



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

199 376

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 06 05 77  
(21) PV 3027-77

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> A 01 N 37/10

(40) Zveřejněno 31 10 79  
(45) Vydáno 01 11 82

(75)  
Autor vynálezu

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

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

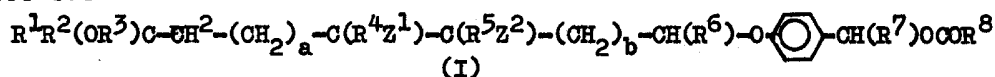
1

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

V současné době je známo několik tisíc syntetických i přírodních juvenoidů, to je látek svým fyziologickým účinkem analogickým hmyzímu juvenilnímu hormonu (JH). U všech těchto látek se v praxi počítalo s jejich přímou aplikací, ať již ve formě postřiků, poprašků nebo aerosolů. Při uvedeném způsobu aplikace lze však někdy předpokládat potíže praktického rázu, jako je těkavost palikovaných látek, biotická nebo abiotická přeměna některých juvenoidů na fyziologicky neúčinné složky. Ty však mohou být překonány například použitím látek s vlastnostmi co do praktické aplikovatelnosti příznivými, uvolňujícími v hmyzím nebo rostlinném organismu biotickým, případně i abiotickým hydrolytickým účinkem fyziologicky aktivní složku (Sláma K., Romaňuk M., J.Insect Biochem. 6, 579 (1976)). Příkladem takových juvenoidogenních látek jsou estery kyselin s juvenoidními alkoholy.

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

199 378



kde:

- symbol a značí celé číslo v rozmezí 0 až 2
- symbol b značí 0 nebo 1
- symbol  $R^1, R^2$  znamená methyl- nebo ethylskupinu
- symbol  $R^3$  značí:

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, halogenalkyl s rovným nebo rozvětveným řetězcem s maximálně 6 a tomy uhlíku, acyloxyalkyl s rovným nebo rozvětveným řetězcem s maximálně 6 atomy uhlíku, (cykloalkyl) alkyl s celkovým počtem maximálně 6 atomů uhlíku, aralkyl s celkovým počtem maximálně 9 atomů uhlíku

- symboly  $R^4, R^5, R^6$  představují:

vodík, methyl- nebo ethylskupinu

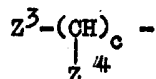
- symbol  $R^7$  značí rovný nebo rozvětvený alkyl s maximálně 6 atomy uhlíku nebo fenyl skupinu

- symboly  $Z^1, Z^2$  značí:

vodík nebo spolu tvoří dvojnou vazbu nebo v případě, že  $a = 2$ , pak  $Z^1$  značí též alkoxy skupinu s celkovým počtem maximálně 6 atomů uhlíku

- symbol  $R^8$  představuje:

- substituent vzorce:



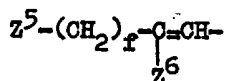
kde  $Z^3, Z^4$  značí vodík nebo rovný nebo rozvětvený alkyl s maximálně 5 atomy uhlíku, symbol c značí celé číslo o hodnotě v rozmezí 1 až 20

- substituent vzorce:



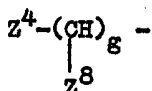
kde  $Z^4$  má význam uvedený výše, symbol d, e značí celé číslo v rozmezí 0 až 10

- substituent vzorce:



kde symbol  $Z^5$  značí vodík nebo skupinu  $-COOZ^7$ , symbol  $Z^7$  značí vodík nebo rovný nebo rozvětvený alkyl s celkovým počtem maximálně 4 atomy uhlíku, symbol  $Z^6$  značí vodík nebo methylskupinu, symbol f značí celé číslo v rozmezí 0 až 2

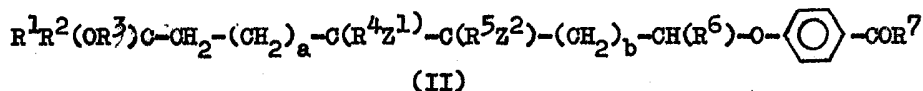
- substituent vzorce:



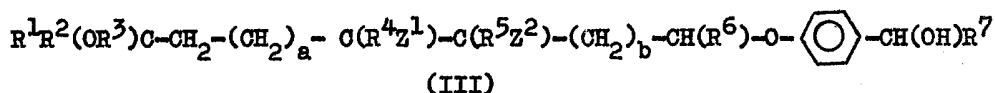
kde symbol  $Z^4$  má význam uvedený výše, symbol  $Z^8$  značí chlor nebo brom nebo skupinu  $-COZ^9$  nebo skupinu  $Z^{10}-\text{C}_6\text{H}_4-$  nebo skupinu  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}-$  ( $CH-CH$ )<sub>11</sub>  $Z^{12}$  - nebo skupinu  $-COOZ^7$ , symbol g

celé číslo o hodnotě v rozmezí 1 až 15, symbol  $Z^9$  značí rovný nebo rozvětvený alkyl s maximálně 6 atomy uhlíku, symbol  $Z^{10}$  značí vodík nebo chlor nebo brom nebo skupinu  $-\text{NO}_2$  nebo skupinu  $-\text{COOZ}^7$ , symboly  $Z^{11}$ ,  $Z^{12}$  značí vodík nebo spolu tvoří dvojnou vazbu, symbol  $h$  značí 0 nebo 1, symbol  $Z^7$  značí vodík nebo rovný nebo rozvětvený alkyl s maximálně 4 atomy uhlíku.

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



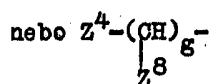
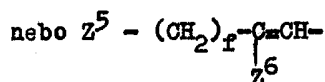
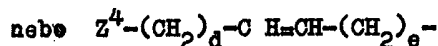
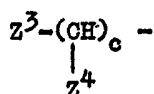
ve kterém  $\text{R}^1$  až  $\text{R}^7$ ,  $Z^1$ ,  $Z^2$ ,  $a$ ,  $b$ , mají význam uvedený výše s hydridem lithno-hlinitým v bezvodém prostředí organických rozpouštědel netečných k reakčním složkám, například v bezvodém diethyletheru, za vzniku alkoholu obecného vzorce III:



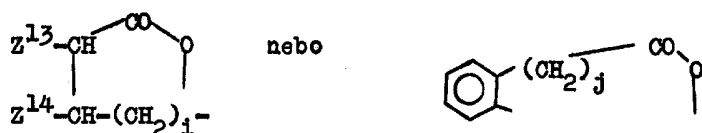
kde symboly  $\text{R}^1$  až  $\text{R}^7$ ,  $Z^1$ ,  $Z^2$ ,  $a$ ,  $b$ , mají význam výše uvedený,

jenž reaguje dále se sloučeninami obecného vzorce IV:  $\text{R}^8-\text{CO}-\text{Y}$  (IV)

kde  $\text{Y}$  představuje hydroxylovou skupinu nebo chlor nebo skupinu  $-\text{OCOR}^8$  a  $\text{R}^8$  značí:



příčemž symbol  $c$  je celé číslo o hodnotě v rozmezí 1 až 20; symboly  $Z^3$ ,  $Z^4$  značí vodík nebo rovný nebo rozvětvený alkyl s maximálně 5 atomy uhlíku, symboly  $d$ ,  $e$  značí celé číslo v rozmezí 0 až 10, symbol  $Z^5$  značí vodík nebo skupinu  $-\text{COOZ}^7$ , kde  $Z^7$  značí vodík nebo rovný nebo rozvětvený alkyl s celkovým počtem maximálně 4 atomy uhlíku, symbol  $Z^6$  vodík nebo methylskupinu, symbol  $f$  značí celé číslo v rozmezí 0 až 2, symbol  $g$  značí celé číslo o hodnotě v rozmezí 1 až 15; symbol  $Z^8$  značí chlor nebo brom nebo skupinu  $-\text{COZ}^9$  nebo skupinu  $Z^{10}-\text{C}_6\text{H}_4-$  nebo skupinu   $-(\text{CH}-\text{CH})_h$  nebo skupinu  $-\text{COOZ}^7$ , kde  $Z^9$  značí rovný nebo rozvětvený alkyl s maximálně 6 atomy uhlíku, symbol  $Z^{10}$  značí vodík nebo chlor nebo brom nebo skupinu  $-\text{NO}_2$  nebo skupinu  $-\text{COOZ}^7$ , symboly  $Z^{11}$ ,  $Z^{12}$  značí vodík nebo spolu tvoří dvojnou vazbu, symbol  $h$  značí 0 nebo 1 a symbol  $Z^7$  značí vodík nebo rovný nebo rozvětvený alkyl s maximálně 4 atomy uhlíku, nebo symboly  $Y$  a  $\text{R}^8$  spolu tvoří skupinu



kde symboly  $\text{Z}^{13}$ ,  $\text{Z}^{14}$  značí vodík nebo spolu tvoří dvojnou vazbu, symboly  $i, j$  značí 0 nebo 1,

na konečný produkt obecného vzorce I.

V dalším je podstata vynálezu blíže objasněna na příkladech provedení, aniž se na tyto výlučně omezuje.

#### Příklad 1

##### 1 -[4-(7-Ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl] propan-1-ol

Roztok 250 mg 4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy) propiofenonu v 5 ml bezvodého diethyletheru se přikapal při teplotě 10 až 20 °C za míchání a za nepřístupu vzdušné vlhkosti k ususpenzi 20 mg  $\text{LiAlH}_4$  v 10 ml bezvodého diethyletheru. Reakční směs se pak zahřívala pod zpětným chladičem k varu po dobu 30 minut. Po ochlazení ledem a zředění diethyletherem se zamíchání rozložil mezreagovaný hydrid ledovou vodou a rovněž tak vysrážený hydroxid hlinitý 10 až 20%ním vodným roztokem  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Oddělená etherická vrstva se promyje nasyceným roztokem  $\text{NaCl}$ , vysuší bezvodým  $\text{MgSO}_4$  a za sníženého tlaku se odpaří. Získaný odparek se pak dělí sloupcovou chromatografií na silikagelu s 8 % hmotnostními vody (eluční činidlo: petroléter, obsahující až 50 % obj. diethyletheru) za vzniku 220 mg (88 %) chromatograficky čistého 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl]-propan-1-olu (t.v. 161 až 165 °C/13,3 Pa). Elementární analýza: pro  $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_3/334$  vypočteno: 75,40 % C, 10,24 % H; nalezeno: 75,47 % C, 10,28 % H.

#### Příklad 2

##### 1-[4-(7-Ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl] propylester kyseliny laurové

K roztoku 334 mg 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl]-propan-1-olu v 5 ml bezvodého dimethylformamidu se přidá za míchání 79 mg bezvodého pyridinu a 218 mg chloridu kyseliny laurové (t.v. 194 až 195 °C/2kPa). Reakční směs byla pak ponechána stát při laboratorní teplotě přes noc. Po zředění směsí vedou a extrakcí diethyletherem se odparek oddělené vysušené etherické vrstvy dále dělí sloupcovou chromatografií (silikagel s 8 % hmotn. vody; eluční činidlo petroléter, obsahující až 20 % obj. diethyletheru). Bylo získáno 356 mg (62 %) 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl]propylesteru kyseliny laurové;  $n_D^{21} = 1,4830$ . Elementární analýza: pro  $\text{C}_{37}\text{H}_{64}\text{O}_4$  (572) vypočteno: 77,56 % C, 11,26 % H; nalezeno: 77,71 % C, 11,16 % H. IČ spektrum (5%ní roztok v  $\text{CCl}_4$ ): 1237 (C=O ester.), 1364, 1381 ( $\delta$   $\text{SCH}_3$  gem.), 1677 ( $\gamma$  C=O), 1737 ( $\gamma$  C=O ester.).

#### Příklad 3

Stejným pracovním postupem jako v příkladě 2 byl připraven

##### 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl] propylester kyseliny olejové; $n_D^{21} = 1,4867$ ,

1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy) fenyl] propylester kyseliny 3-(2-furyl)propionové; IČ spektrum (6%ni roztok v  $\text{CCl}_4$ ):

1735  $\text{cm}^{-1}$  ( $\gamma$  C=O ester.)

1-[4-(7-(2-chlor)ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl] propylester kyseliny laurové.

IČ spektrum (5%ni roztok v  $\text{CCl}_4$ ): 1236 ( $\gamma$  C-O ester.), 1365, 1381 ( $\delta$   $\text{SCH}_3$  gem.), 1730.

1737  $\text{cm}^{-1}$  ( $\gamma$  C=O ester.),

1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl] propylester kyseliny 3-ethoxykarbonylpropionové. MS spektrum (70eV): 317 ( $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{O}_2$ ), 280 ( $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5$ ), 135/ $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}$ /, 129/ $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3$ /.

NMR spektrum (60 MHz;  $\text{CDCl}_3$  (TMS),  $\delta$  /ppm/: 0,85/t, 3H,  $J=7\text{Hz}$ ), 1,13(s, 3H/, 1,13/t, 3H,  $J=7$ /, 1,22/t /t, 3H,  $J=7$ /, 1,71/s. 3H/, 2,56/s. 4H/3.32/q, 2H,  $J=7$ /, 4.08/q, 2H,  $J=7$ /, 4.50/d, 2H,  $J=6.5$ /, 5.48/t, H,  $J=6.5$ /, 5,60/t, H,  $J=6.5$ /, 6.83, 7.23/m, 4H,  $J_{\text{ortho}}=9$ /,

1-[4-(3,7-diethoxy-3,7-dimethyloktetyloxy)fe-nyl] propylester kyseliny benzoové;  $n_D^{23}=1,5082$

1-[4-(7-ethoxy-3,7dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl] propylester kyseliny pyrohroznové;

$n_D^{22}=1,5072$ . IČ sepkrum (5%ni roztok v  $\text{CCl}_4$ ): 1230/ C-O ester./, 1686/ C=O/, 1728  $\text{cm}^{-1}$ /

c=O ester./,

1- 4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl propylester kyseliny 4-chlorbenzoové;

MS spektrum (70eV): 472/ $\text{M}^+$ /, 428/30/ $\text{M}^+-44$ /, 362/ $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_4$ /, 316/ $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_3$ /, 290/2/ $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ClO}_3$ /, 261/3/ $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_{10}$ /, 183/ $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}$ /, 156/8 / $\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_2$ /, 139/41 / $\text{C}_7\text{H}_4\text{ClO}$ /,

a 1- 4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl propylester kyseliny 4-nitrobenzoové, MS spektrum(70eV): 483/ $\text{M}^+$ /

#### Příklad 4

1-(4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl propylester kyseliny octové

Směs 480mg 1-(4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl propan-1-olu, 140 mg bezvodého pyridinu a 1 g acetanhydridu se ponechá při laboratorní teplotě stát přes noc. Pak se

reakční směs zředí nasyceným roztokem  $\text{NaHCO}_3$  a extrahuje diethyletherem. Odparek vysušené etherické vrstvy se dělí na sloupce silikagelu s 8 % hmotn. vody (eluční činidlo:

PE, obsahující až 50 obj. % diethyletheru. Získá se 409 mg/76 %/ 1- 4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl -propylesteru kyseliny octové (b.v.181-2°C/13,3 Pa/;  $n_D^{20}$  1,4993.

Elementární analýza pro  $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_4$ /376/ vypočteno 73,3 % C, 9,23 % H; nalezeno 73,04 % C, 9,48 % H.

Stejným způsobem jsou získány

1-4-(7-benzoyloxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl propylester kyseliny octové,

1- 4-(7-(2-methoxy)ethoxy3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl propylester kyseliny octové,

1-[4-(7-(2'-acetyloxy)ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl] propylester kyseliny octové,  
1-[4-(6-ethoxy-6-methyl-2-heptyloxy)fenyl] propylester kyseliny octové a 1-fenyl-1-[4-(7-  
-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl] methylester kyseliny octové.

Všechny uvedené látky vykazují v  $\text{CCl}_4$  (5%ní roztok) podobně jako v ostatních případech  
 $\nu \text{ C-O ester.}$  a  $\nu \text{ C=O ester.}$  v oblasti vlnočtů  $1230\text{--}1237 \text{ cm}^{-1}$  a  $1728$  až  $1740 \text{ cm}^{-1}$ .

#### Příklad 5

1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl] propylester kyseliny mravenčí  
Roztok 1 g 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl] propan-1-olu v 5 ml acylační  
směsi (připravené smícháním 7,5 ml 98%  $\text{HCOOH}$  a 15 ml acetanhydridu při teplotě  $-10^\circ\text{C}$ ,  
půlhodinovým mícháním při teplotě  $0^\circ\text{C}$ , následujícím čtvrt hodinovým zahřátím na  $50^\circ\text{C}$   
a rychlým ochlazením pod  $0^\circ\text{C}$  se udržuje při  $0^\circ\text{C}$  po dobu 1 hodiny a poté půl hodiny při  
laboratorní teplotě. Po výtřepu mezi diethylether a nasycený roztok  $\text{NaHCO}_3$  se odparek etheric  
ké vysušené vrstvy dělí sloupcovou chromatografií na silikagelu (eluční činidlo: PE, obsa-  
hující až 20 % obj. diethyletheru. Získá se 0,65 g 60 % 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-  
-oktenyloxy) fenyl] propylesteru kyseliny mravenčí t.v.  $179$  až  $180^\circ\text{C}/13.3 \text{ Pa}$ .  
Elementární analýza pro  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_4/362$  vypočteno: 72,88 % C, 9,45 % H; nalezeno: 72,55 %  
C, 9,57 % H. IČ spektrum (5%ní roztok v  $\text{CCl}_4$ ):  $1728 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu \text{ C=O ester.}/1671 \text{ cm}^{-1}$ )  $\nu \text{ C=C/}$ ,  
 $1614, 1586, 1515 \text{ cm}^{-1}$ )  $\nu$ aromatika).

#### Příklad 6

1-[4-(3,7 Diethoxy-3,7-dimethylokytyloxy) fenyl] propylester kyseliny 2-methoxykarbonyl-  
benzoové  
Směs 380 mg 1-[4-(3,7-diethoxy-3,7-dimethylokytyloxy)fenyl] propan-1-olu, 148 mg ftalan-  
hydridu a 87 mg bezvodého pyridinu se zahřívá 7 hodin na  $60^\circ\text{C}$  a pak se ponechá při labo-  
ratorní teplotě stát přes noc. Reakční směs se dělí sloupcovou chromatografií na silik-  
kagelu s 8 % hmotn.vody. Izolovaná frakce s  $R_f$  menším než výchozí alkohol, obnášející 150  
mg, byla ponechána zreagovat s etherickým roztokem  $\text{CH}_2\text{N}_2$  a byla pak znovu čištěna průchodem  
přes sloupec silikagelu. Bylo tak získáno 150 mg/27 %/ 1-[4-(3,7-diethoxy-3,7-dimethy-  
lokytyloxy) fenyl] propylesteru kyseliny 2-methoxykarbonylbenzoové. Elementární analýza:  
pro  $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{O}_7/542$  vypočteno 70,81 % C, 8,54 % H; nalezeno 70,82 % C, 8,18 % H. MS spektrum  
(70ev):  $314/\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5$ /,  $201/\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_2$ /,  $163/\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3$ /,  $135/\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2$ /,  $87/\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$ /.

#### Příklad 7

Analogicky podle postupu uvedeného v příkladě 6 byl připraven

1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl] propylester kyseliny 3-karboxypropionové.  
IČ spektrum (5 %ní roztok v  $\text{CCl}_4$ ):  $1236/\nu \text{ C-O ester.}/, 1671/\nu \text{ C=C/}, 1740/\nu \text{ C=O ester.}/, 1718$   
 $\nu \text{ C=O kyselina dimer/}, 2600/\nu \text{ OH jyselina dimer/},$   
1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl] propylester kyseliny 3,3-dimethyl-4-kar-  
boxymásečné. IČ spektrum (5%ní roztok v  $\text{CCl}_4$ ):  $1720/\nu \text{ C=O kyselina dimer/}, 2605 \text{ cm}^{-1}/$   
 $\nu \text{ OH kyselina dimer/},$  a 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl] propylester kyse-

liny 3-karboxy-2-propenové /laboratorní teplota, 15 minut/. IČ spektrum (5 % v  $\text{CCl}_4$ ):  $1727\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  ester.).

Biologická účinnost sloučenin připravených podle vynálezu byla testována na základě aktivity hmyzího juvenilního hormonu. Látky byly aplikovány topicky v 1 mikrolitru acetonu v ředění 1:1<sup>0</sup>, 1:100 atd. na čerstvě svlečené kukly brouků (čeleď Tenebrionidae) a na čerstvě svlečené larvy posledního instaru ploštic (čeleď Pyrrhocoridae a Pentadomidae). Aktivita zkoušených látek byla vyhodnocována na základě inhibice metamorfózy. Některé získané výsledky uvedené v tabulce 1 jsou vyjádřeny ve standardních jednotkách  $\text{ID}_{50}$ , což značí množství látky v mikrogramech na hmyzího jedince, které vyvolává za výše uvedených experimentálních podmínek vznik intermediárních forem mezi kuklou a dospělcem (u brouků), respektive mezi larvou a dospělcem (u ploštic).

Tabulka 1

Příklady aktivit sloučenin připravených podle vynálezu v jednotkách  $\text{ID}_{50}$  na hmyzího jedince při topické aplikaci na hmyz čeledě Pyrrhocoridae, Pentadomidae a Tenebrionidae

| Látka                                                                                                  | Dysdercus<br>cingulatus | Graphosoma<br>italicum | Tenebrio<br>molitor |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|------------------------|---------------------|
| 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl]<br>propylester kyseliny 4-chlorbenzoové                | 3                       |                        | 0,1                 |
| 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)-fenyl]<br>propylester kyseliny 3,3-dimethyl-4-karboxymáslé   |                         |                        | 1                   |
| 1-[4-(3,7-diethoxy-3,7-dimethyloktýloxy)fenyl]propyl-<br>ester kyseliny dichlorooctové                 |                         |                        | 1                   |
| 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)-fenyl]pro-<br>pylester kyseliny 3-karboxypropionové          | 3                       |                        | 0,1                 |
| 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)-fenyl]pro-<br>pylester kyseliny 3-methoxykarobonylpropionové | 100                     |                        | 0,008               |
| 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)-fenyl]pro-<br>pylester kyseliny elaidové                     |                         |                        |                     |
| 1-[4-(3,7-diethoxy-3,7-dimethyloktýloxy)-fenyl]propylester<br>kyseliny 2-methoxykarobonylbenzoové      | 10                      |                        | 10                  |
| 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl]propyl-<br>ester kyseliny laurové                       | 0,5                     | 5                      | 0,07                |
| 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)-fenyl]propyl-<br>ester kyseliny trifluorooctové              | 5                       | 8                      | 0,4                 |
| 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)-fenyl]propyl-<br>ester kyseliny isomáslné                    | 4                       | 1                      | 0,08                |
| 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)-fenyl] pro-<br>pylester kyseliny octové                      | 0,7                     | 10                     | 0,04                |
| 1-[4-(7-(2'-chlor)ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl]<br>propylester kyseliny laurové              | 10                      |                        | 5                   |
| 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)-fenyl]pro-<br>pylester kyseliny n-propoxykarobonylpropionové | 100                     |                        | 0,08                |

199 378

|                                                                                                                                                                                |     |     |      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|------|
| 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)-fenyl] propyl-<br>ester kyseliny n-heptyloxykarbonylpropionové                                                                       | 10  |     | 0,08 |
| 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)-fenyl] propyl-<br>ester kyseliny ethoxykarbonylpropionové                                                                            |     | 10  | 0,1  |
| 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)-100 fenyl]<br>propylester kyseliny 3,3-dimethyl-4-karboxymáslné                                                                      | 100 |     | 1    |
| 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)-fenyl] pro-<br>pylester kyseliny pivalové                                                                                            | 10  | 10  | 1    |
| 1-[4-(3,7-diethoxy-3,7-dimethyloktýloxy)-fenyl] propyl-<br>ester kys liny 2-methoxykarbonylbenzoové                                                                            | 10  |     | 10   |
| 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)-fenyl] propyl-<br>ester kyseliny 3-methyl-2-butenové                                                                                 | 1   |     |      |
| 1-[4-(3,7-diethoxy-3,7-dimethyloktýloxy)-fenyl] propyl-<br>ester kyseliny benzoové 1-fenyl-1-(4-(7-ethoxy-3,7-<br>-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl] methylester kyseliny<br>octové | 1   |     | 100  |
| 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl] propyl-<br>ester kyseliny arachové                                                                                             | 1   | 10  | 0,05 |
| 1-[4-(6-ethoxy-6-methyl-2-heptyloxy)fenyl]-propyl-<br>ester kyseliny octové                                                                                                    | 1   |     |      |
| 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)-fenyl] propyl-<br>ester kyseliny linolové                                                                                            | 8   | 30  | 0,1  |
| 1-[4-(7-benzyloxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl]<br>propylester kseliny octové                                                                                               | 0,5 |     |      |
| 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)-fenyl] pro-<br>pylester kyseliny behenové                                                                                            | 5   | 100 | 10   |
| 1-[4-(7-cyklopropylmethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)<br>fenyl] propylester kyseliny octové                                                                                    | 0,4 |     |      |
| 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)-fenyl] pro-<br>pylester kyseliny kaprinové                                                                                           | 1   | 20  | 0,1  |
| 1-[4-(7-(2-methoxy)ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)fenyl]<br>propylester kyseliny octové                                                                                      | 1   |     |      |
| 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)-fenyl] propyl-<br>ester kyseliny máslné                                                                                              | 1   | 1   | 0,05 |
| 1-[4-(7-(2-acetyloxy)ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)<br>-fenyl] propylester kyseliny octové                                                                                  | 10  |     |      |
| 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)-fenyl] pro-<br>pylester kyseliny isovalerové                                                                                         | 0,7 | 1   | 0,8  |
| 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)-fenyl] propyl-<br>ester kyseliny valerové                                                                                            | 0,2 | 2   | 0,5  |
| 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)-fenyl] propyl-<br>ester kyseliny heptanové                                                                                           | 10  | 10  | 0,1  |
| 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)-fenyl] pro-<br>pylester kyseliny enanthové                                                                                           | 5   | 5   | 0,06 |
| 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)-fenyl] propyl-<br>ester kyseliny kapronové                                                                                           | 10  | 10  | 0,4  |

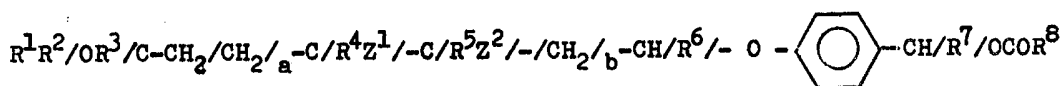
|                                                                                  |     |    |      |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----|----|------|
| 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)-fenyl] propylester kyseliny propionové | 5   | 7  | 0,8  |
| 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)-fenyl] propylester kyseliny olejové    | 5   | 10 | 0,1  |
| 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)-fenyl] propylester kyseliny myristové  | 1   | 10 | 0,1  |
| 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)-fenyl] propylester kyseliny palmitové  | 1   |    | 0,06 |
| 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)-fenyl] propylester kyseliny kaprylové  | 0,5 | 10 | 0,5  |
| 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)-fenyl] propylester kyseliny stearové   | 4   |    | 0,1  |
| 1-[4-(7-ethoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)-fenyl] propylester kyseliny octové     | 0,7 | 10 | 0,04 |
| 1-[4-(7-methoxy-3,7-dimethyl-2-oktenyloxy)-fenyl] propylester kyseliny octové    | 0,5 | 10 | 10   |

Srovnávací látka:

|                                                                                       |     |   |   |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----|---|---|
| methylester kyseliny cis-10,11-epoxy-3,7,11-trimethyl-trans, trans-2,6-tridekadienové | 0,4 | 1 | 3 |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----|---|---|

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

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



(I)

ve kterém:

- symbol a značí celé číslo v rozmezí 0 až 2
- symbol b značí 0 nebo 1
- symbol  $R^1$ ,  $R^2$  znamená methyl- nebo ethylskupinu
- symbol  $R^3$  značí:
  - 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,
  - halogenalkyl s rovným nebo rozvětveným řetězcem s maximálně 6 atomy uhlíku,
  - acyloxyalkyl s rovným nebo rozvětveným řetězcem s maximálně 6 atomy uhlíku (cykloalkyl/alkyl s celkovým počtem maximálně 6 atomů uhlíku, aralkyl s celkovým počtem maximálně 9 atomů uhlíku)
- symboly  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  představují:
  - vodík, methyl- nebo ethylskupinu
- symbol  $R^7$  značí rovný nebo rozvětvený alkyl s maximálně 6 atomy uhlíku nebo fenylskupinu

199 376

pinu

- symboly  $Z^1$ ,  $Z^2$  značí:

vodík nebo spolu tvoří dvojnou vazbu nebo v případě, že  $a=2$ , pak  $Z^1$  značí též alkoxy-  
skupinu s celkovým počtem maximálně 6 atomů uhlíku

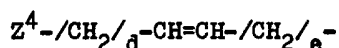
- symbol  $R^8$  představuje:

- substituent vzorce:



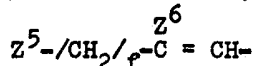
kde  $Z^3$ ,  $Z^4$  značí vodík nebo rovný nebo rozvětvený alkyl s maximálně 5 atomy uhlíku,  
symbol c značí celé číslo o hodnotě v rozmezí 1 až 20

- substituent vzorce:



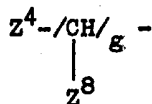
kde  $Z^4$  má význam uvedený výše, symbol d, e značí celé číslo v rozmezí 0 až 10

- substituent vzorce:



kde symbol  $Z^5$  značí vodík nebo skupinu  $-\text{COOZ}^7$ , symbol  $Z^7$  značí vodík nebo rovný  
nebo rozvětvený alkyl s celkovým počtem maximálně 4 atomy uhlíku, symbol  $Z^6$  značí  
vodík nebo methylskupinu, symbol f značí celé číslo v rozmezí 0 až 2

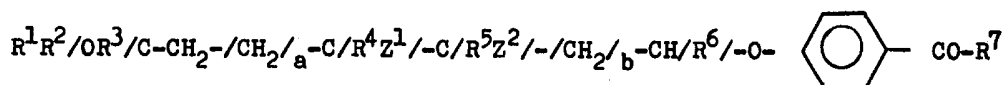
- substituent vzorce:



kde symbol  $Z^4$  má význam uvedený výše, symbol  $Z^8$  značí chlor nebo brom nebo skupinu  
 $-\text{COZ}^9$  nebo skupinu  $Z^{10}-\text{C}_6\text{H}_5$  nebo skupinu   $-\text{CH}-\text{CH}/\text{h}-$  nebo skupinu  $-\text{COOZ}^7$ ,  
symbol g značí

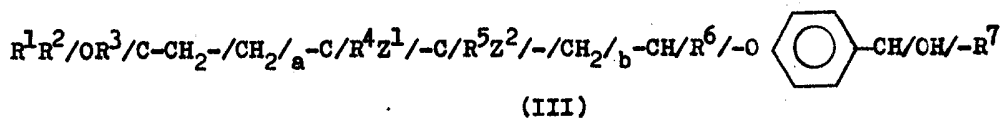
celé číslo o hodnotě v rozmezí 1 až 15, symbol  $Z^9$  značí rovný nebo rozvětvený alkyl  
s maximálně 6 atomy uhlíku, symbol  $Z^{10}$  značí vodík nebo chlor nebo brom nebo skupinu  
-  $\text{NO}_2$  nebo skupinu  $-\text{COOZ}^7$ , symboly  $Z^{11}$ ,  $Z^{12}$  značí vodík nebo spolu tvoří dvojnou vaz-  
bu, symbol h značí 0 nebo 1, symbol  $Z^7$  značí vodík nebo rovný nebo rozvětvený alkyl  
s maximálně 4 atomy uhlíku.

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



(II)

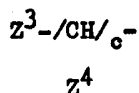
ve kterém  $R^1$  až  $R^7$ ,  $Z^1$ ,  $Z^2$ , a, b, mají výše uvedený význam s hydridem lithno-hlinitým  
v bezvodém prostředí organických rozpouštědel netečných k reakčním složkám, například  
v bezvodém diethyletheru, za vzniku alkoholu obecného vzorce III:



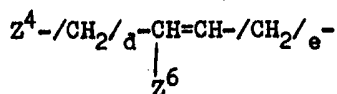
kde symboly  $R^1$  až  $R^7$ ,  $Z^1$ ,  $Z^2$ ,  $a$ ,  $b$  mají význam výše uvedený, jenž reaguje dále se sloučeninami obecného vzorce IV:



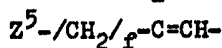
kde  $Y$  představuje hydroxylovou skupinu nebo chlor nebo skupinu  $-OCOR^8$  a  $R^8$  značí:



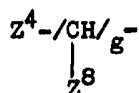
nebo

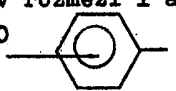


nebo

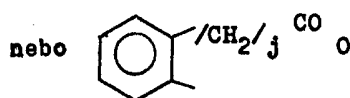
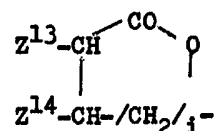


nebo



přičemž symbol  $c$  je celé číslo o hodnotě v rozmezí 1 až 20; symboly  $Z^3$ ,  $Z^4$  značí vodík nebo rovný nebo rozvětvený alkyl s maximálně 5 atomy uhlíku, symboly  $d$ ,  $e$  značí celé číslo v rozmezí 0 až 10, symbol  $Z^5$  značí vodík nebo skupinu  $-COOZ^7$ , kde  $Z^7$  značí vodík nebo rovný nebo rozvětvený alkyl s celkovým počtem maximálně 4 atomy uhlíku, symbol  $Z^6$  značí vodík nebo methylskupinu, symbol  $f$  značí celé číslo v rozmezí 0 až 2, symbol  $g$  značí celé číslo o hodnotě v rozmezí 1 až 15; symbol  $Z^8$  značí chlor nebo brom nebo skupinu  $-COZ^9$  nebo skupinu  $Z^{10}$   nebo skupinu   $/CH-CH/h-$   $Z^{11} Z^{12}$  nebo skupinu  $-COOZ^7$ , kde  $Z^9$  značí rovný nebo

rozvětvený alkyl s maximálně 6 atomy uhlíku, symbol  $Z^{10}$  značí vodík nebo chlor nebo brom nebo skupinu  $-NO_2$  nebo skupinu  $-COOZ^7$ , symboly  $Z^{11}$ ,  $Z^{12}$  značí vodík nebo spolu tvoří dvojnou vazbu, symbol  $h$  značí 0 nebo 1 a symbol  $Z^7$  značí vodík nebo rovný nebo rozvětvený alkyl s maximálně 4 atomy uhlíku nebo symboly  $Y$  a  $R^8$  spolu tvoří skupinu



kde symboly  $Z^{13}$ ,  $Z^{14}$  značí vodík nebo spolu tvoří dvojnou vazbu, symboly  $i$ ,  $j$  značí 0 nebo 1.