

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

268 082

(21) PV 0032-87.4
(22) Přihlášeno

04 01 87

(40) Zveřejněno
(45) Vydáno

14 08 89

31 07 90

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 69/743

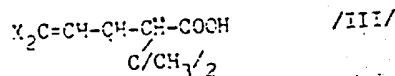
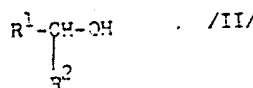
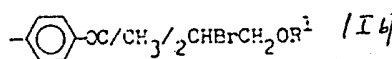
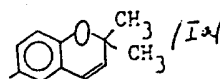
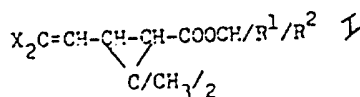
(75)
Autor vynálezu

KAHOVCOVÁ JITKA ing.CSc., PRAHA,
NĚMEC VÁCLAV RNDr.CSc., ČESKÉ BUDĚJOVICE,
KŘEČEK JAN RNDr.CSc., ROMAŇUK MIROSLAV ing.DrSc.,
MELICHAR OTAKAR RNDr.CSc., PRAHA

(54)

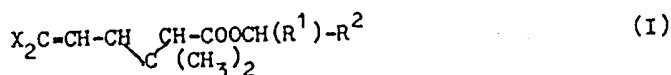
Biologicky účinné estery s pyrethroidní
složkou v molekule a způsob jejich přípravy

(57) Předmětem řešení jsou nové biologicky účinné estery s pyrethroidní složkou v molekule obecného vzorce I, kde symbol R^1 značí alkylskupinu s rovným či rozvětveným řetězcem s maximálně 4 atomy uhlíku, R^2 značí skupinu Ia nebo skupinu Ib a X značí halogen (chlor, brom). Jejich pesticidní účinky byly vyzkoušeny například na hmyzu a roztočích. Způsob přípravy látek obecného vzorce I, spočívá v reakci hydroxysloučeniny obecného vzorce II, kde symbol R^1 , R^2 má výše uvedený význam za přítomnosti 4-dimethylaminopyridinu a dicyklohexylkargodiimidu při teplotě 10 až 20 °C nebo s chloridem či anhydridem organické kyseliny za přítomnosti bezvodného pyridinu při 20 až 60 °C.



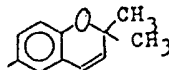
Vynález se týká biologicky účinných esterů s pyrethroidní složkou v molekule a způsobu jejich přípravy.

Podstatou předmětného vynálezu jsou biologicky účinné estery s pyrethroidní složkou v molekule obecného vzorce I

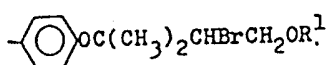


kde symbol R^1 značí alkylskupinu s rovným či rozvětveným řetězcem s maximálně 4 atomy uhlíku

R^2 značí skupinu



nebo skupinu



kde halogen značí symbol X (chlór, brom).

Způsob přípravy biologicky účinných esterů s pyrethroidní složkou v molekule obecného vzorce I se vyznačuje tím, že se nechá reagovat hydroxysloučenina obecného vzorce II



kde symbol R^1 , R^2 má výše uvedený význam s organickou kyselinou obecného vzorce III



kde symbol X má výše uvedený význam

za přítomnosti 4-dimethylaminopyridinu a dicyklohexylkarbodiimidu při teplotě 10 až 20 °C nebo s chloridem či anhydridem organické kyseliny za přítomnosti bezvodého pyridinu při 20 až 60 °C.

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

Příklad

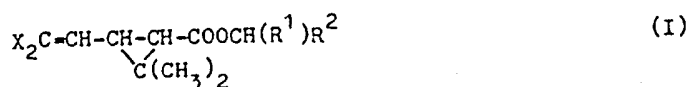
0,12 g (0,55 mmol) 1-(2,2-dimethyl-6-chromenyl)-1-propanolu, 0,1 g (0,5 mmol) 3-(2,2-dichlorethenyl)-2,2-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny, 0,1 g (0,5 mmol) dicyklohexylkarbodiimidu a 0,005 g (0,05 mmol) N,N-dimethylaminopyridinu bylo mícháno v 5 ml bezvodého diethyleteru při 15 až 20 °C po dobu 2 hodin. Vše bylo ponecháno při téže teplotě stát přes noc. Poté byla reakční směs zředěna diethyleterem, filtrována a filtrát byl postupně promyt 5 %-ním vodným roztokem kyseliny chlorovodíkové; nasyceným roztokem chloridu sodného ve vodě. Éterická vrstva byla vysušena nad bezvodým síranem-hořečnatým a za sníženého tlaku odpařena. Odparek byl pak dělen sloupcovou chromatografií na silikagelu s 8 hmot. % vody (eluční činidlo: petroleter obsahující až 20 obj. % diethyleteru). Bylo získáno 0,13 g (65 %) 1-(2,2-dimethyl-6-chromenyl) propylesteru 3-(2,2-dichlorethenyl)-2,2-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny. IČ analýza (CCl_4 , 5 %): 1726, 1712 (CO ester.), 1616, 1493 (arom.), 1650, 1641 ($\text{C}=\text{C}$), 1614 ($\text{C}=\text{C konj.}$), 1390, 1378 (CH_3) cm^{-1} . MS analýza: 408/10/12 (M^+), ($\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{O}_3$), 393/5/7 ($\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{O}_3$), 201 ($\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}$), 185 ($\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}$), 144 ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$). Stejným způsobem byl připraven 1-[4-(2-brom-1,1-dimethyl-3-ethoxypropoxy/fenyl)] propylester 3-(2,2-dichlorethenyl)-2,2-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny. IČ analýza (CCl_4 , 5 %): 1727, 1710 (CO ester.), MS analýza: 327/9 ($\text{M}^+-\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}_2$).

Biologické účinky byly zkoušeny na roztoči *Tetranychus urticae*, kde bylo zjištěno ovlivnění jeho oogeneze a líhivosti. Tak například pro 1-(2,2-dimethyl-6-chromenyl) propylester 3-(2,2-dichlorethenyl)-2,2-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny při kon-

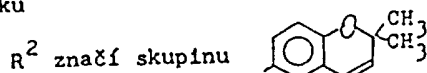
centraci 10^{-3} obj.% v acetonu a kontaktní aplikaci 5 ul na listy fazole nakladly 12 svilušek během 96 hodin 4 vyjídka. Po 7 dnech byly 3 z nich mrtvé. Pro 1- [4(2-brom-1,1-dimethyl-3-ethoxypropoxy/fenyl) propylester 3-(2,2-dichlorethenyl)-2,2-dimethyl-cyklopropankarboxylové kyseliny při koncentraci 10^{-2} obj.% 13 svilušek nenakladlo žádné vajíčko. Pro srovnání nakladlo 12 svilušek za stejnou dobu na listy ošetřené pouze acetonem 26 vajíček, ze kterých se po 7 dnech lóhly nymfy.

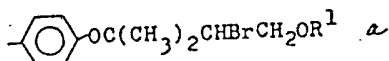
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Biologicky účinné estery s pyrethroidní složkou v molekule obecného vzorce I



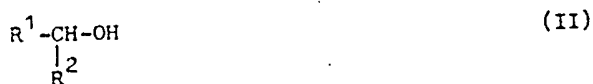
kde symbol R^1 značí alkylskupinu s rovným či rozvětveným řetězcem s maximálně 4 atomy uhlíku



nebo skupinu 

X značí halogen.

2. Způsob přípravy biologicky účinných esterů s pyrethroidní složkou v molekule obecného vzorce I podle bodu 1 vyznačený tím, že se nechá reagovat hydroxysloučenina obecného vzorce II



kde symbol R^1 , R^2 má výše uvedený význam s organickou kyselinou obecného vzorce III



kde symbol X má výše uvedený význam za přítomnosti 4-dimethylaminopyridinu a dicyklohexylkarbodiimidu při teplotě 10 až 20 °C nebo s chloridem či anhydridem organické kyseliny za přítomnosti bezvodého pyridinu při 20 až 60 °C.