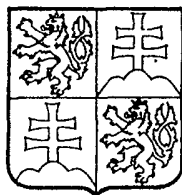


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(21) PV 4199-88.H
(22) Přihlášeno 16 06 88

(40) Zveřejněno 13 12 89
(45) Vydáno 21 06 91

270 729

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 49/303

(75) Autor vynálezu KAHOVCOVÁ JITKA ing. CSc., PRAHA

(54) Alkyl-4-/3-alkoxy-3-alkyl-2-halogenbutoxy/-
fenyلكetony jako biologicky účinné látky
a způsob jejich přípravy

(57) Předmětem řešení jsou nové biologicky
účinné látky obecného vzorce I
$$\text{CH}_3/\text{R}^3/\text{C}/\text{OR}^1/-\text{CHX}-\text{CH}_2\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{COR}^2 \quad (\text{I}),$$

kde symbol X₁ značí galogen (chlor, brom)
symbol R¹ značí alkylskupinu s rov-
ným či rozvětveným řetězcem s maxi-
málně 5 atomy uhlíku,
symbol R² značí alkyl s 1 až 3 ato-
my uhlíku s rovným či rozvětveným
řetězcem,
symbol R³ značí methyl- nebo ethyl-
skupinu.
Jejich pesticidní účinky byly vyzkouše-
ny například na hmyzu a roztočích. Další
částí řešení je způsob přípravy látek
obecného vzorce I, spočívající v reakci
ketonu obecného vzorce II
$$\text{CH}_3/\text{R}^3/\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{COR}^2 \quad (\text{II}),$$

kde symbol R², R³ mají výše uvedený
význam
s alkanolem s rovným či rozvětveným řetěz-
cem s maximálně 5 atomy uhlíku a N-halo-
gensukcinimidem při teplotě 0 až 5 °C.

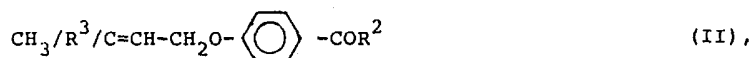
Vynález se týká alkyl-4-/3-alkoxy-3-alkyl-2-halogenbutoxy/-fenylketonů jako biologicky aktivních látek a způsobu jejich přípravy.

Podstatou předmětného vynálezu jsou alkyl-4-/3-alkoxy-3-alkyl-2-halogenbutoxy/fenylketony obecného vzorce I



kde X značí halogen (chlor, brom) R^1 značí alkylskupinu s rovným či rozvětveným řetězcem s maximálně 5 atomy uhlíku, R^2 značí alkyl s 1 až 3 atomy uhlíku s rovným či rozvětveným řetězcem, R^3 značí methyl- nebo ethylskupinu.

Způsob přípravy alkyl-4-/3-alkoxy-3-alkyl-2-halogenbutoxy/-fenylketonů se vyznačuje tím, že se nechá reagovat keton obecného vzorce II



kde R^2 , R^3 mají výše uvedený význam, s alkanolem s rovným či rozvětveným řetězcem s maximálně 5 atomy uhlíku a N-halogensukcinimidem při teplotě 0 až 5 °C.

Dále je vynález blíže objasněn na příkladu provedení, aniž se na tento výlučně omezuje.

Příklad 1

K 2,2g/10mmol/ 4-/3-methyl-2-butenoxy/propiofenonu rozpuštěným ve 20 ml bezvodého ethanolu byly v atmosféře suchého dusíku přidány při teplotě 0 až 5 °C 3,0 g/17 mmol/ n-bromsukcinimidu. Po čtvrt hodinovém míchání reakční směsí při teplotě 0 až 5 °C byla směs zředěna vodou a extrahována diethyleterem. Oddělená a promytá éterická vrstva byla vysušena, odpařena a odparek byl potom chromatografován na silikagelu s 8 % hmot. vody /eluční činidlo obsahující až 20 % obj. diethyleteru/. Chromatograficky jednotné frakce poskytly po odpaření elučního rozpouštědla 2,5 g /73 %/ 4-/2-brom-3-ethoxy-3-methylbutoxy/propiofenonu.

IR analýza / CCl_4 , 6 %/: 1688/ ν C = O/, 1605, 1582, 1514/ ν arom./, 1392, 1383, 1368/ ν CH_3 /cm⁻¹.

MS analýza: 342/4/ M^+ , $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{BrO}_3$ /, 217/ $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_2$ /, 164/6/ $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{BrO}$ /, 87/ $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$ /.

¹H NMR analýza /200 MHz/: 1.18/t, 3 H, J = 7.0/, 1.21/t, 3 H, J = 7.0/, 1.38 a 1.42/s, 6H/, 2.95/q, 2H, J = 7.0/, 3.48/q, 2 H, J = 7.0/, 4.27/m, 2 H/, 4.65/m, H/, 6.94 a 7.94 /arom., 4H, J = 9.0/

¹³NMR analýza/200 MHz/: 8.38/ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}$ /, 15.94/ OCH_2CH_3 /, 22.26 a 24.59/ $\text{CH}_3/2\text{C}$, 31.39/ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}$ /, 57.55/ OCH_2CH_3 /, 58.61/ CHBr /, 69.88/ CH_2O /, 76.07/ $\text{C}/\text{CH}_3/2$ /, 114.37, 130.16, 130.32, 161.98 /benzenové jádro/, 199.35 /CO/.

Příklad 2

Stejným způsobem byl připraven 4-/2-brom-3-methoxy-3-methylbutoxy/-propiofenon.

¹³C NMR analýza /200 MHz/: 8.37/ CH_3CH_2 /, 21.96 a 23.76/ $\text{CH}_3/2\text{C}$ /, 31.39 / CH_3CH_2 /, 50.00/ CHBr /, 58.44/ OCH_3 /, 69.75/ CH_2O /, 76.21/ $\text{C}/\text{CH}_3/2$ /, 114.35, 130.16, 130.35, 161.91 /benzenové jádro/, 199.35 /CO/.

MS analýza: 328/30/ M^+ , $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{BrO}_3$ /, 299/301/ $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{BrO}_3$ /, 179/81/ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{BrO}$ /, 121/ $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ /.

Biologické účinky byly sledovány například u roztoče Tetranychus urticae a u termitu Prorehinotermes simplex. Sloučeniny podle vynálezu ovlivňují u zkoušeného termitu Prorehinotermes simplex vývoj vojáků a bílých vojáků, zastoupení kast, takže kromě retardace vývoje způsobují nesoběstačnost a zánik kolonií.

Tak například pro 4-(2-brom-3-methoxy-3-methylbutoxy)propiofenon bylo zjištěno (koncentrace 0,2 % váh.: po 12 dnech 0/0, po 14 dnech 0/0, po 16 dnech 0/0 (v čitateli % vzniklých plně vyvinutých bílých vajíček, ve jmenovateli % vzniklých interkastů).

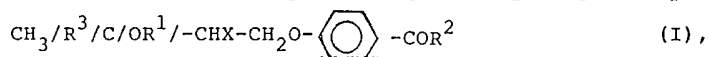
U roztoče *Tetranychus urticae* sloučeniny podle vynálezu ovlivňují oogenezu a líhnivost.

Tak 4-(2-brom-3-ethoxy-3-methylbutoxy)propiofenon v koncentraci 10^{-3} % obj. v acetonu (kontaktní aplikace na listy fazole) způsobil, že 10 svilušek *Tetranychus urticae* nakladlo pouze 10 vajíček. Ve srovnání se souběžným pokusem se samotným acetonem, kdy stejný počet svilušek nakladl 100 vajíček, z nichž se líhla po 7 dnech další generace svilušek byla silně ovlivněna oogeneze i líhnivost.

Podobně 4-(2-brom-3-methoxy-3-methylbutoxy)propiofenon (10^{-3} % obj. v acetonu): 6 svilušek nakladlo 1 vajíčko.

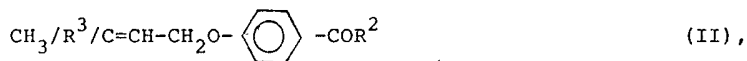
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Alkyl-4-/3-alkoxy-3-alkyl-2-hálogenbutoxy/fenylketony obecného vzorce I



kde X značí galogen (chlor, brom), R^1 značí alkylskupinu s rovným či rozvětveným řetězcem s maximálně 5 atomy uhlíku, R^2 značí alkyl s 1 až 3 atomy uhlíku s rovným či rozvětveným řetězcem, R^3 značí methyl- nebo ethylskupinu jako biologicky účinné látky.

2. Způsob přípravy sloučenin podle bodu 1, vyznačený tím, že se nechá reagovat keton obecného vzorce II



kde R^2 , R^3 mají výše uvedený význam, s alkanolem s rovným či rozvětveným řetězcem s maximálně 5 atomy uhlíku a N-halogenosukcinimidem při teplotě 0 až 5 °C.