ČESKÁ A SLOVENSKÁ FEDERATIVNÍ REPUBLIKA
(19)

FEDERÁLNÍ ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU
K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

270 350
(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.[4]
C 07 C 69/743

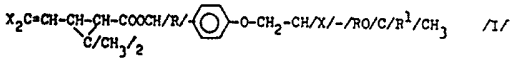
(21) PV 4200-88.S
(22) Přihlášeno 16 06 88

(40) Zveřejněno 14 11 89
(45) Vydáno 19 03 91

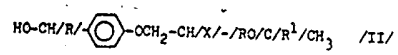
(75) Autor vynálezu KAHOVCOVÁ JITKA ing. CSc., PRAHA

(54) 1-[4-/3-Alkoxy-3-alkyl-2-halogenbutoxy/fenyl]alkylester 3-/2,2-dihalogenethenyl/--2,2-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny jako biologicky účinná látka a způsob jeho přípravy

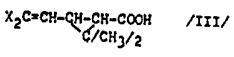
(57) Předmětem řešení je nová biologicky účinná látka obecného vzorce I, kde symbol R značí alkylskupinu s rovným či rozvětveným řetězcem s maximálně 4 atomy uhlíku, symbol X značí halogen /chlor, brom/, symbol R^1 značí methyl- nebo ethylskupinu. Její pesticidní účinky byly vyzkoušeny například na hmyzu a roztočích. Další částí řešení je způsob přípravy látky obecného vzorce I, spočívající v reakci hydroxyseloučeniny obecného vzorce II kde symbol R, R^1, X mají výše uvedený význam s organickou kyselinou obecného vzorce III, kde symbol X má výše uvedený význam za přítomnosti katalytického množství 4-dimethylaminopyridinu a ekvimolárního množství dicyklohexylkarbodiimidu při teplotě 10 až 20 °C nebo s chloridem či anhydridem organické kyseliny za přítomnosti ekvimolárního množství bezvodého pyridinu při 20 až 60 °C.



/I/



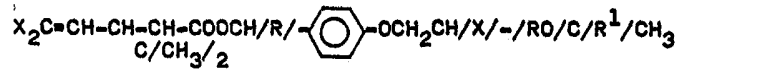
/II/



/III/

Vynález se týká 1-[4-/3-alkoxy-3-alkyl-2-halogenbutoxy/fenyl]-alkylesteru 3-2,2-dihalogenenthenyl/-2,2-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny jako biologicky účinné látky a způsobu jeho přípravy.

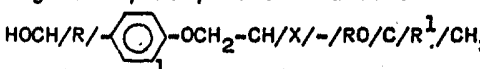
Podstatou předmětného vynálezu je 1-[4-/3-alkoxy-3-alkyl-2-halogenbutoxy/fenyl] alkylester 3-/2,2-dihalogenethenyl/-2,2-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny obecného vzorce I



(I),

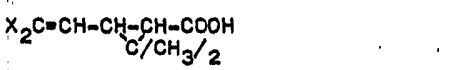
kde R značí alkylskupinu s rovným či rozvětveným řetězcem s maximálně 4 atomy uhlíku, X značí halogen (chlor, brom), R^1 značí methyl- nebo ethylskupinu.

Způsob přípravy 1-[4-/3-alkoxy-3-alkyl-2-halogenbutoxy/fenyl]-alkylesteru 3-/2,2-dihalogenethyl/-2,2-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny se vyznačuje tím, že se nechá reagovat hydroxysloučenina obecného vzorce II



(II),

kde symboly R, R^1 a X mají výše uvedený význam, s organickou kyselinou obecného vzorce III



(III),

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

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

Příklad

0,2 g (1 mmol) 3-(2,2-dichlorethenyl)-2,2-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny, 0,36 g (1,1 mmol) 1-[4-(3-methoxy-3-methyl-2-brombutoxy)fenyl]-1-propanolu, 0,2 g (1 mmol) dicyklohexylkarbodiimidu a 0,01 g (0,1 mmol) N,N-diethylaminopyridinu bylo rozpuštěno a míchán v 10 ml bezvodého diethyléteru při 15 až 20 °C po dobu 2 hodin. Po zředění reakční směsi diethyléterem a filtraci bylo éterická vrstva postupně promyta 5%-ním vodným roztokem kyseliny chlorovodíkové a vodou, vysušena a odpařena. Odparek poskytl po dělení na sloupci silikagelu (eluční činidlo petroléter obsahující až 20 % obj. diethyléteru) 0,31 g (68 %) 1-[4-(3-methoxy-3-methyl-2-brombutoxy)fenyl]propylesteru.

IČ analýza (CCl_4,5 %): 1727, 1719(νC=O ester.); 1614(ν C=C konj.), 1516, 1588, 1614 (ν arom.), 1391, 1379, 1371 ($\delta_s CH_3$)cm^{-1}.

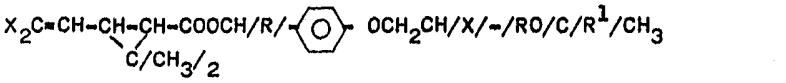
NMR analýza (^{13}C, $CDCl_3$; 200 MHz): 9.72($\underline{C}H_3CH_2$), 15.96($\underline{C}H_3CH_2O$), 15.08 a 28.40($(\underline{C}H_3)_2$ C◁), 22.47, 24.62($(\underline{C}H_3)_2C$), 27.22(▷$\underline{C}(CH_3)_2$), 29.20 ($\underline{C}H_2CH_3$), 31.91, 32.15($\underline{CH}$ - $\underline{CH}$), 57.46($CH_3\underline{C}H_2O$), 59.01($\underline{C}HBr$); 69.85 ($\underline{C}H_2O$); 76.07($\underline{C}(CH_3)_2$), 77.18 ($\underline{C}HO$); 121.23($\underline{C}Cl_2$), 124.98($\underline{C}H$ = CCl_2); 169.96($\underline{C}$ = O), 114.69; 127.97; 133.19, 157.93 (arom.C).

Biologické účinky byly zkoušeny na roztoči Tetranychus urticae, u něhož bylo zjištěno ovlivnění oogenezy a líhnivosti.

Pro 1-[4-(3-methoxy-3-methyl-2-brombutoxy)fenyl]-1-propylester 3-(2,2-dichlorethenyl-2,2-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny (koncentrace 10^{-3} % obj. v acetonu, kontaktní aplikace na fazole): 10 svilušek nakladlo během 96 hodin celkem 3 vajíčka, z nichž po 7 dnech byla 2 mrtvá. Při souběžném pokusu za stejných experimentálních podmínek nakladlo 10 svilušek na listech fazole ošetřených pouze acetonem po 96 hodinách celkem 85 vajíček, které se po 7 dnech masově líhly.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

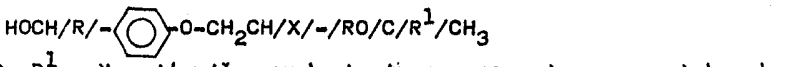
1. 1-[4-/3-Alkoxy-3-alkyl-2-halogenbutoxy/fenyl]alkylester 3-/2,2-dihalogenethenyl/--2,2-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny obecného vzorce I



(I),

kde R značí alkylskupinu s rovným či rozvětveným řetězcem s maximálně 4 atomy uhlíku, X značí halogen /chlor, brom/, R^1 značí methyl- nebo ethylskupinu, jako biologicky účinná látka.

2. Způsob přípravy 1-[4-/3-alkoxy-3-alkyl-2-halogenbutoxy/fenyl]alkylesteru 3-/2,2--dihalogenethenyl/-2,2-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny obecného vzorce I, vyznačený tím, že hydroxysloučenina obecného vzorce II



(II),

kde R, R^1 a X mají výše uvedený význam, reaguje s organickou kyselinou obecného vzorce III

(III),

kde X značí halogen /chlor, brom/ za přítomnosti katalytického množství 4-dimethylaminopyridinu a ekvimolárního množství dicyklohexylkarbodiimidu při teplotě 10 až 20 °C nebo s chloridem či anhydridem organické kyseliny za přítomnosti ekvimolárního množství bezvodého pyridinu při 20 až 60 °C.