

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

239408

(11) (B1)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 30 12 83
(21) (PV 10259-83)

(40) Zveřejněno 13 06 85

(45) Vydáno 16 04 87

(51) Int. Cl.⁴

A 01 N 31/08

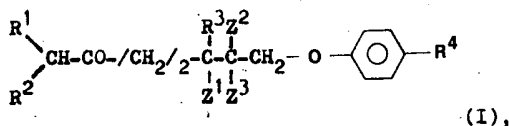
(75)

Autor vynálezu

KAHOVCOVÁ JITKA ing. CSc.; ROMAŇUK MIROSLAV ing. DrSc.;
SLÁMA KAREL RNDr., CSc., PRAHA

(54) Insekticidní prostředek s účinkem juvenilního hormonu, způsob jeho přípravy a použití

Podstatou řešení je insekticidní prostředek s účinkem juvenilního hormonu, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeniny obecného vzorce I



kde symbol R^1 , R^2 , R^3 značí methylskupinu nebo ethylskupinu, symbol R^4 značí chlor, brom, alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku s rovným i rozvětveným řetězcem, alkoxy-skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku s rovným i rozvětveným řetězcem, skupinu

$-COR^6$, $-COOR^6$, kde R^6 značí rovný či rozvětvený alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku,

symbol Z^1 značí vodík nebo Z^1 a Z^2 tvoří spolu dvojnou vazbu, symboly Z^2 , Z^3 značí vodík nebo spolu tvoří skupinu = O.

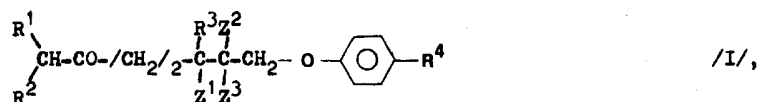
Způsob přípravy výše uvedených sloučenin obecného vzorce I spočívá v oxidaci příslušných alkoholů kyslíčnickem chromovým v prostředí dimethylformamidu při teplotě 15 až 25 °C za přítomnosti katalytického množství koncentrované kyseliny sírové na ketony.

Vynález se týká insekticidního prostředku s účinkem juvenilního hormonu, způsobu jeho přípravy a použití.

V současné době je známo mnoho juvenoidních a juvenoidogenních potenciálních penticidních látek nejrozumnějších chemických struktur.

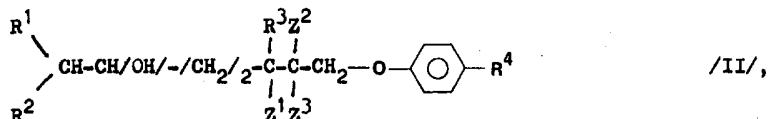
Látky popsané v přihlášce vynálezu jsou příkladem alifatickoaromatických sloučenin s ketoskupinou v alifatické části molekuly.

Podstatou předmětného vynálezu je insekticidní prostředek s účinkem juvenilního hormonu, jehož účinnou látkou jsou sloučeniny obecného vzorce I



kde R^1 , R^2 , R^3 značí methylskupinu nebo ethylskupinu, R^4 značí chlor, brom, alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku s rovným i rozvětveným řetězcem, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku s rovným i rozvětveným řetězcem, skupinu $-\text{COR}^6$, $-\text{COOR}^6$, kde R^6 značí rovný i rozvětvený alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku, Z^1 značí vodík nebo Z^1 a Z^2 tvoří spolu dvojnou vazbu, Z^2 , Z^3 značí vodík nebo spolu tvoří skupinu $=\text{O}$.

Způsob přípravy sloučenin obecného vzorce I spočívá v reakci hydroxysloučeniny obecného vzorce II



kde všechny symboly značí totéž co ve vzorci I, s kysličníkem chromovým v prostředí dimethylformamidu při teplotě 15 až 25 °C za přítomnosti katalytického množství H_2SO_4 .

Dále je vynález blíže objasněn na příkladech provedení, aniž se na tyto výlučně omezuje.

P ř í k l a d 1

K roztoku 0,1 g /0,00035 mol/ 8-/4-chlorfenoxi/-2,6-dimethyl-3-oktanolu v bezvodém dimethylformamidu bylo za míchání přidáno 0,1 g kysličníku chromového a katalytické množství koncentrované kyseliny sírové a vše bylo ponecháno stát přes noc při teplotě 15 °C až 25 °C. Po vytřepání reakční směsi mezi diethyleter a vodný roztok kyselého siřičitanu draselného a po promytí oddělené éterické vrstvy 1N-vodným roztokem kyselého uhličitánu sodného a vodu, po vysušení této bezvodým sírenem hořečnatým a odpaření diethyleteru byl odparek dělen na sloupci silikagelu /8 % hmot. vody, eluční činidlo: petroleter-diethyleter obsahující až 20 obj. % diethyleteru / za vzniku 0,06 g /60% / chromatograficky čistého 8-/4-chlorfenoxi/-2,6-dimethyl-3-oktanonu. Elementární analýza: vypočteno 67,95 % C, 8,20 % H; nalezeno 67,67 % C, 8,50 % H. MS analýza: 282/4 / $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{ClO}_2$ /, 239/41 / $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{ClO}_2$ /, 155 / $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}$ /, 128/30 / $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}$ /, 71 / $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$ /. IČ analýza /3 % /3% CCl_4 /: 1 715 / ν CO alif./, 1 600, 1 584, 1 495 / ν arom./, 1 384, 1 367 / δ CH_3 /cm⁻¹. NMR analýza / CDCl_3 /TMS/: δ /ppm/: 0,94 a 1,1 /d, J = 6,5, 9H/, 1,3 až 1,95 /m, 5H/, 2,50 /t, J = 6,5, 2H/, 2,50 až 2,90 /m, H/, 3,99 /t, J = 6, 0, 2H/, 6,83 a 7,26 /d, 4H, J = 8,5/.

Stejným způsobem byly připraveny:

8-/4-ethylfenoxy/-2,6-dimethyl-3-oktanon: MS analýza: 276/C₁₈H₂₈O₂/, 233/C₁₅H₂₁O₂/, 190/C₁₃H₁₈O/, 155/C₁₀H₁₄O/, 122/C₈H₁₀O/, 71/C₄H₇O/, IČ analýza /5%, CCl₄/: 1 713/ν CO alif./, 1 613, 1 583, 1 515/ν arom./, 1 383, 1 367/ν CH/cm⁻¹. NMR analýza /CDCl₃/TMS/: 0,96 a 1,09 /d, J = 6,5,9H/, 1,19/t, J = 7,0,3H/, 1,45 až 2,05/m,5H/, 2,3 až 2,9/m,H/, 2,49/t, J = 7,0,2H/, 2,57/q, 2H, J = 7,0/, 3,98/t, J = 6,0,2H/, 6,80 a 7,12/d, 4H, J = 8,5/; 8-/4-ethylkarbonylfenoxy/-2,6-dimethyl-3,7-oktandion: MS analýza: 318/C₁₉H₂₆O₄/, 289/C₁₇H₂₁O₄/, 247/C₁₅H₁₉O₃/, 169/C₁₀H₁₇O₂/, 155/C₉H₁₅O₂/, 150/C₉H₁₀O₂/, 71/C₄H₇O/. IČ analýza /3%, CCl₄/: 1 718/ν CO alif./, 1 688/ν CO arom./, 1 603, 1 582, 1 512/ν arom./, 1 381/ν CH₃/cm⁻¹. NMR analýza: CDCl₃/TMS: 0,95 a 1,09/d, 9H, J = 6,5/, 1,22 /t, J = 6,5,3H/, 1,45 až 2,0 /m, 2H/, 2,33 až 2,66 /m, 2H/, 2,49 /t, J = 6,5,2H/, 2,97 /q, 2H, J = 7,0/, 4,73 /s, 2H/, 6,94 a 7,99 /d, J = 8,5,4H/; 8-/4-ethylkarbonylfenoxy/-2,6-dimethyl-3-oktanon: IČ analýza /5%, CCl₄/: 1 714/ν CO alif./, 1 687/ν CO arom./, 1 604, 1 579, 1 513/ν arom./, 1 382, 1 365/ν CH₃/cm⁻¹. MS analýza: 304/C₁₉H₂₈O₃/, 275/C₁₇H₂₃O₃/, 261/C₁₆H₂₁O₃/, 219/C₁₄H₁₉O₂/, 189/C₁₂H₁₃O₂/, 163/C₁₀H₁₁O₂/, 155/C₁₀H₁₉O/, 151/C₉H₁₁O₂/, 99/C₆H₁₁O/, 71/C₄H₇O/, 43/C₃H₇/; 121/C₇H₅O₂/; ethyl-[4-/6-oxo-3,7-dimethyloktyloxy/benzoát]: IČ analýza /3%, CCl₄/: 1 730/ν CO ester./, 1 716/ν C=O/, 1 607, 1 582, 1 515/ν arom./, 1 392, 1 384, 1 367/ν CH₃/, 1 277/ν C-O ester./cm⁻¹. MS analýza: 320/C₁₉H₂₈O₃/, 275/C₁₇H₂₃O₃/, 235/C₁₄H₁₉O₃/, 179/C₁₀H₁₁O₃/, 166/C₉H₁₀O₃/, 155/C₁₀H₁₉O/, 121/C₇H₅O₂/, 71/C₄H₇O/. NMR analýza: 0,92 a 1,07 /d, J = 6,5,9H/, 1,34 /t, J = 7,0,3H/, 1,5 až 1,95 /m, 5H/, 2,45 /t, J = 6,5,2H/, 2,5 až 2,90 /m, H/, 4,01 /t, J = 6,0,2H/, 4,31 /q, J = 7,0,2H/, 6,86 a 7,94 /d, 4H, J = 8,5/.

Biologická aktivita sloučenin podle vynálezu byla zkoušena na základě aktivity hmyzího juvenilního hormonu / topická aplikace v 1 mikrolitru acetonu v ředění 1/10, 1/100 atd. na čerstvě svlečené larvy posledního instaru ploštic, resp. na čerstvě svlečené kukly brouků/. Aktivita zkoušených látek byla vyhodnocována na základě inhibice metamorfózy ve standardních jednotkách ID₅₀, jež značí množství látky v mikrogramech na hmyzího jedince, které vyvolává za výše uvedených experimentálních podmínek vznik intermediárních forem mezi larvou a dospělcem /u ploštic/, resp. mezi kuklou a dospělcem /u brouků/.

Příklady aktivit sloučenin podle vynálezu:

Tenebrio molitor:

8-/4-ethylfenoxy/-2,6-dimethyl-3-oktanon 0,05

Dysdercus cingulatus:

8-/4-ethylkarbonylfenoxy/-2,6-dimethyl-3,7-oktandion 0,1

8-/4-chlorfenoxy/-2,6-dimethyl-3-oktanon 0,1

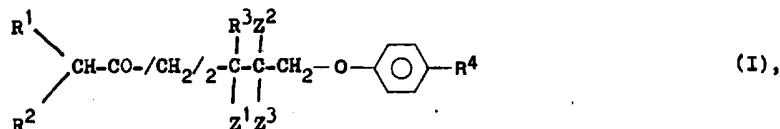
Pyrrhocoris apterus:

ethyl-[4-/6-oxo-3,7-dimethyloktyloxy/benzoát] 0,05

8-/4-methoxyfenoxy/-2,6-dimethyl-3-oktanon 7

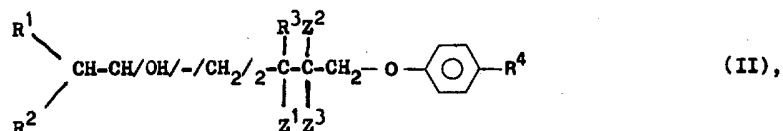
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Insekticidní prostředek s účinkem juvenilního hormonu, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeniny obecného vzorce I



kde symboly R^1 , R^2 , R^3 značí methylskupinu nebo ethylskupinu, R^4 značí chlorek, brom, alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku s rovným nebo rozvětveným řetězcem, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku s rovným nebo rozvětveným řetězcem, skupinu $-\text{COR}^6$, kde R^6 značí rovný či rozvětvený alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku, Z^1 značí vodík nebo Z^1 a Z^2 tvoří spolu dvojnou vazbu a Z^2 , Z^3 značí vodík nebo spolu tvoří skupinu $=\text{O}$

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



kde všechny symboly značí totéž co ve vzorci I s kysličníkem chromovým v prostředí dimethylformamidu při teplotě 15 až 25 °C za přítomnosti katalytického množství koncentrované kyseliny sírové.