



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

254351

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

A 01 N 35/10

(22) Přihlášeno 08 05 84

(21) PV 3367-84

(40) Zveřejněno 18 12 86

(45) Vydáno 15 11 88

(75)

Autor vynálezu

STREINZ LUDVÍK, KONEČNÝ KAREL, VRKOČ JAN, PRAHA (ČSSR)
KOVALEV BORIS G., KONJUCHOV VALERIJ P., SATTAR-ZADE NAZIM R.,
KIŠINĚV (SSSR)

(54) Prostředek uvolňující feromony nebo látky ovlivňující chování hmyzu

Řešení se týká prostředku, uvolňujícího feromony nebo látky ovlivňující chování hmyzu, který se vyznačuje tím, že jako účinnou látku obsahuje alespoň jeden derivát alifatického aldehydu obecného vzorce I kde R^1 je zbytek nerozvětveného nebo rozvětveného necyklického uhlovodíku s 7 až 20 atomy uhlíku a jednou až čtyřmi dvojnými vazbami, A je skupina obecného vzorce kde R^2 je alkyl s 1 až 3 atomy uhlíku, X je atom halogenu. Prostředek je použitelný pro monitoraci, masový odchyt nebo desorientaci hmyzích škůdců.

Vynález se týká prostředku, uvolňujícího feromony nebo látky ovlivňující chování hmyzu, který jako účinnou látku obsahuje alespoň jeden derivát alifatického aldehydu.

Feromony jsou sloučeniny vylučované jedinci určitého druhu pro ovlivnění chování ostatních jedinců téhož druhu. Sexuálními feromony, zejména u motýlů, jsou alifatické alkoholy, acetáty nebo aldehydy s 10 až 18 atomy uhlíku a jednou až třemi dvojnými vazbami a geometrickou isomerií E nebo Z. Syntheticky připravené feromony nebo jejich analogy, obecně nazývané jako látky ovlivňující chování, nacházejí stále větší uplatnění v rámci integrované ochrany pro zjišťování populační hustoty a doby letu určitého druhu škůdce, k prognose jejich výskytu nebo k přímému boji se škůdcem metodou masového odchytu nebo metodou desorientace.

Pro praktické použití feromonů je nutné, aby účinné množství aktivní látky se uvolňovalo stejnoměrně a dlouhodobě, to je alespoň po celou dobu letu škůdce jedné generace. Podle typu použití se připravují různé druhy odparníků, jako jsou zejména pryžové odparníky pro monitoraci, dutá vlákna pro monitoraci a desorientaci a rozstřikovatelne mikroenkapsulované preparáty pro desorientaci.

Feromony řady škůdců jsou alifatické aldehydy. Nevýhodou těchto feromonů je jejich nestabilita způsobená vysokou reaktivitou aldehydické skupiny, při které dochází k ztrátě biologické aktivity.

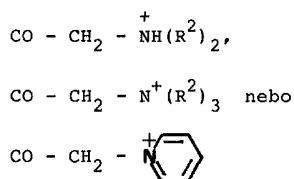
Jedním z možných řešení tohoto problému je příprava derivátů reaktivní aldehydické skupiny. Tyto deriváty nejsou biologicky aktivní a aktivní látka se z nich uvolňuje vlivem vnějších faktorů. Podle dosavadního stavu techniky jsou známy adiční sloučeniny s hydrogen-sulfitem (BEEVOR P.S. a druží, Bull. Ent. Res. 67, 439 (78)) a acetáty aldehydů s alkoholy rozložitelné ultrafialovým světlem (PICKETT J.A. a druží, 10th INTERNATIONAL CONGRESS OF PLANT PROTECTION, BRIGHTON, U.K. (1983)). Rychlost rozkladu těchto sloučenin se však obtížně reguluje.

Předmětem předloženého vynálezu je prostředek uvolňující feromony nebo látky ovlivňující chování hmyzu, který se vyznačuje tím, že jako účinnou látku obsahuje alespoň jeden derivát alifatického aldehydu obecného vzorce I



kde R^1 je zbytek nerozvětveného nebo rozvětveného necyklického uhlovodíku s 7 až 20 atomy uhlíku a jednou až čtyřmi dvojnými vazbami,

A je skupina obecného vzorce



kde R^2 je alkyl s 1 až 3 atomy uhlíku,

X je atom halogenu.

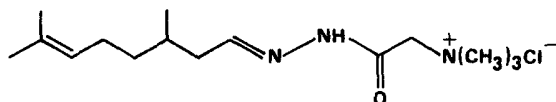
Prostředek podle předloženého vynálezu obsahující jako účinnou látku deriváty výše uvedeného obecného vzorce I vykazuje řadu výhodných vlastností. V první řadě reaktivní aldehydická skupina je v těchto relativně stálých sloučeninách chráněna před oxidací, která je hlavní příčinou ztráty biologické aktivity feromonů s aldehydickou funkční skupinou. Sloučeniny v závislosti na typu substituentu A mají širokou škálu rozpustnosti od nepolár-

ních rozpouštědel až po vodu. V polárních rozpouštědlech vlivem aniontu podléhají autolyze za uvolňování biologicky aktivní látky a rychlost tohoto uvolňování lze ovlivnit úpravou pH roztoku. Rozklad sloučenin obecného vzorce I nastává i vlivem vzdušné vlhkosti a této vlastnosti lze s úspěchem využít při praktické aplikaci prostředku podle vynálezu.

V závislosti na typu uvažované aplikace se prostředek podle předloženého vynálezu upravuje tak, aby byl použitelný buď pro monitoraci, masový odchyt nebo desorientaci škůdce. Pro monitoraci se účinná látka aplikuje na nosič, jako je například gumová zátka, tyčinka ze svazku sdružených zkadeřených vláken impregnovaných vytvrzeným pojivem podle čs. AO č. 254 256 nebo jiný anorganický nebo organický nosič. Pro desorientaci se s výhodou používají inertní nosiče ve formě vhodné pro rozprašování nebo rozstříkávání a jejich výběr je rovněž závislý na fyzikálních vlastnostech použité účinné látky.

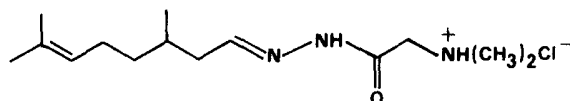
Předložený vynález je blíže objasněn v následujících příkladech, které jej však žádným způsobem neomezuji.

P ř í k l a d 1



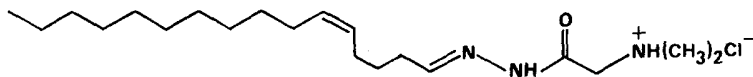
K roztoku acethydrazidu-trimethylamonium chloridu (Girard T, 0,9 g, 5,4 mmol) v 3 ml methylalkoholu se přidá roztok 3,7-dimethyl-6-oktenalu (0,8 g, 5,2 mmol) v 2 ml methanolu za laboratorní teploty a průběh reakce se sleduje pomocí tenkovrstvé chromatografie (silikagel, chloroform, methanol v poměru 10:1). Po zreagování výchozího aldehydu se odpaří rozpouštědlo na rotačním vakuovém odpařováku, odparek naředí 1 ml chloroformu a vše pak chromatografuje na 15 g Florisilu (100 až 200 mesh) výše uvedenou mobilní fází. Tímto způsobem lze získat 0,45 g produktu (28,5 % výtěžku). $^1\text{H-NMR}$ (Varian XL-200, D_2O + DSS, ppm) spektrum: 3,37 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3$), 7,48, 7,68 (t, $J_{7,8} = J_{7,8} = 6,0$; t, $J = 5,6$, 1H, $-\text{CH}=\text{N}$), 0,92 (d, 3H, CH_3 , $J = 6,6$), 1,61 (br s, 3H, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{N}$), 1,67 (br s, 3H, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{N}$). IR (UR 20, KBr): 1 550, 1 566, 1 635, 1 651, 1 696 cm^{-1} .

P ř í k l a d 2



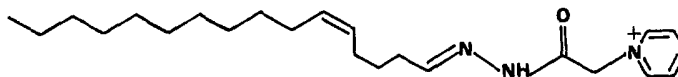
Postupuje se podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se jako výchozí látky použije roztok acethydrazidu-dimethylamonium hydrochloridu (Girard D). Tímto způsobem se obdrží 0,34 g produktu (23 % výtěžku) jako nízkotuhnoucího oleje. $^1\text{H-NMR}$ (Varian 100, CDCl_3 , TMS) spektrum: 2,33 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2$), 1,60 1,67 (s, 2x3H, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{N}$).

P ř í k l a d 3



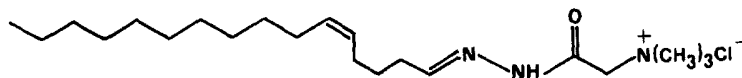
Postupuje se podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se jako výchozích látek použije roztok acethydrazidu-dimethylamonium hydrochloridu (Girard D) v methanolu a 5-(Z)-hexadecenalu v methanolu. Tímto způsobem se obdrží 0,43 g produktu (22 % výtěžku) jako nízkotuhnoucího oleje. $^1\text{H-NMR}$ (Varian XL-200, D_2O + DSS, ppm) spektrum: 2,32 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3,07 (s, 2H, $\text{CO}-\text{CH}_2\text{N}$), 7,44 (t, 1H, $J_\phi = 5,6$, $\text{CH}=\text{N}$), 5,35 (br t, 2H, $J_\phi = 5,0$, $\text{CH}=\text{CH}$).

P ř í k l a d 4



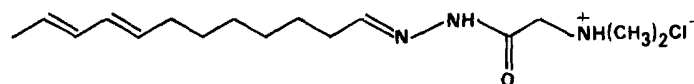
Postupuje se podle příkladu 3 s tím rozdílem, že se jako výchozí látky použije roztok acethydrazidu-pyridinium chloridu (Gerard P). Tímto způsobem se obdrží 0,53 g produktu (25 % výtěžku) jako nízkotuhnoucího oleje. $^1\text{H-NMR}$ (Varian XL-200, $\text{CD}_3\text{OD} + \text{TMS}$, ppm): 5,34(brt, 2H, $J_{10} = 5,4$, $J_{20} = 1,6$, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 7,41 7,61(s, 1H, $J_{7,8} = 5,3$; $J = 5,6$, $-\text{N}=\text{CH}-$), 8,15 8,67 8,93 (m, 5H, arom. protony).

P ř í k l a d 5



Postupuje se podle příkladu 3 s tím rozdílem, že se jako výchozí látky použije roztok acethydrazidu-trimethylamonium chloridu (Girard T). Tímto způsobem se obdrží 0,5 g produktu (25 % výtěžku) jako nízkotuhnoucího oleje. $^1\text{H-NMR}$ (Varian XL-200, $\text{CD}_3\text{OD} + \text{TMS}$, ppm): 3,37(s, 9H, $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$), 5,34(br t, 2H, $J_{10} = 5,0$, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 7,33(t, 1H, $J_{7,8} = J_{7,8} = 5,5$, $-\text{N}=\text{CH}-$).

P ř í k l a d 6



Postupuje se podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se jako výchozích látek použije roztok acethydrazidu-trimethylamonium chloridu (Girard D) v methanolu a (E,E)-(8,10)-dodekadienal v methanolu. Tímto způsobem se obdrží 0,39 g produktu (24 % výtěžku) jako nízkotuhnoucího oleje. $^1\text{H-NMR}$ (Varian XL-200, $\text{CD}_3\text{OD} + \text{TMS}$, ppm): 2,32(s, 6H, $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$), 5,53 5,98(br m, 4H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$), 7,29 7,54(t, 1H, $J = 5,8$, $J = 6,0$, $-\text{N}=\text{CH}-$).

P ř í k l a d 7

Byl sledován rozklad derivátu připraveného podle příkladu 3 v závislosti na čase a prostředí. Jako nosiče bylo použito gumové zátky, keramické destičky o rozměrech zhruba $2 \times 2 \times 0,5$ cm a svazku impregnovaných vláken, přičemž na každý kus bylo nanášeno 18 mg derivátu. Pokusy byly prováděny za laboratorní teploty a vlhkosti (A) a za laboratorní teploty a 100% vlhkosti (B). Totéž bylo provedeno za stejných podmínek ještě po 120 dnech ode dne nanášení derivátu na nosič. Množství uvolněného aldehydu v nanogramech bylo stanoveno pomocí plynové chromatografie. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce.

Měřeno po: Množství uvolněného aldehydu v ng

	Gumová zátka	Keramika	Impreg. vlákna	Podmínky
24 h	10,7	22,7	6,3	A
24 h	46,4	227,5	384,8	B
po 120 dnech:				
1 h	53,1	22,8	31,2	B
24 h	289,5	115,6	430,3	B
2 h	31,2	-	10	A

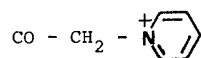
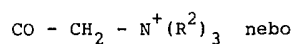
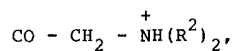
P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Prostředek uvolňující feromony nebo látky ovlivňující chování hmyzu, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje alespoň jeden derivát alifatického aldehydu obecného vzorce I



kde R^1 je zbytek nerozvětveného nebo rozvětveného necyklického uhlovodíku s 7 až 20 atomy uhlíku a jednou až čtyřmi dvojnými vazbami,

A je skupina obecného vzorce



kde R^2 je alkyl s 1 až 3 atomy uhlíku, X je atom halogenu.