



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

209622

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
A 01 N 43/02

/22/ Přihlášeno 24 04 80
/21/ /PV 2867-80/

(40) Zveřejněno 27 02 81

(45) Vydáno 15 02 83

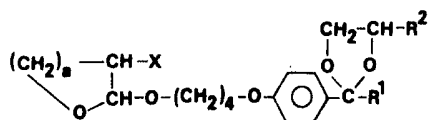
(75)

Autor vynálezu

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

(54) Insekticidní prostředek s účinkem juvenilního hormonu a způsob přípravy jeho účinné látky

Vynález se týká insekticidního prostředku s účinkem juvenilního hormonu, způsobu jeho přípravy a použití. Jedná se o juvenoidní a juvenoidogenní látky s cyklickou acetalovou vazbou v molekule obecného vzorce



kde symbol a značí 2 nebo 3,

X je vodík nebo chlor,

R^1 methyl či ethylskupina a

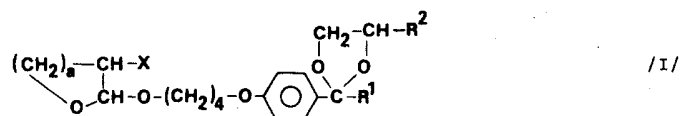
R^2 je vodík, methyl nebo ethylskupina, chlormethyl nebo hydroxymethyl nebo methoxymethylskupina.

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

Kromě klasických terpenoidních juvenoidních a juvenogenních potenciálních pesticidních látek probíhá současně extenzivní výzkum možnosti uplatnění látek neterpenoidního charakteru, a to převážně v oblasti alifaticko-aromatických sloučenin /K. Sláma, M. Romaňuk, F. Šorm "Insect Hormones and Bioanalogues", Vídeň, 1974/.

Látky popsané v přihlášce vynálezu jsou příkladem juvenoidních a juvenogenních látek s cyklickou acetalovou vazbou v molekule.

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



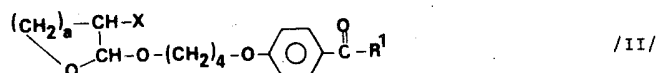
kde symbol a značí 2 nebo 3,

symbol X značí vodík nebo chlor,

symbol R¹ představuje methyl- nebo ethylskupinu,

symbol R² představuje vodík nebo methyl- nebo ethylskupinu nebo chlormethyl- nebo hydroxymethyl- nebo methoxymethylskupinu.

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



kde symboly a, X, R¹ mají význam uvedený výše se sloučeninami obecného vzorce III



kde symbol R² značí totéž co ve vzorci I, za přítomnosti katalyzátoru s výhodou p-toluensulfonové kyseliny při teplotě bodu varu s výhodou v benzenu, toluenu za současného odstraňování reakční vody azeotropní destilací s uvedenými rozpouštědly na požadovaný produkt obecného vzorce I.

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

P ř í k l a d 1

Směs 718 mg [4-/3-chlor-2-tetrahydrofuryloxy/butyl]-[4-propionylfenyl]étheru, 160 mg destilovaného ethylenglykolu a 1 mg kyseliny p-toluensulfonové byla zahřívána po dobu 1 hodiny pod zpětným chladičem k varu, za použití nástavce pro azeotropní destilaci a bezvodého benzenu jako rozpouštědla. Po odstranění benzenu destilací za sníženého tlaku byl zbytek vytřepán mezi 10% vodný roztok NaHCO₃ a diethylether. Chromatografií odparku promyté a vysušené etherické vrstvy na sloupci silikagelu s 8 hmot. % vody /60-120 μm, eluční činidlo: petrol-ether obsahující až 35 obj. % diethyletheru/ bylo získáno 500 mg /61 %/ ethylenacetalu 4-[4-/3-chlor-2-tetrahydrofuryloxy/butyloxy]propiofenonu. Elementární analýza pro C¹⁹H²⁷ClO⁵

/370,86/: vypočteno 61,53 % C, 7,33 % H; nalezeno 61,22 % C, 7,17 % H. IČ spektrum /4 %, CCl_4 1 612, 1 586, 1 513 cm^{-1} / ν aromatika/. MS spektrum /70 eV/: 370/2/ $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{ClO}_5$ /, 341/3/ $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{ClO}_5$ /, 265/ $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_4$ /, 249/ $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_3$ /, 165/ $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3$ /, 121/ $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ /, 105/7/ $\text{C}_4\text{H}_6\text{ClO}$ /.

P ř í k l a d 2

Způsobem popsaným v příkladě 1 byly připraveny:

1,2-propylenacetal 4-[4-/3-chlor-2-tetrahydrofuryloxy/butyloxy]propiofenonu: elementární analýza pro $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{ClO}_5$ /384,89/: vypočteno 62,40 % C, 7,59 % H; nalezeno 62,32 % C, 7,38 % H. MS spektrum /70 eV/: 384/6/ $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{ClO}_5$ /, 355/7/ $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{ClO}_5$ /, 279/ $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_4$ /, 263/ $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_3$ /, 179/ $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3$ /, 121/ $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ /, 105/7/ $\text{C}_4\text{H}_6\text{ClO}$ /.

3-Chlor-1,2-propylenacetal 4-[4-/3-chlor-2-tetrahydrofuryloxy/butyloxy]propiofenonu: elementární analýza pro $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{O}_5$ /419, 34/: 57,28 % C, 6,73 % H; nalezeno 57,20 % C, 6,87 % H. IČ spektrum /5 %, CCl_4 /: 1 612, 1 585, 1 514 / ν aromatika/, 1 175, 1 106, 1 083, 1 052, 1 040 cm^{-1} / ν C-O/. MS spektrum /70 eV/: 418/20/ $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{O}_5$ /, 389/91/ $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{O}_5$ /, 341/3/ $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{ClO}_5$ /, 313/5/ $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{ClO}_4$ /, 297/9/ $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{ClO}_3$ /, 213/5/ $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClO}_3$ /, 148/50/ $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClO}_2$ /, 121/3/ $\text{C}_4\text{H}_6\text{ClO}_2$ /, 105/7/ $\text{C}_4\text{H}_6\text{ClO}$ /.

3-Hydroxy-1,2-propylenacetal 4-[4-/3-chlor-2-tetrahydrofuryloxy/butyloxy]propiofenonu: elementární analýza pro $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{ClO}_6$ /401, 90/: vypočteno 59,75 % C, 7,5 % H; nalezeno 59,48 % C, 7,22 % H. IČ spektrum /5 %, ClO_4 /: 3 605 cm^{-1} / ν OH/.

3-Methoxy-1,2-propylenacetal 4-[4-/3-chlor-2-tetrahydrofuryloxy/butyloxy]propiofenonu: elementární analýza pro $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{ClO}_6$ /415, 92/: vypočteno 60,63 % C, 7,75 % H; nalezeno 60,81 % C, 7,80 % H; $n_D^{21,5} = 1,5090$.

Ethylenacetal 4-[4-/2-tetrahydropyranyloxy/butyloxy]propiofenonu: elementární analýza pro $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_5$ /350, 44/: vypočteno 68,54 % C, 8,63 % H; nalezeno 68,70 % C, 8,52 % H; $n_D^{22} = 1,5020$.

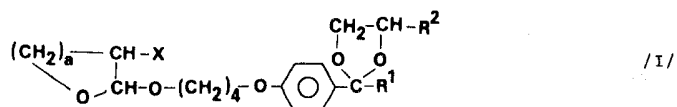
Biologická účinnost sloučenin podle vynálezu byla testována na základě aktivity hmyzího juvenilního hormonu. Látky byly aplikovány topicky v 1 mikrolitru acetonu v ředění 1:10, 1:100 atd. na čerstvě svlečené larvy posledního instaru ploštic /čeleď Pyrrhocoridae/. Aktivita zkoušených látek byla vyhodnocována na základě inhibice metamorfózy a vyjadřována ve standardních jednotkách ID_{50} , což značí množství látky v mikrogramech hmyzího jedince, které vyvolává za výše uvedených experimentálních podmínek vznik intermediárních forem mezi larvou a dospělcem. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

T a b u l k a 1

Látka	<i>Dysdercus cingulatus</i>
Srovnávací látka:	
methylester kyseliny cis-10,11-epoxy-3,7,11,1-trimethyl-trans,trans-2,6-tridekadienové	0,4
Ethylenacetal 4-[4-/3-chlor-2-tetrahydrofuryloxy/butyloxy]propiofenonu	0,1
3-Chlor-1,2-propylenacetal 4-[4-/3-chlor-2-tetrahydrofuryloxy/butyloxy]propiofenonu	1
3-Hydroxy-1,2-propylenacetal 4-[4-/3-chlor-2-tetrahydrofuryloxy/butyloxy]propiofenonu	0,1
Ethylenacetal 4-[4-/2-tetrahydropyranyloxy/butyloxy]propiofenonu	0,1

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

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



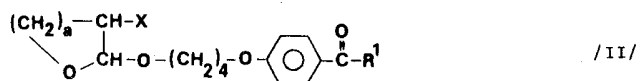
kde symbol a značí 2 nebo 3,

symbol X značí vodík nebo chlor,

symbol R^1 představuje methyl- nebo ethylskupinu,

symbol R² představuje vodík nebo methyl- nebo ethylskupinu nebo chlormethyl- nebo hydroxymethyl- nebo methoxymethylskupinu.

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



kde symboly a, X, R¹ značí totéž co ve vzorci I, se sloučeninami obecného vzorce III



kde symbol R^2 značí totéž co ve vzorci I za přítomnosti katalyzátoru, s výhodou p-toluensulfonové kyseliny při teplotě bodu varu, s výhodou v benzenu, toluenu za současného odstraňování reakční vody azeotropní destilací s uvedenými rozpouštědly na požadovaný produkt obecného vzorce I.