

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

200 329

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 04 04 77
(21) PV 2219-77

(51) Int. Cl.

A 01 N 43/24

(40) Zveřejněno 31 12 79
(45) Vydáno 30 11 83

(75)

Autor vynálezu KAHOVCOVÁ JITKA ing. CSc., PRAHA
ROMAŇUK MIROSLAV ing. CSc., PRAHA
SLÁMA KAREL RNDr. CSc., PRAHA

(54)

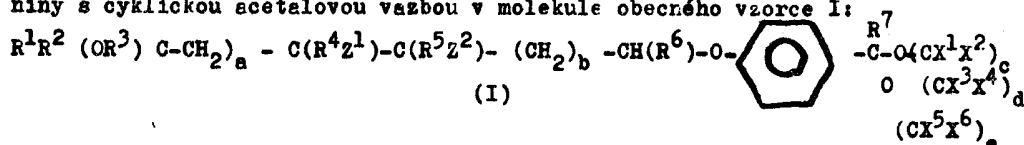
Insekticidní prostředek na bázi látek regulujících vývoj hmyzu a způsob jejich přípravy

1

Vynález se týká insekticidního prostředku na bázi látek regulujících vývoj hmyzu s cyklickou acetalovou vazbou v molekule, způsobu jejich přípravy a použití.

V literatuře byla popsána již řada syntetických i přírodních látek vykazujících stejný fyziologický účinek jako hmyzem produkováný juvenilní hormon. Tato bioanaloga hmyzího JH (juvenoidy), náležející svou chemickou strukturou k různým typům organických sloučenin, tvoří zatím po všech stránkách slibnou, tzv. třetí generaci insekticidů. V současné době se začínají již syntetizovat a aplikovat prekursorů shora zmíněných juvenoidů, jež mají vyšší molekulovou hmotnost než vlastní juvenoidy. U těchto látek lze tedy očekávat větší persistenci v abiotických podmínkách aplikace. (Sláma K., Romaňuk M., J. Insect Biochem. 6, 579(1976). Příkladem juvenoidních i juvenoidogenních látek jsou sloučeniny, které jsou předmětem tohoto vynálezu.

Podstatou předloženého vynálezu je insekticidní prostředek na bázi látek regulujících vývoj hmyzu vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje juvenoidní juvenoidogenní sloučeniny s cyklickou acetalovou vazbou v molekule obecného vzorce I:



ve kterém

- symbol a značí celé číslo v rozmezí 0 až 2
- symbol b značí 0 nebo 1
- symboly c, d, e značí celé číslo v rozmezí 0 až 2
- symboly R^1 a R^2 značí methyl- nebo ethylskupinu
- symbol R^3 znamená

alkyl s rovným nebo rozvětveným řetězcem s celkovým počtem maximálně 6 atomů ^{uhlíku}, alkoxy-alkyl s rovným nebo rozvětveným řetězcem s celkovým počtem maximálně 6 atomů uhlíku, hydroxyalkyl s rovným nebo rozvětveným řetězcem s celkovým počtem maximálně 6 atomů uhlíku, halogenalkyl s rovným nebo rozvětveným řetězcem s maximálně 6 atomy uhlíku, kyanoalkyl s rovným nebo rozvětveným řetězcem s maximálně 6 atomy uhlíku, acyloxyalkyl s rovným nebo rozvětveným řetězcem s celkovým počtem maximálně 6 atomů uhlíku, (cykloalkyl)-alkyl s celkovým počtem maximálně 6 atomů uhlíku, (oxacykloalkyl) alkyl s celkovým počtem maximálně 6 atomů uhlíku, aralkyl s celkovým počtem 9 atomů uhlíku

- symboly R^4 , R^5 představují vodík, methyl- nebo ethylskupinu
- symbol R^7 značí rovný nebo rozvětvený alkyl s maximálně 6 atomy uhlíku nebo fenylskupinu
- symboly Z^1 a Z^2 značí vodík nebo spolu tvoří dvojnou vazbu nebo v případě, že $a=2$ pak Z^1 značí též alkoxy skupinu s rovným nebo rozvětveným řetězcem s celkovým počtem maximálně 6 atomů uhlíku

- symboly X^1 až X^6 představují
vodík

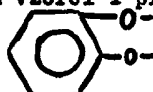
rovný nebo rozvětvený substituent vzorce $Z^3 - \underset{\substack{| \\ Z^4}}{(CH)_f}$

kde f je celé číslo v rozmezí 1 až 15; symboly Z^3 , Z^4 , které jsou stejné nebo se od sebe mohou lišit, značí vodík nebo rovný nebo rozvětvený alkyl s 1 až 15 atomy uhlíku, přičemž v substituentech X^1 až X^6 je celkem nejvýše 30 atomů uhlíku

rovný nebo rozvětvený substituent vzorce $Z^4 - \underset{\substack{| \\ Z^5}}{(CH)_g}$

kde symbol Z^4 má význam výše uvedený; symbol g značí celé číslo v rozmezí 0 až 15; symbol Z^5 , který je zastoupen ve vzorci maximálně třikrát, znamená chlor nebo brom, skupinu $-OH$, $-OZ^6$ nebo fenylskupinu, přičemž symbol Z^6 znamená rovný nebo rozvětvený alkyl s 1 až 15 atomy uhlíku

- vazba $-O-CX^1X^2 - CX^3X^4-O-$ v obecném vzorci I představuje skupinu



Způsob přípravy látek regulujících vývoj hmyzu s cyklickou vazbou v molekule obecného vzorce I spočívá v tom, že se nechá reagovat alkylhalogenid obecného vzorce II



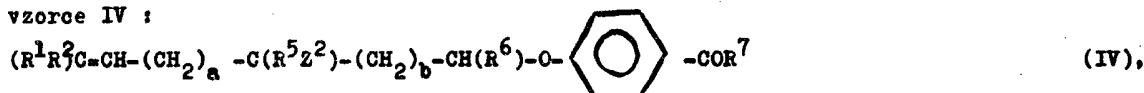
ve kterém symboly R^1 , R^2 , R^4 až R^6 , Z^1 , Z^2 , a , b mají význam výše uvedený a symbol X značí chlor nebo brom

s acylfenolem obecného vzorce III

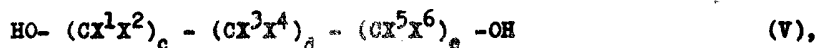


(III)

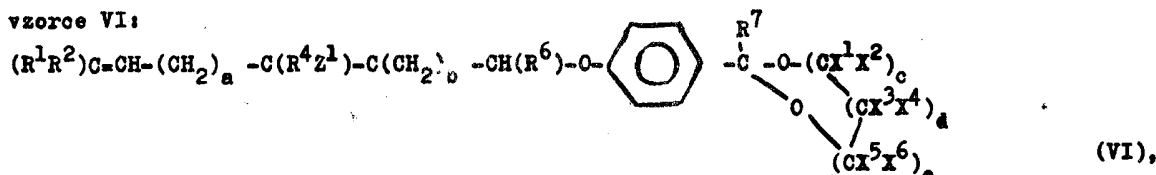
kde symbol R^7 má význam výše uvedený a to při teplotě v rozmezí od 20 do 80 °C v prostředí bezvodého aprotického rozpouštědla s výhodou v dimethylformamidu a za přítomnosti alkalického činidla s výhodou bezvodého K_2CO_3 , KOH, CH_3ONa nebo NaH za vzniku kotoetheru obecného vzorce IV :



kde symboly R^1 , R^2 , R^4 až R^7 , Z^1 , Z^2 , a, b mají význam uvedený výše, který se reakcí se sloučeninami obecného vzorce V:



kde symboly X^1 až X^6 , c, d, e značí to, co ve vzorci I za přítomnosti katalyzátoru s výhodou p-TsOH při teplotě varu s výhodou benzenu, toluenu za současného odstraňování reakční vody azeotropní destilací s uvedenými rozpouštědly převede na cyklický acetal obecného vzorce VI:



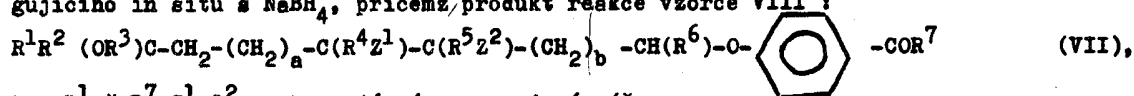
kde symboly R^1 , R^2 , R^4 až R^7 , Z^1 , Z^2 , X^1 až X^6 , a, b, c, d, e mají význam uvedený výše, načež následuje reakce cyklického acetálu obecného vzorce VI při teplotě 15 až 25 °C v přítomnosti rtuťnaté sole s výhodou octanu rtuťnatého se sloučeninami obecného vzorce VII:



kde R^3 má výše uvedený význam,

za vzniku reakčního meziprojektu reagujícího in situ s $NaBH_4$.

Uvedené reakční pochody lze provést i ve změněném pořadí, tj. alkylhalogenid obecného vzorce II reaguje spolu s acylfenolem obecného vzorce III za vzniku kotoetheru obecného vzorce IV a ten reaguje při teplotě 15 až 25 °C v přítomnosti rtuťnaté sole s výhodou octanu rtuťnatého se sloučeninami obecného vzorce VII za vzniku reakčního meziprojektu reagujícího in situ s $NaBH_4$, přičemž produkt reakce vzorce VIII :



kde R^1 až R^7 , Z^1 , Z^2 , a, b, mají význam uvedený výše,

pak dále reaguje se sloučeninami obecného vzorce V za současného odstraňování reakční vody azeotropní destilací s uvedenými rozpouštědly za vzniku produktu obecného vzorce I.

V dalším je vynález blíže objasněn na příkladech provedení aniž se na tyto výlučně omezuje.

Příklad 1

Éthylenacetal 4-(7-propoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)-propiofenonu:

Příprava (3,7-dimethyl-2,6-oktadienyl) 4-propionylfenyl)étheru:

K roztoku 1,5 g p-hydroxypropiofenonu v bezvodém dimethylformamidu bylo přidáno nejprve 0,56 g jemně uprávkovaného KOH a po jeho rozpuštění 2,17 g geranylbromidu. Reakční směs byla zahřívána na 60 až 70 °C po dobu 2 hodin a pak byla ponechána při laboratorní teplotě stát přes noc. Poté byla zředěna vodou a extrahována diethyléterem. Étherická vrstva

byla promyta 10%ním vodným roztokem KOH a vodou, vysušena nad bezvodým MgSO_4 a za sníženého tlaku odpařena. Zbytek byl chromatografován na silikagelu 60 až 120 μm a 8 % hmotnost. vody (eluční činidlo: petroléter, obsahující až 20 % obj. diethyléteru). Chromatografie poskytla 1,71 g (60 %) (3,7-dimethyl-1-2,6-oktadienyl)-(4-propionyl)éteru (t.v. 160 až 162 $^{\circ}\text{C}/13$ Pa; t.t. 29 až 31 $^{\circ}\text{C}$). Elementární analýza pro $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (286): vypočteno 79,67 % C, 9,15 % H; nalezeno 79,88 % C, 9,06 % H. MS spektrum (70 eV): 286 (M^+), 151 ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2$), 150 ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$), 121 ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$).

Příprava ethylenacetátu 4-(3,7-dimethyl-2,6-oktadienyloxy)propiofenonu :

Směs 630 mg (3,7-dimethyl-2,6-oktadienyl)-(4-propionylfenyl)éteru, 160 mg destilovaného ethylenglykolu a 1 mg kyseliny p-toluensulfonové byla po dobu 1 hodiny zahřívána k varu pod zpětným chladičem za použití nástavce pro azeotropní destilaci a bezvodého benzenu jako rozpouštědla. Po odpaření většiny rozpouštědla za sníženého tlaku byl zbytek vytřepán mezi diethyléterem a nasycený roztok NaHCO_3 , a odparek vysušené éterické vrstvy byl dále chromatografován na sloupci silikagelu (8 % hmotnost. vody, eluční činidlo PE, obsahující až 20 % obj. diethyléteru). Spojením chromatograficky homogenních frakcí bylo získáno 350 mg (48 %) ethylenacetátu 4-(3,7-dimethyl-2,6-oktadienyloxy)propiofenonu (t.v. 180 až 182 $^{\circ}\text{C}/13$ Pa). Elementární analýza pro $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_3$ (300): vypočteno 76,33 % C, 9,15 % H; nalezeno 76,25 % C, 9,03 % H. MS spektrum (70 eV) : 330 (M^+), 301 ($\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_3$), 165 ($\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3$), 121 ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$).

Příprava ethylenacetátu 4-(7-propoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)propiofenonu:

Směs 330 mg ethylenacetátu 4-(3,7-dimethyl-2,6-oktadienyloxy)propiofenonu a 320 mg octanu rtuťnatého v 7 ml bezvodého n-propanolu byla 90 minut míchána při laboratorní teplotě. Reakční směs byla pak ochlazená ledem a bylo k ní přidáno 1,4 ml 3 M NaOH a roztok 28 mg NaBH_4 v 1 ml NaOH. Vše bylo dále při laboratorní teplotě mícháno 3 hodiny. Po vytřepání reakční směsi mezi petroléterem a vodou získaná organická vrstva byla po vysušení nad bezvodým MgSO_4 a odpaření petroléteru za sníženého tlaku dělena chromatograficky na silikagelu s 8 % hmotn. vody (eluční činidlo: PE obsahující až 20 % obj. diethyléteru). Získalo se 170 mg (43 %) chromatograficky čistého ethylenacetátu 4-(7-propoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)propiofenonu (t.v. 207 až 209 $^{\circ}\text{C}/13$ Pa). Elementární analýza pro $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$ (390): vypočteno 73,80 % C, 9,80 % H; nalezeno 73,77 % C, 9,49 % H.

Příklad 2

Ethylenacetát 4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)propiofenonu:

Směs 5,15 g (3,7-dimethyl-2,6-oktadienyl)-(4-propionylfenyl)éteru a 5,7 g octanu rtuťnatého v 90 ml bezvodého ethanolu byla 90 minut míchána při laboratorní teplotě. Po vychlazení reakční směsi ledem a po přidání 13 ml 3 M NaOH a roztoku 0,34 mg NaBH_4 ve 14 ml 3 M NaOH byla směs při laboratorní teplotě míchána ještě 3 hodiny. Pak byla zředěna vodou a extrahována petroléterem. Extrakt byl promyt vodou, vysušen bezvodým MgSO_4 a za sníženého tlaku odpařen. Zbytek byl dělen na silikagelu s 8 hmotn. % vody (eluční činidlo: petroléter obsahující až 50 % obj. diethyléteru). Chromatograficky čisté frakce poskytly 2,5 g (42 %) 4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)propiofenonu (t.v. 160 až 70 $^{\circ}\text{C}/13$ Pa).

Elementární analýza pro $C_{21}H_{32}O_3$ (332): vypočteno 75,86 % C, 9,70 % H; nalezeno 75,59 % C, 9,84 % H. MS spektrum (70eV): 332(M^+), 317($C_{20}H_{29}O_3$), 303 ($C_{19}H_{27}O_3$), 287 ($C_{19}H_{27}O_2$), 151 ($C_9H_{11}O_2$), 121 ($C_7H_5O_2$), 87 ($C_5H_{11}O$), 59 (C_3H_7O).

Příprava ethylenacetalu 4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)-propiofenonu:

Směs 731 mg 4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)propiofenonu, 160 mg destilovaného ethylenglykolu a 1 mg kyseliny p-toluensulfonové byla zahřívána k varu pod zpětným chladičem za použití nástavce pro azeotropní destilaci a bezvodého benzenu jako rozpouštědla. Po hodinovém refluxu byla z reakční směsi převážná většina benzenu za sníženého tlaku odpařena a zbytek byl vytřepán mezi diethylether a nasycený roztok $NaHCO_3$. Odparek vysušené étherické vrstvy byl dále chromatografován (silikagel s 8 % hmotn. vody; eluční činidlo: PE, obsahující až 20 % obj. diethyletheru. Chromatograficky čisté frakce poskytly 520 mg (63 %) ethylenacetalu 4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)propiofenonu (t.v. 205 až 227 °C/13Pa).

Elementární analýza pro $C_{23}H_{36}O_4$ (376): vypočteno 73,37 % C, 9,64 % H; nalezeno 73,55 % C, 9,60 % H. MS spektrum (70eV): 376(M^+), 361 ($C_{22}H_{33}O_4$), 347 ($C_{21}H_{31}O_4$), 165 ($C_9H_9O_3$), 101 ($C_5H_9O_2$), 87 ($C_5H_{11}O$). IČ spektrum (5%ní roztok v CCl_4): 927 a 1052 cm^{-1} .

Příklad 3: 1,2-Propylenacetal-4-(7-ethoxy-3,7-dimethylokytyloxy)-propiofenonu:

Příprava (3,7-dimethyl-6-oktanyl)-(4-propionylfenyl)etheru:

A roztoku 750 mg p-hydroxypropiofenonu a 280 mg jemně upráškovaného KOH v 10 ml bezvodého dimethylformamidu bylo přidáno 1,1 g citronellylbromidu. Reakční směs byla zahřívána na 60 až 70 °C po dobu 2 hodin a byla dále po ochlazení na laboratorní teplotu ponechána stát přes noc. Po zředění vodou a extrakci diethyletherem získaná étherická vrstva byla promyta 10%ním vodným KOH a vodou, vysušena bezvodým $MgSO_4$ a za sníženého tlaku odpařena. Učlením zbytku sloupcovou chromatografií na silikagelu s 8 % hmotn. vody (eluční činidlo: PE, obsahující až 20 % obj. dimethyletheru) bylo získáno 940 mg (64 %) chromatograficky čistého (3,7-dimethyl-6-oktanyl)-(4-propionylfenyl)etheru (t.v. 177 až 179 °C/13Pa). Elementární analýza pro $C_{19}H_{28}O_2$ (288): vypočteno 79,11 % C, 9,78 % H; nalezeno 79,03 % C, 9,66 % H.

Příprava 1,2-propylenacetalu 4-(3,7-dimethyl-6-oktenyloxy) propiofenonu:

Stejným pracovním postupem jako v příkladech 1 a 2 bylo připraveno z 920 mg 4-(3,7-dimethyl-6-oktenyloxy)propiofenonu 553 mg (50 %) 1,2-propylenacetalu 4-(3,7-dimethyl-6-oktenyloxy)propiofenonu (t.v. 190 až 193 °C/13Pa). Elementární analýza pro $C_{22}H_{34}O_3$ (346): vypočteno 76,25 % C, 9,89 % H; nalezeno 76,35 % C, 10,21 % H.

Příprava 1,2-propylenacetalu 4-(7-ethoxy-3,7-dimethylokytyloxy)propiofenonu:

způsobem popsaným podrobně v příkladu 1 a 2 byl získáno z 540 mg 1,2-propylenacetalu 4-(3,7-dimethyl-6-oktenyloxy)propiofenonu 230 mg (40 %) 1,2-propylenacetalu 4-(7-ethoxy-3,7-dimethylokytyloxy)propiofenonu (t.v. 215 až 221 °C/13Pa). Elementární analýza pro $C_{24}H_{40}O_4$ (392): vypočteno 73,42 % C, 10,27 % H; nalezeno 73,47 % C, 10,38 % H.

Příklad 4: Ethylenacetal 4-(6-ethoxy-6-methyl-2-heptyloxy) propiofenonu:

Příprava (6-methyl-5-hepten-2-yl)-(4-propionylfenyl)étheru:

Reakční směs 750 mg p-hydroxypropiofenonu, 280 mg KOH a 955 mg 2-brom-6-methyl-5-heptenu v 10 ml bezvodého dimethylformamidu byla zahřívána na 60 až 70 °C po dobu 2 hodin a ponechána stát pak přes noc při laboratorní teplotě. Po zředění vodou, extrakci diethyléterem, vysušení éterické vrstvy bezvodým MgSO_4 a odpaření rozpouštědla za sníženého tlaku byl odparek dělen na sloupci silikagelu s 8 % hmotn. vody (eluční činidlo: PE obsahující až 20 % obj. diethyléteru. Chromatografie poskytla 749 mg (57,6 %) (6-methyl-5-hepten-2-yl)-(4-propionylfenyl)étheru (t.v. 130 až 132 °C/13Pa). Elementární analýza pro $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (260): vypočteno 78,41 % C, 9,29 % H; nalezeno 78,19 % C, 9,26 % H.

Příprava ethylenacetatu 4-(6-methyl-5-hepten-2-yl) propiofenonu:

Postupem uvedeným v příkladě 1 bylo ze 700 mg (6-methyl-5-hepten-2-yl)-(4-propionylfenyl) étheru získáno 367 mg (45 %) ethylenacetatu 4-(6-methyl-5-hepten-2-yloxy)propiofenonu (t.v. 143 až 146 °C/13Pa). Elementární analýza pro $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_3$ (304): vypočteno 74,96 % C, 9,27 % H; nalezeno 75,12 % C, 9,47 % H.

Příprava ethylenacetatu 4-(6-ethoxy-6-methyl-2-heptyloxy) propiofenonu:

Směs 304 mg ethylenacetatu 4-(6-methyl-5-hepten-2-yloxy) propiofenonu a 300 mg octanu rtuťnatého v 5 ml bezvodého ethanolu byla míchána při laboratorní teplotě 90 minut. Po vychlazení reakční směsi ledem a po přidání 1 ml 3 M NaOH a roztoku 20 mg NaBH_4 v 0,8 ml 3 M NaOH byla směs míchána při laboratorní teplotě ještě 3 hodiny. Pak byla zředěna vodou a extrahována petroléterem. Odparek vysušeného extraktu byl dělen na silikagelu s 8 % hmotn. vody (eluční činidlo: PE obsahující až 50 % obj. diethyléteru). Spojené chromatograficky čisté frakce poskytly 110 mg (31,4 %) ethylenacetatu 4-(6-ethoxy-6-methyl-2-heptyloxy) propiofenonu (t.v. 153 až 155 °C/13Pa). Elementární analýza pro $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_4$ (350): vypočteno 71,96 % C, 9,77 % H; nalezeno 72,25 % C, 9,47 % H.

Příklad 5

Postupem popsaných v příkladech 1 a 2 byly připraveny následující sloučeniny :

2-Ethyl-2- [4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl] -4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan, $n_D^{21} = 1,5109$; IČ spektrum (5%ní roztok v CCl_4): 3605 cm^{-1} ($\gamma\text{ OH}$).

Ethylenacetal 4- [7-(2'-ethoxy)ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy] -propiofenonu, $n_D^{30} = 1,4590$,

Ethylenacetal 4- [7-(2'-acetyloxy)ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy] -propiofenonu, $n_D^{25} = 1,4898$,

2-Ethyl-2- [4-(7-(2'-tetrahydrofuryl)methoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl] -4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan, $n_D^{20} = 1,4922$,

Ethylenacetal 4- [7-(2'-chlor)ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy] propiofenonu, $n_D^{20} = 1,5055$,

Ethylenacetal 4- [7-(2'-kyano)ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy] propiofenonu, $n_D^{21} = 1,5100$.

MS spektrum (70eV): 372 ($\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{NO}$), 208 ($\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{NO}$), 165 ($\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3$). IČ spektrum (4%ní roztok v CCl_4): 2259 cm^{-1} ($\gamma\text{ CN}$).

2,2-Dimethyl-1,3-propylenacetal 4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)propiofenonu, MS spektrum (70eV): 418(M^+), 403 ($\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{O}_4$), 389 ($\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{O}_4$), 207 ($\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3$), 143 ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2$), 87 ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$).

4,5-Dibutyl-2-ethyl-2-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl]-1,3 dioxolan.

MS spektrum (70eV): 442 ($C_{29}H_{46}O_3$), 413 ($C_{27}H_{41}O$), 277 ($C_{17}H_{25}O_3$), 87 ($C_5H_{11}O$),

2-Ethyl-2-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl]-4-heptyl-1,3-dioxan. MS spektrum (70eV): 488 (M^+), 473 ($C_{30}H_{49}O_4$), 459 ($C_{29}H_{47}O$), 413 ($C_{27}H_{41}O_3$), 277 ($C_{17}H_{25}O_3$), 87 ($C_5H_{11}O$),

Ethylenacetal 4-(7-benzyloxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)benzofenonu, $n_D^{21} = 1,5160$,

2-Ethyl-2-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl]-4-chlormethyl-1,3 dioxolan. IČ spektrum (3%ni roztok v CCl_4): 1075,1056 cm^{-1} (γ dioxolan.kruh, sym.), 1172 (γ dioxolan.kruh, asym.), 1364,1381 (σ s gem. CH_3), 1512,1584,1611 cm^{-1} (γ aromatika). MS spektrum (70eV): 424 (M^+), 395/7 ($C_{22}H_{32}ClO_4$), 349/51 ($C_{20}H_{26}ClO_3$), 213/5 ($C_{10}H_{10}ClO_3$), 149/51 ($C_6H_{10}ClO_2$), 183 ($C_{12}H_{23}O$), 137 ($C_{10}H_{17}$),

2-Ethyl-2-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl]-4-methoxy-methyl-1,3-dioxolan, $n_D^{24} = 1,5072$. MS spektrum (70eV): 374 ($C_{23}H_{34}O_4$), 345 ($C_{21}H_{29}O_4$), 329 ($C_{21}H_{29}O_3$),

2-Ethyl-2-[4-(7-(2-hydroxy)ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl]-4-chlormethyl-1,3-dioxolan, $n_D^{24} = 1,4816$,

2-Ethyl-2-[(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl]-1,3-benzodioxo, $n_D^{24} = 1,5112$,

2-Ethyl-2-[4-(7-cyklopropylmethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl]-1,3-dioxolan, $n_D^{24} = 1,5043$.

Biologická účinnost sloučenin připravených podle vynálezu byla testována na základě aktivity hmyzího juvenilního hormonu. Látky byly aplikovány topicky v 1 mikrolitru acetonu v ředění 1:10, 1:100 atd. na čerstvě svlečené larvy posledního instaru pločtic (čeleď Pyrrhoridae a Pentatomidae) a na čerstvě svlečené kukly brouků (čeleď Tenebrionidae). Aktivita zkoušených látek byla vyhodnocována na základě inhibice metamorfózy. Některé výsledky získané shora uvedeným testováním jsou uvedeny v tabulce 1 a jsou vyjádřeny ve standardních jednotkách ID 50, což značí množství látky v mikrogramech na hmyzího jedince, které vyvolává za výše uvedených experimentálních podmínek vznik intermediárních forem mezi larvou a dospělcem (u pločtic) a mezi kuklou a dospělcem (u brouků).

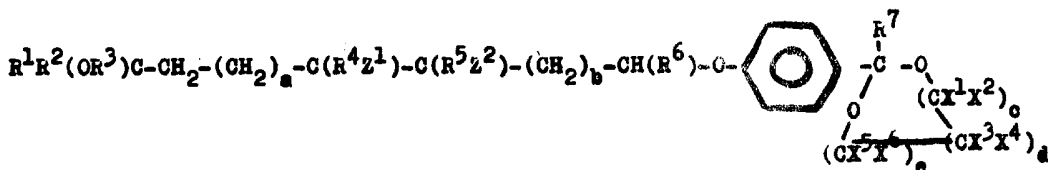
Tabulka 1

L á t k a	Dysdercus cingulatus	Graphosoma italicum	Aenebrio molitor
methylester kyseliny cis-10,11-epoxy-3,7,11-trimethyl-trans,trans-2,6-tridekadienové(srovnávací látka)	-	1	3
Ethylenacetal-4(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)propiofenonu	1	50	-
1,2-Propylenacetal 4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)propiofenonu	5	10	-
Ethylenacetal 4-(7-propoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)propiofenonu	5	1	-
1,2-Propylenacetal 4-(7-ethoxy-3,7-dimethyloxyloxy)propiofenonu	5	10	0,06
Ethylenacetal 4-(6-methoxy-6-methyl-2-heptyloxy)propiofenonu	1	-	-

1,2-Propylenacetal 4-(7-propoxy-3,7-dimetyloktýloxy) propiofenonu	-	-	0,6
Ethylenacetal 4-(6-ethoxy-methyl-2-heptyloxy) propiofenonu	10	-	-
2-Ethyl-2-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy) fenyl]-4-heptyl-1,3-dioxan	5	-	-
4,5-Dibutyl-2-ethyl-2-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl]-1,3-dioxolan	8	-	-
Ethylenacetal-4-[7-(2'-chlor)ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy] propiofenonu	0,5	-	-

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Insekticidní prostředek na bázi látek regulujících vývoj hmyzu vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje juvenoidní a juvenoidogenní sloučeniny s cyklickou acetalovou vazbou v molekule obecného vzorce I



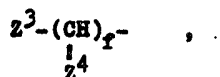
ve kterém :

- symbol a značí celé číslo v rozmezí 0 až 2,
- symbol b značí 0 nebo 1,
- symboly c, d, e značí celé číslo v rozmezí 0 až 2,
- symboly R^1 a R^2 značí methyl- nebo ethylskupinu,
- symbol R^3 znamená alkyl s rovným nebo rozvětveným řetězcem s celkovým počtem maximálně 6 atomů uhlíku, alkoxyalkyl s rovným nebo rozvětveným řetězcem s celkovým počtem maximálně 6 atomů uhlíku, hydroxyalkyl s rovným nebo rozvětveným řetězcem s celkovým počtem maximálně 6 atomů uhlíku, halogenalkyl s rovným nebo rozvětveným řetězcem s celkovým počtem maximálně 6 atomů uhlíku, kyanoalkyl s rovným nebo rozvětveným řetězcem s celkovým počtem maximálně 6 atomů uhlíku, acyloxyalkyl s rovným nebo rozvětveným řetězcem s celkovým počtem maximálně 6 atomů uhlíku, (cykloalkyl) alkyl s celkovým počtem maximálně 6 atomů uhlíku, (oxacykloalkyl) alkyl s celkovým počtem maximálně 6 atomů uhlíku, aralkyl s celkovým počtem maximálně 9 atomů uhlíku,
- symboly R^4, R^5 a R^6 představují vodík, methyl- nebo ethylskupinu,
- symbol R^7 značí rovný nebo rozvětvený alkyl s maximálně 6, atomy uhlíku nebo fenylskupinu,
- symboly Z^1 a Z^2 značí vodík nebo spolu tvoří dvojnou vazbu, nebo v případě, že $a=2$ pak Z^1 značí též alkoxy skupinu s rovným nebo rozvětveným řetězcem s celkovým počtem maximálně 6 atomů uhlíku,

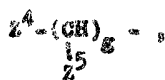
- symboly X^1 až X^6 představují

vodík

rovný nebo rozvětvený substituent vzorce



kde symbol f je celé číslo v rozmezí 1 až 15; symboly Z^3 , Z^4 , které jsou stejné nebo se mohou lišit, značí vodík nebo rovný nebo rozvětvený alkyl s 1 až 15 atomy uhlíku, přičemž v substituentech X^1 až X^6 je celkem nejvýše 30 atomů uhlíku, rovný nebo rozvětvený substituent vzorce

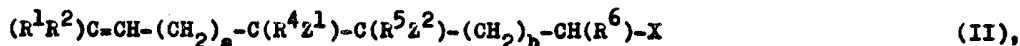


kde symbol Z^4 má význam výše uvedený; symbol g značí celé číslo v rozmezí 0 až 15; symbol Z^5 , který je zastoupen ve vzorci maximálně třikrát, znamená chlor nebo brom, skupinu $-OH$, OZ^6 nebo fenylskupinu, přičemž symbol Z^6 znamená rovný nebo rozvětvený alkyl s 1 až 15 atomy uhlíku,

- vazba $-O-CX^1-X^2-CX^3X^4-O-$ v obecném vzorci I představuje skupinu

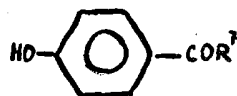


2. Způsob přípravy sloučenin podle bodu 1 vyznačený tím, že se nechá reagovat alkylhalogenid obecného vzorce II



ve kterém symboly R^1 , R^2 , R^4 až R^6 , Z^1 , Z^2 , a , b mají význam výše uvedený a symbol X značí chlor nebo brom,

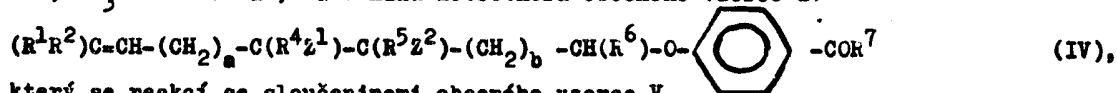
a acylfenolem obecného vzorce III



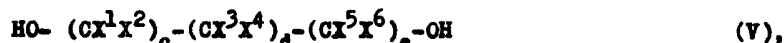
(III),

kde symbol R^7 má význam výše uvedený

a to při teplotě v rozmezí od 20 do 80 °C v prostředí bezvodého aprotického rozpouštědla s výhodou v dimethylformamidu a za přítomnosti alkalického činidla s výhodou bezvodého K_2CO_3 , KOH , CH_3ONa nebo NaH , za vzniku kotoetheru obecného vzorce IV

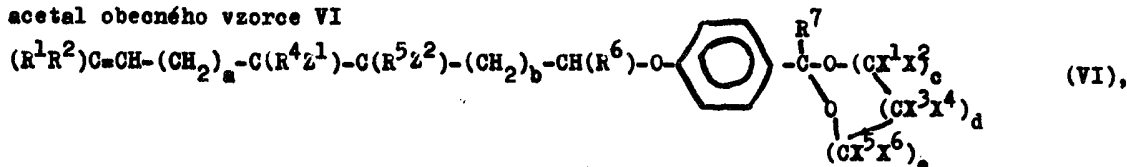


který se reakcí se sloučeninami obecného vzorce V



kde symboly X^1 až X^6 , c , d , e značí totéž co ve vzorci I

za přítomnosti katalyzátoru s výhodou $p-TsOH$ při teplotě varu benzenu, toluenu za současného odstraňování vody azeotropní destilací s uvedenými rozpouštědly převede na cyklický acetal obecného vzorce VI

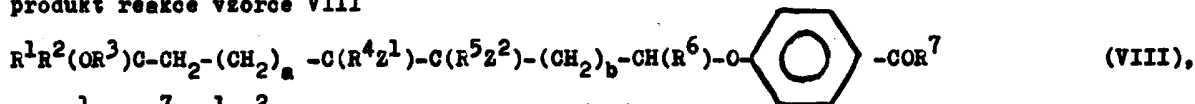


kde symboly R^1 , R^2 , R^4 až R^7 , Z^1 , Z^2 , X^1 až X^6 , a, b, c, d, e mají význam výše uvedený, načež následuje reakce cyklického acetalu obecného vzorce VI při teplotě 15 až 25 °C v přítomnosti rtuťnaté sole s výhodou octanu rtuťnatého se sloučeninami obecného vzorce VII



kde R^3 má výše uvedený význam

za vzniku meziprojektu reagujícího in situ s $NaBH_4$, přičemž uvedené reakční pochody lze provést i ve změněném pořadí, t.j. alkylhalogenid obecného vzorce II reaguje spolu s acyl-fenolem obecného vzorce III za vzniku kotoetheru obecného vzorce IV a ten reaguje při teplotě 15 až 25 °C v přítomnosti rtuťnaté sole s výhodou octanu rtuťnatého se sloučeninami obecného vzorce VII za vzniku reakčního meziprojektu reagujícího in situ s $NaBH_4$, přičemž produkt reakce vzorce VIII



kde R^1 až R^7 , Z^1 , Z^2 , a, b mají význam uvedený výše

pak dále reaguje se sloučeninami obecného vzorce V za současného odstraňování reakční vody azeotropní destilací s uvedenými rozpouštědly za vzniku produktu obecného vzorce I.