



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

195530

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 29 09 77  
/21/ /PV 6317-77/

(40) Zveřejněno 31 05 79

(45) Vydáno 15 05 82

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>

A 01 N 31/08  
C 07 C 41/01  
C 07 C 43/00  
C 07 C 43/20

(75)

Autor vynálezu

WIMMER ZDENĚK ing., ROMAŇUK MIROSLAV ing. CSc.,  
SLÁMA KAREL RNDr. CSc. a SEHNAL FRANTIŠEK RNDr. CSc., PRAHA

## (54) Deriváty 4-hydroxybenzyl-2-cyklohexanolu a cyklopentanolu s účinkem juvenilního hormonu a způsob jejich výroby

1

Vynález se týká nových insekticidních sloučenin s účinkem juvenilního hormonu s možností použití ve formě biologicky aktivovatelných komplexů, které vlivem biotických faktorů rostlinného nebo hmyzího organismu, popřípadě působením abiotických faktorů uvolňují účinné látky, které omezují, popřípadě zamezují reprodukci dalších generací nežádoucího hmyzu.

Dále se vynález týká způsobu výroby těchto sloučenin. V současné světové technice je známo velké množství látek, které vykazují aktivitu juvenilního hormonu a které jsou obecně známy pod označením juvenoidy nebo regulátory růstu hmyzu. Popsali je například K. Sláma a další /Insect Hormones and Bioanalogs, Springer, Wien-New York 1974/ a J. J. Menn a kol. /Insect Juvenile Hormones - Chemistry and Action, Academic Press New York, London, 1972/. Společným znakem působení těchto látek, které mají nejrozličnější chemické struktury, je vznik vývojových poruch u hmyzu, vedoucích až k zániku populace hmyzu. Látky proto patří mezi potenciální pesticidy třetí generace. Výhodou juvenoidů je jejich poměrně vysoká účinnost, specifčnost účinku na určité druhy hmyzu, relativně nízká toxicita a široké spektrum biologické aktivity, do které jsou zahrnuty sterilizační a ovicidní vlivy, poruchy svlékání a narušení vývojových cyklů.

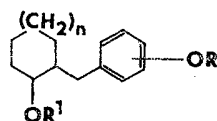
Praktické použití juvenoidů v polních podmínkách často ztěžuje časově omezená persistence účinné látky v terénu, což je zejména důsledek těkavosti juvenoidů, které až dosud byly zkoušeny. Dalším důvodem menší stálosti a tím i menší účinnosti některých

2

juvenoidů je skutečnost, že jsou mnohé z nich estery juvenoidních kyselin s nízkomolekulárními alkoholy. Je známo, že estery tohoto druhu se v těle hmyzu hydrolysuji za vzniku biologicky neúčinných složek. Takovýto proces je ve skutečnosti přirozeným deaktivacním mechanismem, který je jednou z příčin resistance hmyzu proti podobným látkám.

Ukázalo se proto jako účelné a výhodné, aby byla řešena juvenoidní látka a způsob její výroby tak, aby neměla dosud známé nedostatky znesnadňující praktické použití.

Tyto nedostatky odstraňují nové deriváty cyklohexanolu a cyklopentanolu obecného vzorce I



/I/

ve kterém n značí nulu nebo 1

R je alkyl C<sub>3</sub> až C<sub>9</sub> substituovaný alkoxy- skupinou C<sub>1</sub> až C<sub>4</sub> nebo alkenyl C<sub>4</sub> až C<sub>10</sub>, popřípadě substituovaný alkoxykarbonylovou skupinou C<sub>2</sub> až C<sub>5</sub> a

R<sub>1</sub> je H nebo skupina -OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, nebo skupina glukopyranosylová, nebo acyl C<sub>2</sub> až C<sub>30</sub> popřípadě substituovaný -NO<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, -COOH, podle vynálezu, u nichž byl zjištěn insekticidní účinek obdobný juvenilnímu hormonu.

Předmětem vynálezu je také způsob výroby účinné složky biologicky aktivovatelného juvenoidního komplexu obecného vzorce I.

Podstatou je pracovní postup, při kterém

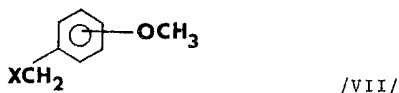
se nejprve reakcí cyklického ketonu obecného vzorce V



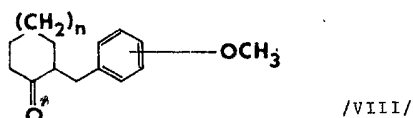
a dusíkaté base, s výhodou pyrrolidinu, připraví enamin obecného vzorce VI:



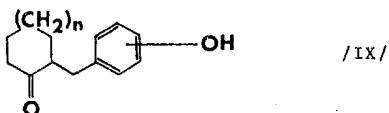
kde symbol n má význam uvedený výše a látka VI pak reakcí s příslušným methoxybenzylamidem obecného vzorce VII:



kde X představuje chlor nebo brom, poskytne methoxybenzylcykloalkanon obecného vzorce VIII:



který pak některou z běžných dealkylačních reakcí s výhodou účinkem bromovodíku nebo ethylmerkaptidu sodního poskytne volný ketofenol obecného vzorce IX:



a ten pak s látkou obecného vzorce X:



kde R má význam uvedený výše a X představuje chlor, brom, skupinu  $-OSO_2CH_3$ , nebo  $-OSO_2C_6H_4CH_3$ , poskytne účinnou látku obecného vzorce I  $/R^1=H/$ .

Výhody tohoto řešení jsou zřejmé z následujících příkladů provedení, které vyjasňují podstatu vynálezu, aniž by ho jakýmkoliv způsobem omezovaly.

#### P ř í k l a d 1

Příprava 4-/2-methyl-3-ethoxykarbonyl-2-propenyl/oxybenzyl-2-cyklohexanolu

/I, R =  $-CH_2C/CH_3/ = CH.COC_2H_5$ ,  $R^1=H$ ,  $n=1/$

/a/ Roztok cyklohexanonu /73,5 g/ a pyrrolidinu /85 g/ v benzenu /350 ml/ se zahřívá po přidání 50 mg kyseliny p-toluensulfonové 7 h k varu za současného oddestilování reakční vody. Reakční směs se pak ochladí na teplotu okolí /15 až 20 °C/ a frakčně destiluje na 10 cm dlouhé vpichové destilační koloně. Takto byl získán N-cyklohexenylpyrrolidin /VI, n=1, 109 g, 96,5 %/. Konstanty: b. v. 113 °C /1800 Pa/.

/b/ Roztok N-cyklohexenylpyrrolidinu /13,6 g/ a 4-methoxybenzylchloridu /9,1 g/ v dioxanu /50 ml/ byl zahříván k varu 5 h. K reakční směsi bylo poté přikapáno 15 ml vody a směs byla zahřívána k varu další hodinu, ochlazená na 20 °C, dioxan odpařen a směs zředěna vodou /50 ml/ a extrahována etherem /150 ml/. Etherický roztok byl po vytřepání 5% kyse-

linou solnou a 5% uhlíčitánem sodným a vodou vysušen síranem sodným. Odpařením etheru a destilací surového odparku byl získán 4-methoxybenzyl-3-cyklohexanon /6,63 g, 52,5 %/.

Konstanty: b. v. 165 až 171 °C /66 Pa/, IR spektrum: 1250, 1694, 1710, 2840  $cm^{-1}$ , hmotové spektrum:  $M^+ = 218$ .  
/c/ K roztoku 4-methoxybenzyl-2-cyklohexanonu /5,1 g/ v acetanhydridu /12 g/ se přikape při 20 °C kyselina bromovodíková 48 % /12 g/ a reakční směs se zahřívá k varu dvě hodiny. Po ochlazení na 20 °C se směs vlije na led /50 g/, přidá se za míchání pevný uhlíčitán vápenatý /23,5 g/ a směs se extrahuje etherem /400 ml/. Etherický roztok se poté vysuší síranem sodným, odpaří a produkt se čistí chromatografií na 30násobku silikagelu. Elucí směsí petrolether s 30 % etheru se po odpaření eluentu získá 2,60 g /55 %/ 4-hydroxybenzyl-2-cyklohexanonu.

Konstanty: b. t. 97 °C, IR spektrum: 838, 1518, 1597, 1615, 1706, 1795, 3605  $cm^{-1}$ , hmotové sp.:  $M^+ = 204$ .

/d/ Směs 4-hydroxybenzyl-2-cyklohexanonu /3,0 gramů/, ethyl 4-bromseneciátu /4,30 g/ a bezvodé potaše /7,90 g/ v butanonu /25 ml/ se zahřívá k varu pod zpětným chladičem 5 hodin. Reakční směs se poté ochladí na 20 °C, zředí vodou /30 ml/ a extrahuje etherem /80 ml/. Etherický roztok se vysuší síranem sodným a odpaří se po odpaření etheru vakuově destiluje. Získá se takto celkem 4,4 g 4-/2-methyl-3-ethoxykarbonyl-1-propenyl/oxybenzyl-2-cyklohexanonu /90,5 %/.

Konstanty: b. v. 180-2 °C /66 Pa/, IR spektrum: 1502, 1596, 1612, 1666, 1713  $cm^{-1}$ , hmotové sp.:  $M^+ = 330$ .

/e/ Roztok 4-/2-methyl-3-ethoxykarbonyl-2-propenyl/oxybenzyl-2-cyklohexanonu /2,40 g/ v metanolu /50 ml/ se přikape k suspenzi hydridu sodnoboritého /0,95 g/ v metanolu /50 ml/ při teplotě 0 °C a reakční směs se míchá při této teplotě 1,5 hod. Poté se část metanolu odpaří za snížené teploty, přidá se 20 ml nasyceného roztoku NaCl a extrahuje etherem /75 ml/. Etherický roztok se vysuší síranem sodným a zahustí. Odpaří se poskytné chromatografií na 30násobku silikagelu elucí petroletherem s 30 % etheru a dvouhodinovým sušením odparku ve vakuu /66 Pa/ při teplotě 20 °C 2,11 g /87,5 %/ 4-/2-methyl-3-ethoxykarbonyl-2-propenyl/oxybenzyl-3-cyklohexanolu /14 % váh. vztaženo na cyklohexanon/, /78 % hmot., vztaženo na hydroxybenzyl-2-cyklohexanon/.  
Konstanty: IR spektrum: 1149, 1230, 1240, 1615, 1630, 1664, 1715, 1720, hmot. spektrum:  $M^+ = 332$ .

#### P ř í k l a d 2

Příprava 4-/2-methyl-3-methoxykarbonyl-2-propenyl/oxybenzyl-2-cyklohexanolu

/I, R =  $-CH_2C/CH_3/ = CH.CO_2CH_3$ ,  $R^1=H$ ,  $n=1/$

Postupem uvedeným v příkladu 1 se nejprve připraví 4-hydroxybenzyl-2-cyklohexanon /3,04 g, 55 %/, který reakcí s methyl-4-bromseneciátem /4,0 g/ a následnou redukcí hydridem sodnoboritým poskytne konečný produkt I /4,71 g/ 75,1 % vztaženo na hydroxybenzylcyklohexanon.  
Konstanty: IR spektrum: 1150, 1615, 1651, 1611, 1514, 1715  $cm^{-1}$ , hmotové spektrum:  $M^+ = 318$

#### P ř í k l a d 3

Příprava 4-/2-methyl-3-butoxykarbonyl-2-propenyl/oxybenzyl-2-cyklohexanolu.

/I, R =  $-\text{CH}_2\text{C}/\text{CH}_3/ = \text{CH}.\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{R}^1=\text{H}$ ,  $n=1/$

Postupem uvedeným v příkladu 1 se nejprve připraví 4-hydroxybenzyl-2-cyklohexanon /3,04 g/, který reakcí s butyl bromseneciátem /5,2 g/ a následnou redukcí hydridem sodnoboritým poskytne konečný produkt I /3,39 g/, 70,9 % vztaženo na hydroxybenzyl-cyklohexanon.  
Konstanty: IR spektrum: 1149, 1230, 1630, 1230, 1242, 1665, 1715, 1595  $\text{cm}^{-1}$ .

#### P ř í k l a d 4

Příprava 4-/3-methyl-2-butenyl/oxybenzyl-2-cyklohexanolu

/I, R =  $-\text{CH}_2\text{CH} = \text{C}/\text{CH}_3/2$ ,  $\text{R}^1=\text{H}$ ,  $n=1/$

Postupem uvedeným v příkladu 1 se nejprve připraví 4-hydroxybenzyl-2-cyklohexanon /5,0 g/, který se reakcí s isopentenylbromidem a redukcí hydridem sodnoboritým převede na konečný produkt I /6,10 g, 91,0 %/.  
Konstanty: IR spektrum: 976, 1005, 1680, 3625  $\text{cm}^{-1}$ , hmotové spektrum  $\text{M}^+ = 274$ .

#### P ř í k l a d 5

Příprava 4-/3-methyl-2-butenyl/oxybenzyl-2-cyklopentanolu

/I, R =  $-\text{CH}_2\text{CH} = \text{C}/\text{CH}_3/2$ ,  $\text{R}^1=\text{H}$ ,  $n=0/$

Postupem uvedeným v příkladě 1 se nejprve připraví z cyklopentanonu /8,41 g/ a pyrrolidinu /11,39 g/ N-cyklopentenylpyrrolidin /13,56 g/, 91 %, o b. v. 101 °C /1800 Pa/, který pak reakcí s 4-methoxybenzylchloridem a demethylací kyselinou bromovodíkovou poskytne 4-hydroxybenzyl-2-cyklopentanon /3,37 g/ o IR spektrum: 836, 1518, 1598, 1615 a 3605  $\text{cm}^{-1}$ , který reakcí s isopentenylbromidem a redukcí hydridem sodnoboritým dal konečný produkt I /3,81 g, 82,6 % na hydroxybenzylcyklopentanon/.  
Konstanty: IR spektrum: 975, 1005, 1680, 3625  $\text{cm}^{-1}$ , hmotové spektrum:  $\text{M}^+ = 260$ .

#### P ř í k l a d 6

Příprava 4-/3-methyl-3-methoxybutyl/oxybenzyl-2-cyklohexanolu

/I, R =  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}/\text{CH}_3/2\text{OCH}_3$ ,  $\text{R}^1=\text{H}$ ,  $n=1/$

Postupem uvedeným v příkladu 1 se nejprve připraví 4-hydroxybenzyl-2-cyklohexanon /2,1 g/, který reakcí s 3-methyl-3-methoxybutylbromidem /3,21 g/ a redukcí hydridem sodnoboritým poskytne konečný produkt I /1,26 g, 49 % na hydroxybenzylcyklohexanon/.  
Konstanty: IR spektrum: 976, 1071, 1180, 1368, 3620.

#### P ř í k l a d 7

Příprava 4-/3-methyl-3-ethoxybutyl/oxybenzyl-2-cyklohexanolu

/I, R =  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}/\text{CH}_3/2\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}^1=\text{H}$ ,  $n=1/$

Postupem uvedeným v příkladu 1 se nejprve připraví 4-hydroxybenzyl-2-cyklohexanon /0,6 gramů/, který reakcí s 3-methyl-3-ethoxybutylbromidem /0,7 g/ a redukcí hydridem sodnoboritým poskytne konečný produkt I /0,5 g/, 53,2 % na hydroxybenzylcyklohexanon.  
Konstanty: IR spektrum: 976, 1070, 1179, 1369, 3620  $\text{cm}^{-1}$ .

#### P ř í k l a d 8

Příprava 4-/3-methyl-3-butoxybutyl/oxybenzyl-2-cyklohexanolu

/I, R =  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}/\text{CH}_3/2\text{OC}_4\text{H}_9$ ,  $\text{R}^1=\text{H}$ ,  $n=1/$

Postupem uvedeným v příkladu 1 se nejprve připraví 4-hydroxybenzyl-2-cyklohexanon /2,04 g/, který reakcí s 3-methyl-3-butoxybutylbromidem /3,50 g/ a následnou redukcí hydridem sodnoboritým poskytne konečný produkt I /1,79 g, 51 %/.  
Konstanty: IR spektrum: 978, 1071, 1179, 3620  $\text{cm}^{-1}$ .

#### P ř í k l a d 9

Příprava ethylenketalu 4-/4-ketopentyl/oxybenzyl-2-cyklohexanolu

/I, R =  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}/\text{OCH}_2/2\text{CH}_3$ ,  $\text{R}^1=\text{H}$ ,  $n=1/$

Postupem uvedeným v příkladu 1 se nejprve připraví 4-hydroxybenzylcyklohexanon /1,01 gramů/, který reakcí s ethylenketalem 4-ketopentylchloridu /1,19 g/ a následnou redukcí hydridem sodnoboritým poskytne konečný produkt I /0,15 g, 9 %/.  
Konstanty: b. t. 43 až 44 °C, IR spektrum: 1100, 1248, 3615  $\text{cm}^{-1}$ .

#### P ř í k l a d 10

Příprava 4-/3-methyl-2-butenyl/oxybenzyl-2-cyklohexyl/esteru kyseliny octové

/I, R =  $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}/\text{CH}_3/2$ ,  $\text{R}^1=-\text{COCH}_3$ ,  $n=1/$

K roztoku 4-/3-methyl-2-butenyl/oxybenzyl-2-cyklohexanolu /0,85 g/ dle příkladu 4 v pyridinu /5 ml/ se přidá acetanhydrid /3 ml/ a reakční směs se ponechá stát při teplotě 20 °C po dobu 24 hod. Poté se reakční směs vlije na led /30 g/ a produkt se extrahuje etherem /60 ml/; etherický roztok se vytřepe 5% kyselinou solnou /30 ml/, nasyceným roztokem bikarbonátu sodného /30 ml/ do neutrální reakce, vysuší síranem sodným a rozpouštědlo se odpaří. Vakuový odparek poskytne 0,86 g /93 %/ esteru I.  
Konstanty: IR spektrum: 1017, 1243, 1682, 1740  $\text{cm}^{-1}$ .

#### P ř í k l a d 11

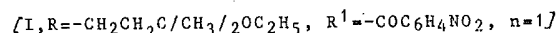
Příprava 4-/3-methyl-2-butenyl/oxybenzyl-2-cyklohexyl/esteru kyseliny stearové

[I, R =  $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}/\text{CH}_3/2$ ,  $\text{R}^1=-\text{CO}/\text{CH}_2/16\text{CH}_3$ ,  $n=1/$

K roztoku 2,74 g 4-/3-methyl-2-butenyl/oxybenzyl-2-cyklohexanolu v pyridinu /10 ml/ podle příkladu 4 se za míchání přikape 3,02 g stearylchloridu o teplotě v rozmezí 35 až 45 °C. Reakční směs se poté 2 hod míchá při teplotě 15 až 25 °C, nato se pyridin odpaří při teplotě 30 až 40 °C a tlaku 130 Pa, odparek se zředí 70 ml etheru, roztok se vysuší síranem sodným a ether se odpaří. Odparek poskytne chromatografickým čištěním na sílikagelu /150 g/ elucí směsí petrolether - 5 % etheru, ester I, který se zbaví vlhkosti a zbytku rozpouštědla sušením po dobu 3 h za tlaku 40 Pa a teploty 45 až 50 °C. Výtěžek činí 3,03 g /56% váh./.  
Konstanty: IR spektrum: 1680, 1740  $\text{cm}^{-1}$ , hmot. spektrum:  $\text{M}^+ = 540$ .

## P ř í k l a d 12

Příprava [4-/3-methyl-3-ethoxybutyl/oxybenzyl-2-cyklohexyl] esteru kyseliny 4-nitrobenzoové



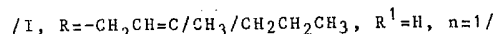
Postupem uvedeným v příkladu 11 se z 3,20 g 4-/3-methyl-3-ethoxybutyl/oxybenzyl-2-cyklohexanolu a 2,00 g 4-nitrobenzoylchloridu v 10 ml pyridinu a 20 ml benzenu připraví 2,72 gramů tj. 57,8 % esteru I.  
Pro  $C_{27}H_{35}O_6N$  /469,6/ vypočteno: 2,98 % N  
nalezeno : 2,79 % N.

Testování biologické účinnosti připravených látek

Biologická účinnost nově připravených látek se testuje na basi aktivity juvenilního hormonu vyšetřovaného hmyzu. Látky se aplikují topicky v 1  $\mu$ l acetonu na čerstvě svlečené larvy posledního instaru nebo na čerstvě svlečené kukly. Účinky se vyhodnotí pomocí běžně známých morfologických kritérií na základě inhibice metamorfosis. Dosažené výsledky jsou uvedeny v tabulce 1 a 2, kde jsou vyjádřeny ve standardních jednotkách ID-50 Morph, přičemž uvedená čísla označují množství zkoušené látky v mikrogramech, které se projeví vznikem jedince nesoucího polovinu vnějších znaků předchozího vývojového stadia.

## P ř í k l a d 13

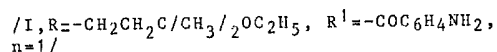
Příprava 4-/3-methyl-2-hexenyl/oxybenzyl-2-cyklohexanolu



Postupem uvedeným v příkladu 1 se nejprve připraví 4-hydroxybenzyl-2-cyklohexanon, který se reakcí s 3-methyl-2-hexenylbromidem a redukcí hydridem sodnoboritým převede na konečný produkt I /3,12 g/, /59 % hydroxybenzylcyklohexanon/.  
Konstanty: IR spektrum: 1680, 3625  $cm^{-1}$ ,  
hmotové spektrum  $M^+$  = 302.

## P ř í k l a d 14

Příprava 2-/4-/3-ethoxy-3-methyl-1-butoxy/-benzyl/cyklohexyl-4-aminobenzoátu



Z 1,50 g 2-/4-/3-ethoxy-3-methyl-1-butoxy/benzyl/cyklohexyl-4-nitrobenzoátu bylo hydrogenací na Cu katalyzátoru při tlaku 10 at /1,013 MPa/ získáno 1,30 g, tj. 92,8 % látky I.

## T a b u l k a 1

Juvenilní aktivita zkoušených látek / v jednotkách ID-50 Morph. /

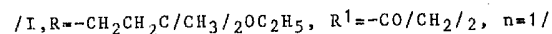
| Druh látky                                                                | Dysdercus cingulatus | Graphosoma italicum | Tenebrio molitor | Galleria mellonella |
|---------------------------------------------------------------------------|----------------------|---------------------|------------------|---------------------|
| 4-/2-methyl-3-ethoxykarbo-<br>nyl-2-propenyl/oxybenzyl-2-<br>cyklohexanol | 0,03                 | 0,4                 | neakt.           | 3                   |
| 4-/3-methyl-3-ethoxybutyl/<br>oxybenzyl-2-cyklohexanol                    | 10                   | neakt.              | 0,04             | 0,01                |
| ethylenketal 4/4-ketopentyl/-<br>oxybenzyl-2-cyklohexanolu                | -                    | neakt.              | 10               | neakt.              |
| ethyl-3,7,11-trimethyl-2,4-<br>dodekadienoát<br>/"Hydroprene" Zoecon/     | 1                    | 10                  | 10               | 0,5                 |

Pro  $C_{27}H_{37}NO_4$  /439,6/

vypočteno: 73,77 % C, 8,48 % H, 3,19 % N;  
nalezeno : 73,69 % C, 8,47 % H, 3,11 % N.

## P ř í k l a d 15

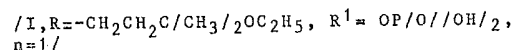
Příprava 2-/4-/3-ethoxy-3-methyl-1-butoxy/-benzyl/cyklohexyl-1-hydrogensukcinátu.



Varem 3,20 g 2-/4-/3-ethoxy-3-methyl-1-butoxy/benzyl/-1-cyklohexanolu a 3,20 g sukcinanhydridu ve 40 ml toluenu po dobu 10 hodin a následující chromatografií vzniklé směsi bylo získáno 2,50 g, tj. 59,2 % látky I.  
Konstanty: IR spektrum: 1740  $cm^{-1}$ , hmotové spektrum:  $M^+$  = 420.

## P ř í k l a d 16

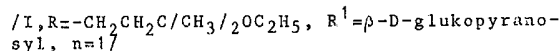
Příprava 2-/4-/3-ethoxy-3-methyl-1-butoxy/-benzyl/cyklohexylfosfátu



Zahříváním 4,2 g 2-/4-/3-ethoxy-3-methyl-1-butoxy/benzyl/-1-cyklohexanolu s 3 g chloridu fosforitého po dobu 0,5 hodiny byla získána viskózní hmota. Byl přidán zředěný roztok amoniaku a po několika hodinách byla reakční směs okyselená kyselinou chlorovodíkovou. Získaná olejovitá látka byla sušena za vakua olejové vývěvy /66 Pa/.  
Pro  $C_{20}H_{34}O_6P$  /401,45/  
vypočteno: 59,83 % C, 8,54 % H, 7,73 % P;  
nalezeno : 59,75 % C, 8,49 % H, 7,62 % P.

## P ř í k l a d 17

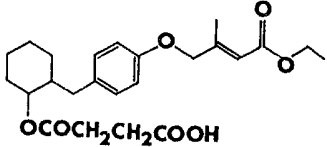
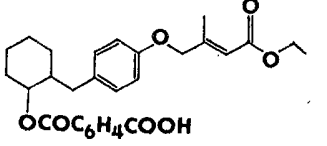
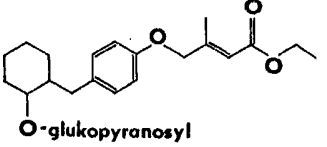
Příprava 2-/4-/3-ethoxy-3-methyl-1-butoxy/-benzyl/cyklohexyl- $\beta$ -D-glukopyranosidu



Zahříváním 0,338 g 2-/4-/3-ethoxy-3-methyl-1-butoxy/benzyl/-1-cyklohexanolu s 1,25 g 2,3,4,6-tetra-O-acetyl- $\alpha$ -D-glukopyranosylbromidem v 50 ml toluenu za současného oddestilování azeotropické směsi toluenu s vodou byl získán 2-/4-/3-ethoxy-3-methyl-1-butoxy/benzyl/cyklohexyl-2,3,4,6-tetra-O-acetyl- $\alpha$ -D-glukopyranosid. K tomuto surovému meziproductu byl přidán 1M-roztok methanolátu sodného v methanolu až do trvalé alkalické reakce a reakční směs byla ponechána stát přes noc. Bylo získáno 141 mg, tj. 29 % produktu I.  
Pro  $C_{26}H_{42}O_8$  /482,6/  
vypočteno: 64,70 % C, 8,77 % H;  
nalezeno : 64,70 % C, 8,69 % H.

Tabulka 2

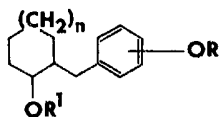
Juvenilní aktivita /v jednotkách ID-50 Morph./ a fyzikální konstanty zkoušených látek

| Druh látky: /strukt. vzorec/                                                      | Dysdercus cingulatus |                       | IR spektrum<br>/cm <sup>-1</sup> /               | Elem. analyza                   |                                    |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-----------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
|                                                                                   | topická<br>aplikace  | perorální<br>aplikace |                                                  | /MV/<br>/výpoč./<br>/nalezn./   | ZC<br>/hmot. sp., M <sup>+</sup> / |
|  | 0,03                 |                       | 1179,1249,<br>1720,<br>2400-3400                 | /432,5/<br>66,65<br>66,71       | 7,46<br>7,57                       |
|  | neakt.               | 0,05                  | 2400-3400<br>1721,1250                           | -----<br>/M <sup>+</sup> = 480/ |                                    |
|  | neakt.               | 0,005                 | 1095,1075<br>1040,1023<br>1242,3590<br>1712,1666 | -----<br>/M <sup>+</sup> = 494/ |                                    |

Jak vyplývá z tabulky 2, vynikají tyto komplexní sloučeniny zvláštním a zcela novým účinkem. Ten se projevuje jejich inaktivitou při topické aplikaci se zachováním účinnosti při aplikaci perorální. Tento faktor hraje důležitou roli při získávání vysoce selektivních pesticidů.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

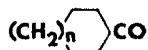
1. Deriváty 4-hydroxybenzyl-2-cyklohexanolu a cyklopentanolu s účinkem juvenilního hormonu obecného vzorce I



/I/

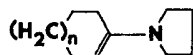
ve kterém n značí nulu nebo 1  
R je alkyl C<sub>3</sub> až C<sub>9</sub> substituovaný alkoxy-  
skupinou C<sub>1</sub> až C<sub>4</sub> nebo alkenyl C<sub>4</sub> až C<sub>10</sub>,  
popřípadě substituovaný alkoxykarbonylovou  
skupinou C<sub>2</sub> až C<sub>5</sub> a  
R<sup>1</sup> je H nebo skupina -OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, nebo skupina  
glukopyranosylová, nebo acyl C<sub>2</sub> až C<sub>30</sub> po-  
případě substituovaný -NO<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, -COOH.

2. Způsob výroby derivátů podle bodu 1  
vyznačený tím, že se nejprve reakcí cyklic-  
kého ketonu obecného vzorce V



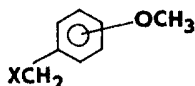
/V/

a dusíkaté base, s výhodou pyrrolidinu, při-  
praví enamin obecného vzorce VI:



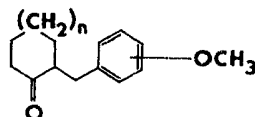
/VI/

kde symbol n má význam uvedený výše a látka  
VI pak reakcí s příslušným methoxybenzylha-  
logenidem obecného vzorce VII:



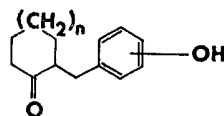
/VII/

kde X představuje chlor nebo brom, poskytne  
methoxybenzylcykloalkanon obecného vzorce  
VIII:



/VIII/

který pak některou z běžných dealkylačních  
reakcí s výhodou účinkem bromovodíku nebo  
ethylmerkaptidu sodného poskytne volný ke-  
tofenol obecného vzorce IX:



/IX/

a ten pak s látkou obecného vzorce X:



kde R má význam uvedený výše a X představuje  
chlor, brom, skupinu -OSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, nebo  
-OSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> poskytne účinnou látku obec-  
ného vzorce I /R<sup>1</sup>=H/.