный выше, повторяют с помощью 13.5 г полученного вещества, смеси 13.0 г изопропанола и 2.8 г триэтиламина. Соотношение циперметрина к изопропанолу: 1.35 : 1.30. В результате второго этапа процесса получают 7 г снежно-белого кристаллического вещества.

Температура плавления 62 - 65°C. Состав изомеров: 1a = 48 вес. %, 1b = 48.2 вес. %, 1c = 1 вес. %, 1d = 0.4 вес. %. Чистота: 97.6 вес. %.

Пример 2.

Приготовление смеси 40 : 60 1R цис S и 1S цис R (1a) и 1R транс S и 1S транс R (1b) из циперметрина можно осуществить способом, описанным в примере 1. Но вместо кристаллического циперметрина нужно взять 100 г масляного циперметрина (чистота 95.6 вес. %, состав изомеров: 1a = 17.6 вес. %, 1b = 22.6 вес. %, 1c = 22.9 вес. %, 1d = 32.4 вес. %).

Реакция проходит при 11°C. При комбинировании результатов I и II этапов процесса получают 91 г (91 %) снежно-белого кристаллического вещества.

Температура плавления: 62 - 64°C. Состав изомеров: 1a = 38.1 вес. %, 1b = 58.1 вес. %, 1a = 1.1 вес. %, 1d = 0.7 вес. %. Чистота: 98 вес. %. Соотношения циперметрина к изопропанолу те же, что и в примере 1.

Пример 3.

Получение смеси 50 : 50 1R цис S и 1S цис R (1a) и 1R транс S и 1S транс R (1b) из циперметрина можно осуществить способом, описанным в примере 1. Но в качестве исходного вещества нужно взять 100 г кристаллического циперметрина (чистота: 98 вес. %, 1a = 22.3 вес. %, 1b = 20.4 вес. %, 1c = 26.6 вес. %, 1d = 28.7 вес. %).

При комбинировании результатов I и II этапов процесса получают 95 г снежно-белого кристаллического вещества. Температура плавления: 64.5 - 65.5°C. Состав изомеров: 1a = 48.2 вес. %, 1b = 48.4 вес. %, 1c = 1.1 вес. %, 1d = 0.6 вес. %. Чистота: 98.3 вес. %. Соотношения циперметрина к изопропанолу те же, что и в примере 1.

Пример 4.

Получение 1R цис S и 1S цис R (1a) и 1S транс R и 1R транс S (1b) из циперметрина при 25°C. В качестве исходного вещества берут циперметрин, как указано в примере 1, но эимеризацию проводят при 25°C и получают 52.1 г снежно-белого кристаллического вещества.

Температура плавления: 65 - 68°C. Состав изомеров: 1a = 28.8 вес. %, 1b = 67.3 вес. %, 1c = 0.8 вес. %, 1d = 0.3 вес. %. Чистота: 97.2 вес. %. Соотношения циперметрина к изопропанолу те же, что и в примере 1.

Пример 5.

Получение 1R цис S и 1S цис R (1a) и 1R транс S и 1S транс R (1b) из циперметрина с использованием DBN.

В качестве исходного вещества берут циперметрин, как указано в примере 1, но триэтиламин заменяют на 0.1 г DBN и, при комбинировании результатов I и II этапов процесса, получают 95 г белого кристаллического вещества. Температура плавления: 62-64°C. Состав изомеров: 1a = X9.4 вес. %, 1b = 57.4 вес. %, 1c = 1.2 вес. %, 1d = 0.8 вес. %. Чистота: 98.8 вес. %. Соотношения циперметрина к изопропанолу те же, что и в примере 1.

Пример 6.

Получение 1R цис S и 1S цис R (1a) и 1R транс S и 1S транс R (1b) с соотношением

40 : 60 из циперметрина с использованием н-пропанола.

В устройство с магнитной мешалкой, термометром и двумя отверстиями добавляют 100 г масляного циперметрина (чистота 91.4-вес. %, 1a = 16.6 вес. %, 1b = 21.5 вес. %, 1c = 21.8 вес. %, 1d = 31.5 вес. %). Вещество перемешивают со смесью из 14.5 г триэтиламина и 24.1 н-пропанола в течение 4 дней при 10-12°C. В течение 24 ч суспензию разбавляют смесью из 14.5 г триэтиламина и 16 г н-пропанола. Разбавление суспензии с помощью 24.1 г н-пропанола повторяют каждые 24 ч в количестве трех раз. После добавления последней порции растворителя температуру реакционной смеси снижают до 5°C и следующие 24 ч смесь перемешивают. Соотношение циперметрина к изопропанолу 1:1.124.

Выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают, освобождая их от примесей так, как указано в 1 примере. Вещество высушивают. Результатом 1 этапа процесса является получение 82 г снежно-белого кристаллического вещества.

Температура плавления: 62-63°C. Состав изомеров: 1a = 38.0 вес. %, 1b = 60.0 вес. %, 1c = 1.0 вес. %, 1d = 0.5 вес. %. Чистота: 99.5 вес. %. После выпаривания маточную жидкость перекристаллизовывают так, как указано в 1 примере.

Пример 7.

В устройство емкостью 3000 л с контролируемым охлаждением и паровым нагревом, с двухвинтовой мешалкой добавляют 600 кг масляного циперметрина (чистота: 92 вес. %, состав: (1a + 1c) = 42 вес. %, (1b + 1d) = 50 вес. %, 180 кг безводного. изопропанола (содержание воды: шах 0.2 вес. %), 180 кг безводного триэтиламина (содержание воды: шах 0.2 вес. %). Смесью растворяют при перемешивании. По желанию, 1 кг кристаллического циперметрина (1a = 38 вес. %, 1b = 58 вес. %) может быть добавлено для затравки кристаллов при 25°C. С целью осуществления асимметричного превращения раствор перемешивают при 3-7°C в течение 18 ч и добавляют к кристаллической смеси 228 кг безводного изопропанола. Смесью снова перемешивают в течение 24 ч при 3-7°C, добавляют 96 кг безводного изопропанола, перемешивают еще в течение 24 ч при 3-7°C, и, в заключение, добавляют 96 кг безводного изопропанола. Затем смесь перемешивают в течение 168 ч при 3-7°C. Соотношение циперметрин : изопропанол 1.184 : 1.

Далее реакционную смесь охлаждают до 0-1-5°C и перемешивают в течение 96 ч. Полученную кристаллическую суспензию отфильтровывают, разделив на четыре равные части с помощью напорного фильтра с применением азота. 120 кг кристаллической массы промывают с помощью безводного изопропанола, отфильтровывают, отмучивают с помощью 4 вес. % раствора уксусной кислоты и изопропанола и отфильтровывают под давлением азота.

Полученные кристаллы высушивают в течение 12 ч при 40-45°C и перемешивают в вакуумной сушилке с помощью лопастной мешалки. Получают 500 кг асимметрична. Его состав согласно хроматографическому анализу: (1a) = 38.2 вес. %, (1b) = 58.3 вес. %, (1c) = 0.6 вес. %, (1d) = 0.8 вес. %.

Чистота: 97.9 вес. %.

Пример 8.

Процесс проходит так, как описано в 1 примере, но с использованием дисковой мешалки, а также после третьего разбавления проводят четвертое разбавление суспензии через 48 ч. Смесью перемешивают 48 ч при 0°C и вещество разбавляют далее с помощью 40 мл (31.5 г) изопропанола. Затем смесь охлаждают и перемешивают при -5°C в течение 48 ч и при -10°C в течение 72 ч. В соответствии с описанием, приведенным в 1 примере, получают 90 г снежно-белого кристаллического вещества. Соотношение циперметрина к изопропанолу 1:1.895.

Температура плавления: 62.5°C. Состав изомеров: 1a = 39.0 вес. %, 1b = 59.5 вес. %, 1c = 0.6 вес. %, 1d = 0.2 вес. %.

Пример 9.

Процесс происходит так, как описано в 1 примере, только вместо триэтиламина используют 0.1 г DBU. В результате I и II этапа процесса получают 94 г белого кристаллического вещества. Соотношения циперметрина к изопропанолу те же, что и в примере 1.

Температура плавления: 62.5-64°C. Состав изомеров: 1a = X9.6 вес %, 1b = 57.2 вес. %, 1c = 1.2 вес. %, 1d = 0.9 вес. %. Чистота: 98.9 вес. %.

Пример 10.

В цепь соединяют 7 реакторов емкостью 750 мл, оборудованные холодильником и мешалкой. Первый реактор охлаждают до 0°C, второй - до 8°C и далее последовательно до 14, 15, 10, 0 и -10°C. В реакторы добавляют 100 г изомеров 1R цис S и 1S цис S и 1S цис R(1a) и 1R транс S и 1S транс R (1b) в соотношении 1a : 1b = 40:60 и 95 % кристаллического α -циан-(m-феноксibenзил)-эфира 2,2-диметил-3-(2,2-дихлорвинил) - циклопропанкарбонильной кислоты (циперметрина). В первый и второй реакторы также добавляют 30 мл изопропанола и 30 мл триэтиламина и дополнительно в третий реактор - 40, в четвертый - 80, в пятый - 120, в шестой - 160, в седьмой - 200 мл изопропанола. Смесь термостатируют при сильном перемешивании. В первый реактор добавляют 100 г масляного циперметрина, содержащего все цис- и трансизомеры в соотношении 41:59, средней чистоты 94 % и 30 мл изопропанола. Смесь непрерывно перемешивают и через 12 ч в первый реактор загружают 30 мл триэтиламина. Половина разбавленной смеси переходит в следующий реактор, и процесс добавления циперметрина и изопропанола в первый реактор повторяют снова. Через 12 ч смесь и первом реакторе разбавляют с помощью 30 мл триэтиламина, и половина смеси из второго реактора переходит в третий, а половина содержимого первого реактора переходит во второй реактор. Затем 100 г циперметрина и 30 мл изопропилового спирта снова добавляют в первый реактор и после 12 ч перемешивания содержимое первого реактора разбавляют 30 мл триэтиламина, в третий реактор добавляют 40 мл изопропанола, и половина смеси переходит из третьего в четвертый реактор, из второго в третий, а из первого - во второй реактор.

Повторив процесс подачи циперметрина и изопропанола после 12-часового перемешивания и прохождения веществ, в первый реактор добавляют 30 мл триэтиламина, а в 3, 4, 5, 6 и 7 реакторы добавляют по 40 мл изопропанола. Половина смеси из одного реактора переходит в следующий, а вещество, полученное в конце реакторной цепи, проходит через фильтр. Полная последовательность операций повторяется каждые 12 ч. Отфильтрованное вещество, содержащее 0.1 вес. % формальдегида промывают изопропанолом, содержащим 0.5 % уксусной кислоты и высушивают при комнатной температуре. Каждый раз получают 85 г снежно-белого кристаллического вещества.

Соотношения изопропанола к циперметрину

реактор	1	2	3	4	5	6	7
изопропанол	3	3	7	11	15	21	23
циперметрин	10	10	10	10	10	10	10

Чистота: 97 вес. %, составляет 38.5 % для пары изомеров 1a и 58.5 % для пары изомеров 1b. Температура плавления 63°C. Выход относительно исходного вещества : 85 %.

Пример 11.

В цепь соединяют 7 реакторов емкостью 750 мл, оборудованные холодильником и мешалкой. Первый охлаждают до 20°C, второй - до 25°C, третий - до 25°C, четвертый - до 20°C, остальные реакторы охлаждают до температуры на 5°C ниже температуры предыдущего реактора. В реакторы добавляют 100 г пары изомеров (1b), содержащей, по крайней мере, 95 % кристаллического конечного вещества. В первый и второй реакторы помещают 30 мл триэтиламина и 30 мл изопропанола. Дополнительно в третий реактор добавляют 40, в четвертый - 80, в пятый - 120, в шестой - 18 и в седьмой - 200 мл изопропанола. Смесь термостатируют при сильном перемешивании и затем в первый

реактор добавляют 100 г масляного циперметрина, содержащего все трансизомеры средней чистоты 94 %, или расплав циперметрина и 30 мл изопропанола. Через 12 ч после перемешивания в первый реактор добавляют 30 мл триэтиламина. Половина разбавленной смеси переходит в следующий реактор, и процесс добавления циперметрина и изопропанола повторяют. Через 12 ч смесь в первом реакторе разбавляют с помощью 30 мл триэтиламина. Половина смеси из второго реактора переходит в третий, а половина содержимого третьего реактора переходит в четвертый. Затем в первый реактор снова добавляют 100 г циперметрина и 30 мл изопропилового спирта. Через 12 ч после перемешивания в первый реактор добавляют 30 мл триэтиламина, а в третий - 40 мл изопропанола. Половина содержимого из третьего реактора переходит в четвертый реактор и из второго реактора - в третий, затем, из первого реактора - во второй. После повторения процессов добавления циперметрина и изопропанола, через 12 ч после перемешивания в первый реактор добавляют 30 мл триэтиламина, а в 3, 4, 5, 6 и 7 реакторы - 40 мл изопропанола. Половина содержимого реактора переходит в следующий реактор и вещество, полученное в конце реакционной цепи, проходит через фильтр. Полная последовательность операций повторяется каждые 12 ч. Отфильтрованное вещество, содержащее 0.05 вес. % формальдегида промывают с помощью изопропанола, содержащего 0.5 фталевой кислоты и высушивают при комнатной температуре. Каждый раз получают 85 г снежно-белого кристаллического вещества, содержащего 98 % пары изомеров 1а. Соотношения изопропанола к циперметрину.

реактор	1	2	3	4	5	6	7
изопропанол	3	3	7	11	15	21	23
циперметрин	10	10	10	10	10	10	10

Пример 12.

Процесс происходит так, как описано в 1 примере, за исключением того, что в качестве исходного вещества используют циперметрин, содержащий цис- трансизомеры в соотношении 1:1, а в качестве затравочного кристалла берут кристалл, содержащий изомеры 1а и 1б в соотношении 1:1, концентрацией, по крайней мере, 95 %. Получают 85 г снежно-белого кристаллического вещества, соотношения изопропанола к циперметрину те же, что и в примере 10.

Чистота: 97 вес. %. Соотношения изомеров: 1а : 1б = 48 : 49. Температура плавления: 65°C.

Пример 13.

Процесс происходит так, как описано в примерах 10-13, за исключением того, что вещество, полученное в конце реакторной цепи, содержащее 0.2 вес. % формальдегида, окисляют с помощью 0.2 вес. % водного раствора хлористоводородной кислоты, экстрагируют при нагревании до 65°C с использованием 500 мл гептана и промывают горячим способом с помощью 50 мл 1 % раствора хлористо-водородной кислоты, 100 мл воды и 100 мл насыщенного раствора хлорида натрия. Смесь кристаллизуют при постоянном охлаждении до -5°C. Осажденное вещество отфильтровывают и высушивают. Каждый раз получают 87 г белого кристаллического продукта. Соотношения изопропанола к циперметрину те же, что и в примерах 10 и 11.

Чистота: 98.5 вес. %. Соотношения изомеров: 1а : 1б = 39.0 : 59.5. Температура плавления: 65.5°C.

Пример 14.

Процесс происходит так, как описано в 10 примере, за исключением того, что вещество, полученное в конце реакторной цепи, содержащее 0.3 вес. % формальдегида, окисляют с помощью 0.2 вес. % хлористоводородной кислоты. Смесь экстрагируют дихлорэтаном, органический слой промывают с помощью 50 мл 1 вес. % водного раствора хлористоводородной кислоты и дважды с помощью 100 мл воды выпаривают и двойном количестве метанола. Кристаллизация происходит при постепенном охлаждении

до -5°C . Каждый раз получают 86 г снежно-белого кристаллического вещества. Соотношения изопропанола к циперметрину те же, что и в примере 10.

Чистота: 98 вес. %. Соотношение изомеров: $1a : 1b = 39 : 59$. Температура плавления: 63°C .

Пример 15.

Процесс происходит так, как описано в 10 примере, за исключением того, что вещество, полученное в конце реакторной цепи, нейтрализуют с помощью 2 вес. % хлористоводородной кислоты, экстрагируют этилацетатом и промывают органический слой 5 раз с применением 50 мл 0.5 вес. % водного раствора фталевой кислоты, содержащего 0.1 вес. % формальдегида. После выпаривания его растворяют в двойном объеме 2 вес. % раствора фталевой кислоты и метанола. Кристаллизация происходит при постепенном охлаждении до -5°C . Кристаллы отфильтровывают и высушивают. Получают 86 г снежно-белого кристаллического вещества. Соотношения изопропанола к циперметрину те же, что и в примере 10.

Чистота: 98 %. Соотношение изомеров: $1a : 1b = 39:59$. Соотношение изомеров остается неизменным по прошествии срока годности - через 12 месяцев. Температура плавления: 63°C .

Пример 16.

Процесс проходит так, как описано в 10 примере, за исключением того, что после начала процесса в реакторную цепь добавляют кристаллический циперметрин чистоты 99.5 %, содержащий цис- и трансизомеры в соотношении 4:6. Каждые 24 ч происходит перенос вещества. В конце реакторной цепи полученную суспензию окисляют водным раствором, содержащим 0.4 вес. % формальдегида и 2 вес. % хлористо-водородной кислоты, экстрагируют с помощью 500 мл (433 г) ксилена и промывают 50 мл 2 вес. % водного раствора фталевой кислоты и 100 мл (1 %) раствора малеиновой кислоты. Таким образом, получают 535 г раствора, содержащего 6.9 % пары изомеров $1a$, 10.6 % пары изомеров $1b$, 0.35 пары изомеров $1c$ и 0.28 % пары изомеров 1 . Соотношения изопропанола к циперметрину те же, что и в примере 10.

Пример 17.

Процесс происходит так, как описано в 10 примере, за исключением того, что полученное в конце реакторной смеси вещество окисляют с помощью водного раствора, содержащего 0.2 вес. % хлористоводородной кислоты и 0.4 вес. % формальдегида. Смесь экстрагируют с использованием 400 мл петролейного эфира (100-120) при нагревании до 60°C , органический слой промывают водным раствором, содержащим 0.1 вес. % формальдегида и 0.1 вес. % хлористо-водородной кислоты, а затем 50 мл раствора, содержащего 1 вес. % хлористоводородной кислоты и 0.1 вес. % формалина, 50 мл воды и 50 мл водного раствора, содержащего 5 вес. % диэтилмалоновой кислоты. Органический слой отделяют, и раствор кристаллизуют при медленном охлаждении. После фильтрации и высушивания получают 88 г снежно-белой кристаллической смеси изомеров $1a : 1b = 39.0 : 59.5$. Соотношения изопропанола к циперметрину те же, что и в примере 10.

Чистота: 98 %. Температура плавления: 65°C .

Пример 18.

Процесс происходит так, как описано в примере 17, за исключением того, что после промывания раствором малоновой кислоты на последнем этапе работы используют 50 мл воды и отделяют органический слой. В раствор добавляют 0.2 мл пропанола, содержащего 0.04 малиновой кислоты. Смесь кристаллизуют при медленном охлаждении. После фильтрации и высушивания получают 87 г. белого кристаллического вещества, которое представляет собой смесь изомеров $1a : 1b = 39.0 : 59.5$. Соотношения изопропанола к циперметрину те же, что и в примере 10.

Чистота: 98.5 %. Температура плавления: $64-66^{\circ}\text{C}$. Соотношение изомеров остается неизменным по истечении срока годности через 12 месяцев.

Пример 19.

Испытание на устойчивость. Смесь изомеров кристаллического циперметрина 99.9 % чистоты, содержащую в 40 вес. % 1 г пары изомеров 1a и 60 вес. % 1 г пары изомеров 1b растворяют в 2 мл толуола. Раствор разбавляют 8 мл безводного этанола. Аналогичные растворы готовят соответственно из пар изомеров 1f и 1b. В растворы для анализа добавляют различные кислоты, указанные в нижеследующей таблице, затем растворяют в 10 об. % безводного этанола и в 10 об. % триэтиламина в безводном этаноле. Растворы выдерживают при комнатной температуре и через неделю исследуют изомерный состав вещества. Результаты суммированы в следующих таблицах.

Пример 20.

Испытание на устойчивость. 1 г вещества, полученного способом, описанным в примере 18, растворяют в 2 мл толуола и раствор разбавляют 8 мл безводного этанола, добавляют 10 об. % раствора триэтиламина. Растворы выдерживают одну неделю при комнатной температуре и затем исследуют изомерный состав вещества.

$$x = 1c + 1d$$

$$y = 1a + 1b$$

Изомер	Количество раствора триэтиламина (мл)					
	0	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2
x (%)	2	2	2	20	48	47
y (%)	96	96	96	78	49.5	48

Пример 21.

200 г реакционной смеси, содержащей кристаллическое вещество, полученное способом, приведенном в примере 10, помещают в устройство, оборудованное нагревателем, мешалкой и разгружаемое через дно. Смесь окисляют при постоянном перемешивании водным раствором, содержащим 2 вес. % хлористо-водородной кислоты и 0.2 вес. % формальдегида до pH = 2. После перемешивания в течение 15 мин pH раствора проверяют и расплавляют кристаллическую суспензию до эмульсии путем нагревания до 60°C. После 15 мин перемешивания масляный циперметрин осаждают и отделяют. Теплое вещество добавляют в 150 мл изопропанола, содержащего 1 вес. % малеиновой кислоты, кристаллизуют после медленного охлаждения и высевают. Выпавшие снежно-белые кристаллы отфильтровывают, промывают 50 мл ледяного изопропанола, содержащего 1 вес. % малеиновой кислоты, и высушивают. Таким образом, получают 56 г снежно-белого кристаллического вещества.

Температура плавления: 62.5-63°C. Чистота: 97 %. Соотношение изомеров: 1a : 1b = 38.5 : 58.5. Выход относительно количества исходного вещества составляет 88 %.

Пример 22.

Процесс происходит в соответствии с описанием, данным в примере 10, но в 1000 раз большем объеме. Загрузка и выход веществ происходит непрерывно. Используют следующие потоки веществ:

Порядок реакторов	Поток вещества (кг\ч) в реактор				Поток вещества из реактора (кг\час)
	циперметрин	предыдущий реактор	триэтанолмин	изофталевая кислота	
1	8.33	0	1.83	2.0	12.16
2	0	12.16	0	0	12.16
3	0	12.16	0	2.6	14.76
4	0	14.76	0	2.6	17.36
5	0	17.76	0	2.6	19.96
6	0	19.96	0	2.6	22.56

7	0	22.56	0	2.6	25.16
---	---	-------	---	-----	-------

В среднем ежедневно получают 171 кг вещества способом, описанным в примере 10.

Пример 23.

Процесс проводят в соответствии с описанием примера 22, но в качестве исходного вещества берут масляный трансциперметрин и в каждый реактор загружают кристаллическое вещество, содержащее 93 % изомеров 1b. Смесь выдерживают при температуре в соответствии с данными примера 11. Затем триэтиламин со скоростью потока 1.83 кг/час переходит во второй реактор, что повышает кристаллообразующую способность вещества в первом реакторе. Таким образом, получают 173.2 кг снежно-белого кристаллического вещества, содержащего пару изомеров 1b в 98.1 % с температурой плавления 80.5°C.

Пример 24.

В смесительный аппарат к 166.2 г перлита ($d_{\max} = 120$ мкм) добавляют 0.8 г синтетической кремниевой кислоты (Aerosil 300). 20 г смеси циперметрина с соотношением пар энантиомеров 1a : 1b = 4:6, 0.04 % фумаровой кислоты и 2 г полигликолевого эфира жирного спирта добавляют в смесь для равномерной гомогенизации. Порошковую смесь сначала измельчают в механической мельнице, а затем в воздушоструйной мельнице. После чего в высокоскоростной смесительный аппарат добавляют 5 г полигликолевого эфира октилфенола (ЕО = 20) и 2 г сульфосукцината. Таким образом, полученная смачиваемая порошковая смесь (WP) подвергается испытанию на устойчивость суспензии. Время смачивания = 23 сек, флотационная активность = 89 % (стандартный НО метод).

Пример 25.

5 г смеси пар энантиомеров циперметрина 1a : 1b = 55 : 45 и 0.1 % малоновой кислоты растворяют в смеси 21.25 г ксилена и 42.5 г н-пропанола при медленном перемешивании. Смесь 4 г этоксилированного алкилфенола + н-алкиларилсульфонат кальция и смесь 6 г этоксилированного амина + н-алкиларилсульфона щелочного металла добавляют при перемешивании до тех пор, пока вещества не растворяются полностью, после чего наливают 21.25 г воды. Таким образом, получают прозрачный раствор, сохраняющий свои свойства при температуре между 0°C и 50°C долгий период времени. Раствор, по желанию, может быть разбавлен водой в любом соотношении, что сопровождается образованием эмульсии с размером капель 0.8 - 1.5 мкм.

Пример 26.

5 г смеси пары энантиомеров циперметрина в соотношении 1a : 1b = 25:75 и 0.002 г диэтиламиновой кислоты растворяют в смеси 75 г ксилена и 10 г алифатического масла, после чего при медленном перемешивании добавляют смесь (75 г) этоксилированного алкилфенола + н-алкиларилсульфоната кальция, а также смесь (2.5 г) этоксилированной жирной кислоты + н-алкиларилсульфонат. Измерения методом СІРАС показывают, что эмульсионный концентрат сохраняет устойчивость в течение 170 ч.

Пример 27.

Эмульгируемые концентраты (ЕС) получают путем смешивания следующих компонентов:

ИОЕС Компонент Количество, кг/кг. Пары изомеров 1a:1b = 40:60 0.105
диэтилмалоновая кислота 0.00005 циклогексанол 0.290 3386 В 0.020 3400 В 0.045
минеральное масло без запаха 0.540.

5ЕС Компонент. Количество, кг/кг. Пары изомеров 1a:1b = 40:60 0.050
Диэтилмалоновая кислота 0.00005 циклогексанол 0.290 3386 В 0.020 3400 В 0.045
Минеральное масло без запаха 0.595.

Пример 28.

Эмульгируемые концентраты (ЕС) получают путем смешивания следующих компонентов:

10ЕС Компонент. Количество, кг/кг. Пара изомеров 1b 0.105 диэтилмалоновая кислота 0.00005 циклогексанол 0.290 3386 В 0.020 3400 В 0.045 минеральное масло без запаха 0.540

5 ЕС Компонент. Количество, кг/кг. Пара изомеров 1b 0.050 диэтилмалоновая кислота 0.00005 циклогексанол 0.290 3386 В 0.020 3400 В 0.045 минеральное масло без цвета 0.595.

Пример 29.

20 г пары изомеров 1b разбавляют 2 г этанола. Раствор смешивают в порошковом гомогенизаторе с 0.02 г малеиновой кислоты, 5 г лигносульфоната, 5 г нонилфенилполигликолевого эфира (ЕО = 20) и 70 г карбоната кальция. Таким образом, полученное вещество измельчают в мельнице типа Alhme 10°C. В соответствии с СІРАС флоатационная активность составляет 81 %; время смачивания 18 сек.

Таблица 1

$$y = 1a + 1b$$

$$x = 1c + 1d$$

Кислота	Раствор кислоты, мл	Количество раствора триэтиламина, состав							
		0 мл		0.01 мл		0.1 мл		1 мл	
		x (%)	y (%)	x (%)	y (%)	x (%)	y (%)	x (%)	y (%)
-	0	0	99.9	50	49.9	47	45	40	43
фталевая кислота	1	0	99.9	0	99.9	0	99.9	50	49.9
фталевая кислота	2	0	99.9	0	99.9	0	99.9	5	94.9
малеиновая кислота	1	0	99.9	0	99.9	0	99.9	3	96.9
малеиновая кислота	2	0	99.9	0	99.9	0	99.9	0	99.9
малоновая кислота	0.1	0	99.9	0	99.9	5	94.9	50	49.9
малоновая кислота	1	0	99.9	0	99.9	0	99.9	0	99.9
фумаровая кислота	1	0	99.9	0	99.9	0	99.9	3	96.9
фумаровая кислота	2	0	99.9	0	99.9	0	99.9	0	99.9
щавелевая кислота	1	0	99.9	0	99.9	0	99.9	2	97.9
щавелевая кислота	2	0	99.9	0	99.9	0	99.9	0	99.9
пара-толуолсульфокислота	1	0	99.9	0	99.9	0	99.9	0	99.9
пара-толуолсульфокислота	2	0	99.9	0	99.9	0	99.9	2	97.9

Таблица 2

$$y' = 1b$$

$$x' = 1d$$

Кислота	Раствор кислоты	Количество раствора триэтиламина, состав							
		0 мл		0.01 мл		0.1 мл		1 мл	
		x (%)	y (%)	x (%)	y (%)	x (%)	y (%)	x (%)	y (%)
-	0	0	99.9	50.1	49.8	46	45.8	41	42
фталевая кислота	2	0	99.9	0	99.9			4.9	95.1
малеиновая кислота	2	0	99.9	0	99.9	0	99.9	0	99.9
малоновая кислота	1	0	99.9	0	99.9	0	99.9	0	99.9
фумаровая кислота	2	0	99.9	0	99.9	0	99.9	0	99.9

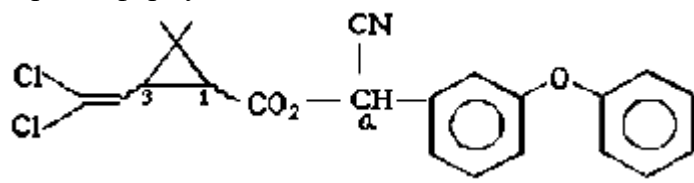
Таблица 3

 $y'' = 1a$ $x'' = 1c$

Кислота	Раствор кислоты, мл	Количество раствора триэтиламина, состав							
		0 мл		0.01 мл		0.1 мл		1 мл	
		x''	y''	x''	y''	x''	y''	x''	y''
-	0	0	99.9	50.4	49.2	48	43	41	42
фталевая кислота	2	0	99.9	0	99.9	0	99.9	6	94.2
малеиновая кислота	2	0	99.9	0	99.9	0	99.9	0	99.9
малоновая кислота	1	0	99.9	0	99.9	0	99.9	0	99.9
фумаровая кислота	2	0	99.9	0	99.9	0	99.9	0	99.9
щавелевая кислота	1	0	99.9	0	99.9	0	99.9	2.2	97.1
щавелевая кислота	2	0	99.9	0	99.9	0	99.9	0	99.9

Формула изобретения

Стабильная артроподикальная композиция, содержащая в качестве активного компонента циперметрины формулы



где углеродные атомы, обозначенные как 1, 3 и α относятся к хиральному атому углерода, а волнистая линия указывает на цис- или транс-конфигурацию, относительно циклопропанового кольца, содержащая, по крайней мере, 95 % пары изомеров 1R транс S и 1S транс R (1b) или только смесь 1R цис S и 1S цис R (1a) и пару изомеров (1b) с соотношением (1a) : (1b) = (55 - 25) : (45 - 75), или пары изомеров 1a или 1b, отличающаяся тем, что она содержит в качестве стабилизатора 0.001 - 0.1 вес. % кислоту или смесь кислот, относящихся к активному компоненту, предпочтительно нелетучие карбоновые кислоты с $pK_1 = 1 - 5$ такие как: фталевая, янтарная, винная, малеиновая, фумаровая, малоновая или один или несколько раз замещенные в цепи такие производные, как алкилированные производные данных кислот и/или щавелевая кислота.

Составитель описания

Никифорова М.Д.

Ответственный за выпуск

Арипов С.К.