



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP A01n 9/24

Zgłoszono: 26.12.69 (P. 137806)

Pierwszeństwo: 14.11.69 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Int. Cl.² A01N 9/24

Zgłoszenie ogłoszono: 31.03.73

Opis patentowy opublikowano: 15.09.1977

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Eli Lilly and Company, Indianapolis (Stany Zje-
dnoczone Ameryki)

Środek owadobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek owadobójczy, zawierający jako czynną substancję nową pochodną benzenu z podstawnikami tlenowymi i długim łańcuchem bocznym, o co najmniej 11 atomach węgla.

Znane są sposoby zwalczania owadów polegające na tym, że owady w stadiach przeobrażeniowych traktuje się hormonem młodzieńczym, w celu zapobieżenia przeobrażaniu się ich w następne stadium rozwojowe, a tym samym niedopuszczenie do osiągnięcia pełnej dojrzałości. Dwa takie znane hormony młodzieńcze są związkami o wzorach 1 i 2. Inne syntetycznie wytwarzane związki o działaniu podobnym do działania hormonów młodzieńczych są opisane w opisie patentowym Unii Południowo Afrykańskiej nr 67/5149. Związki te, podobnie jak hormony naturalne, zawierają szkielet o prostym łańcuchu węglowym, zakończonym grupami estrowymi, wodorotlenowymi, aminowymi lub atomami chlorowca.

Stwierdzono, że pochodne benzenu o ogólnym wzorze 3, w którym R_1 , R_2 i R_3 oznaczają rodniki alkilowe o 1—3 atomach węgla, Z_1 , Z_2 , Z_3 i Z_4 oznaczają atomy wodoru, atomy chlorowca lub Z_1 razem z Z_2 lub Z_3 razem z Z_4 mogą oznaczać również atom tlenu lub wiązanie pomiędzy atomami węgla, a Y oznacza rodnik fenyłowy lub podstawiony rodnik fenyłowy o wzorach 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 lub 14a, w których R' oznacza rodnik metylowy lub etylowy, a R'' oznacza

2

atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1—3 atomach węgla, mają właściwości owadobójcze podobne do właściwości hormonów młodzieńczych. Dzięki tym właściwościom, związki o ogólnym wzorze 3 mogą być stosowane do zwalczania wielu gatunków owadów. Zwalczanie to polega na traktowaniu niedojrzałych postaci owadów związkami o wzorze 3, które po wchłonięciu przez owady lub po zetknięciu się z nimi zapobiegają dojrzewaniu owadów.

Symbole R_1 , R_2 i R_3 we wzorze 3 oznaczają rodniki takie jak rodnik metylowy, etylowy, n-propylowy lub izopropylowy, przy czym w jednej cząsteczce mogą one być jednakowe lub różne. Poszczególne symbole Z_1 , Z_2 , Z_3 i Z_4 oznaczają atomy wodoru lub chlorowca, przy czym Z_1 razem z Z_2 i Z_3 razem z Z_4 mogą oznaczać także atom tlenu, tworząc grupę epoksydową, albo też wiązanie dodatkowe pomiędzy atomami węgla, to znaczy, że w takim przypadku pomiędzy atomami węgla istnieje wiązanie podwójne. Jako atomy chlorowca symbole Z_1 , Z_2 , Z_3 i Z_4 oznaczają atomy chloru, bromu, fluoru lub jodu, przy czym związki, w których symbole te oznaczają atomy chloru, mają szczególnie korzystne właściwości.

Symbol Y jako podstawiony rodnik fenyłowy oznacza korzystnie rodnik podstawiony jedną, dwoma lub trzema grupami metoksyłowymi lub etoksyłowymi lub grupą metylenodwuoksyłową albo etylenodwuoksyłową. Symbol R'' we wzo-

rach 12 i 13 oznacza korzystnie atom wodoru, ale może też oznaczać rodnik metylowy, etylowy lub propylowy. Pierścień fenyłowy może również zawierać inne podstawniki, takie jak atomy chlorowca, grupy nitrowe lub aminowe albo niższe rodniki alkilowe o 1—6 atomach węgla, przy czym obecność takich dodatkowych podstawników może wpływać na właściwości związków o wzorze 3.

Szczególnie cenne właściwości mają te związki o wzorze ogólnym 3, w którym R_1 , R_2 i R_3 oznaczają rodniki metylowe albo etylowe, każdy z symboli Z_1 , Z_2 , Z_3 i Z_4 oznacza atom wodoru lub Z_1 razem z Z_2 i Z_3 , razem z Z_4 oznaczają atom tlenu albo wiązanie pomiędzy atomami węgla, a Y oznacza grupę m-metoksyfenylową, p-metoksyfenylową, 3,4-dwumetoksyfenylową, 3,4-metylenodwuoksyfenylową lub 3,4-etylenodwuoksyfenylową. Szczególnie cenne właściwości owadobójcze mają związki o wzorach 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25 i 26.

Związki o wzorze 3 mogą występować w odmianach izomerycznych, różniących się położeniem podwójnego wiązania. Większość niżej opisanych badań prowadzono ze związkami w postaci mieszanin izomerów otrzymywanych w wyniku syntezy. Związki otrzymane metodą Wittiga, zawierają w przybliżeniu 59% izomeru cis i 41% izomeru trans. Stosunek ten może ulegać zmianie na skutek różnych warunków reakcji, na przykład zależnie od rodzaju zastosowanej zasady lub rozpuszczalnika. Należy rozumieć, że wynalazek obejmuje wszystkie izomery i ich mieszaniny. W niektórych przypadkach otrzymuje się czysty izomer cis lub trans i aczkolwiek na ogół większą aktywność przejawiają izomery cis, to jednak i izomery trans są również aktywne. W związkach nienasyconych izomery trans mają własności lepsze niż izomery cis.

Nie wszystkie związki o wzorze ogólnym 3 są aktywne w stosunku do wszystkich owadów, przy czym niektóre działają tylko na 1 lub 2 gatunki owadów. Aktywność tę łatwo jest ustalić przeprowadzając próbę w sposób opisany w poniższych przykładach IX—XXV. Aktywność ta zależy od podstawników w pierścieniu benzenowym i od rodzaju podstawników R_1 , R_2 , R_3 , Z_1 , Z_2 , Z_3 i Z_4 .

Związki o ogólnym wzorze 3 działają na nie dojrzale postacie owadów wtedy, gdy są przez nie spożywane lub stykają się z nimi, przy czym zetknięcie to może następować ze związkami o wzorze 3 w postaci stałej, ciekłej lub w postaci par. Ogólnie biorąc związki te działają również systemicznie, mianowicie można je stosować na glebę, z której są pobierane przez rośliny za pomocą korzeni i przenoszone do liści, które następnie są pożerane przez owady.

Ilość związków o wzorze 3 stosowanych przy zwalczaniu owadów na polach zależy od rodzaju danego związku, ale przeważnie stosuje się 0,25—10 kg/ha. W przypadku zwalczania więcej niż jednego gatunku owadów korzystnie jest niekiedy stosować mieszaninę 2 lub kilku związków o wzorze 3.

Przy stosowaniu w praktyce związki o wzorze 3 miesza się z nośnikami i dodatkami w sposób znany. Środki według wynalazku mogą mieć postać cieczy do opryskiwania, pyłów do opylania, granulek, proszków dających się zwilżać lub preparatów ciekłych do zraszania gleby. Do wytwarzania takich środków stosuje się znane nośniki, takie jak krzemionka, ziemia foleńska, wapień, talk, atapulgite, kaolin, węglany nieorganiczne i inne znane materiały. Środki według wynalazku mogą być stosowane w postaci koncentratów dających się zwilżać i mogą zawierać substancje dyspergujące i emulgujące. Ciekłe koncentraty można wytwarzać przy zastosowaniu znanych nośników ciekłych, takich jak ksylen, nafta, węglowodory naftenowe i inne rozpuszczalniki organiczne. Ogólnie biorąc preparaty te zawierają 2—50% wagowych związków o wzorze 3.

Środki w postaci koncentratów do rozcieńczania wodą zawierają około 1—15% substancji zwilżającej lub emulgującej. Stosuje się w tym celu znane substancje powierzchniowo czynne, takie jak polietereoalkohole alkilowe i alkiloarylowe, siarczanowane wyższe alkohole i polietereoalkonole, sulfonian i siarczany alkilowe i alkiloarylowe, amidy kwasów tłuszczowych, alkohole poliwinylowe i tlenki polietylenu. Środki według wynalazku mogą zawierać również inne składniki, na przykład nawozy, związki chwastobójcze, grzybobójcze, nicieniobójcze, a zwłaszcza owadobójcze.

Związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku wytwarza się na drodze pięciostopniowej syntezy, stosując jako produkt wyjściowy kwas cynamonowy, ewentualnie zawierający w pierścieniu benzenowym takie podstawniki, które mają znajdować się w końcowym produkcie. Podstawniki te można wprowadzać również w stadiach pośrednich procesu.

W pierwszym stadium procesu uwodornia się podwójne wiązanie w bocznym łańcuchu kwasu cynamonowego. Uwodornianie to prowadzi się w obecności katalizatora uwodorniania, na przykład palladu na węglu, w temperaturze 0—100°C, korzystnie w temperaturze 20—40°C, pod ciśnieniem do 7 atm, korzystnie pod ciśnieniem 2—3,5 atm. Ciśnienie to jest ciśnieniem panującym w reaktorze na początku procesu i maleje ono w miarę zużywania wodoru, o ile do reaktora nie doprowadza się dodatkowo wodoru. Dodatkowe doprowadzanie wodoru nie ma jednak zasadniczego znaczenia dla przebiegu procesu.

W drugim stadium procesu grupę karboksylową w kwasie fenylopropionowym, otrzymanym w wyniku uwodornienia kwasu cynamonowego, redukuje się do grupy hydroksymetylowej, stosując jako czynnik redukujący wodorek litowoglinowy w obojętnym rozpuszczalniku, takim jak eter dwuetylowy. Reakcję tę prowadzi się dodając stały kwas do roztworu wodoru litowoglinowego w rozpuszczalniku, lecz korzystniej jest dodawać w sposób ciągły roztwór kwasu w rozpuszczalniku. Temperaturę reakcji korzystnie jest utrzymywać poniżej 50°C, zwłaszcza poniżej około 35°C. Jeżeli jako rozpuszczalnik stosuje się eter, wówczas

czas reakcja przebiega korzystnie w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną.

Fenylpropanol otrzymany w poprzedniej fazie procesu traktuje się trójhalegenkiem fosforu, zastępując grupę wodorotlenową chlorowcem. Reakcja ta przebiega łatwo po dodaniu halogenku fosforu do roztworu alkoholu w obojętnym rozpuszczalniku, takim jak czterochlorek węgla. Jest to reakcja egzotermiczna, przy czym wzrost temperatury podczas dodawania reagentów nie wpływa ujemnie na przebieg reakcji. Po zakończeniu dodawania trójhalegenku fosforu ogrzewa się mieszaninę w temperaturze 50–100°C w ciągu 5–30 minut w celu doprowadzenia reakcji do końca. Jako trójhalegenek fosforu korzystnie stosuje się trójbromek fosforu.

Halogenek otrzymany w wyniku trzeciej fazy procesu poddaje się następnie reakcji z trójfenylofosfiną, otrzymując halogenek fosfoniowy. Reakcję tę prowadzi się korzystnie w obojętnym rozpuszczalniku, takim jak benzen, toluen lub ksylen. Temperatura reakcji zależy od rodzaju podstawników w pierścieniu benzenowym znajdującym się w halogenku. Niektóre z tych związków nie są trwałe w temperaturze powyżej 80°C, toteż wówczas stosuje się temperaturę niższą od 80°C. W innych przypadkach reakcję prowadzi się w temperaturze powyżej 80°C, dzięki czemu zwiększa się prędkość reakcji. W wyniku tej reakcji otrzymuje się halogenki fosfoniowe o ogólnym wzorze 27, w którym Y ma wyżej podane znaczenie, a X oznacza chlorowec, taki jak chlor lub brom. Szczególnie cenne są te bromki fosfoniowe o wzorze 27, w którym Y oznacza grupę m-metoksyfenylową, p-metoksyfenylową, 3,4-metylenodwuoksyfenylową lub 3,4-etylenodwuoksyfenylową.

W ostatnim stadium procesu halogenek fosfoniowy poddaje się reakcji z ketonem w obecności zasady, to jest tak zwanej reakcji Wittiga. Reakcję tę prowadzi się korzystnie w środowisku rozpuszczalnika, w atmosferze azotu, w temperaturze 0–50°C, zwłaszcza 10–30°C. Jako zasadę stosuje się wodorek sodowy, amidek sodowy i butylek litu w rozpuszczalniku takim jak sulfotlenek dwumetylu lub benzen. Dobre wyniki otrzymuje się stosując butylek litu w sulfotlenku dwumetylu. Jako keton stosuje się związek o wzorze ogólnym 28, w którym R₁, R₂ i R₃ mają wyżej podane znaczenie. Ketony takie wytwarza się znanymi sposobami, na przykład sposobem podanym w opisie patentowym Unii Południowo Afrykańskiej nr 67/5149.

Poniższe przykłady ilustrują sposób wytwarzania substancji aktywnej do środka owadobójczego według wynalazku.

Przykład I. A. Do roztworu 50 g kwasu 3,4-metylenodwuoksycynamonowego w 200 ml 2 n roztworu węglanu potasowego w aparacie do wytrząsania systemu Parr'a dodaje się 0,5 g 5% palladu na węglu i wprowadza wodór, aż do uzyskania ciśnienia 2,1 atm. Reakcję prowadzi się w ciągu około 4 godzin, do momentu pochłonięcia 0,26 mola wodoru, po czym odsąca się katalizator i zakwasza przesącz, otrzymując kwas

3,4-metylenodwuoksyfenylopropionowy z wydajnością wynoszącą 95% wydajności teoretycznej.

B. Do zawiesiny 13,2 g wodoru litowoglinowego w 500 ml bezwodnego eteru dodaje się 45 g kwasu 3-/3,4-metylenodwuoksyfenylo/-propionowego, otrzymanego w sposób opisany w ustępie A. Kwas ten dodaje się małymi porcjami w temperaturze pokojowej, dokładnie mieszając. Po zakończeniu dodawania mieszaninę utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu około 12 godzin, a następnie chłodzi do temperatury 0–10°C i dodaje kolejno 13,2 ml wody, 13,2 ml 15% roztworu wodorotlenku sodowego i 39,6 ml wody, po czym miesza się w ciągu 1 godziny w temperaturze pokojowej, odsącza nierozpuszczone sole i przesącz suszy nad siarczanem magnezowym. Po odparowaniu eteru otrzymuje się 41,5 g surowego alkoholu 3-/3,4-metylenodwuoksyfenylo/-propylowego, który stosuje się do dalszej reakcji bez oczyszczania. Redukcja grupy karboksylowej następuje szybciej, jeżeli kwas dodaje się w postaci roztworu.

C. Do roztworu 41,2 g alkoholu 3-/3,4-metylenodwuoksyfenylo/-propylowego w 66 ml czterochloru węgla wkrapla się mieszaninę w ciągu 20 minut 34 g trójbromku fosforu. Mieszaninę reakcyjną, której temperatura wzrasta podczas wkraplania do 45°C, ogrzewa się w ciągu 10 minut w temperaturze 70°C i wlewa do 200 ml rozdrobnionego lodu. Otrzymaną mieszaninę rozdziela się i fazę wodną ekstrahuje się 400 ml czterochloru węgla. Wyciąg łączy się z oddzieloną poprzednio fazą organiczną, przemywa nasyconym roztworem wodorowęglanu sodowego, a następnie nasyconym roztworem chlorku sodowego i suszy nad siarczanem magnezowym w ciągu 1 godziny, po czym odsącza się, odparowuje czterochlorek węgla pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość przedestylowuje pod ciśnieniem 0,5 mm Hg w temperaturze 116–119°C, otrzymując 32 g bromku 3-/3,4-metylenodwuoksyfenylo/-propylowego.

D. Roztwór 40 g bromku 3-/p-metaksyfenylo/-propylowego i 49,3 g trójfenylofosfiny w 500 ml benzenu utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 96 godzin, po czym odsącza się wydzielony osad w ilości 40 g. Z przesączu oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem benzen i do pozostałości dodaje się 250 ml o-ksylenu. Otrzymany roztwór utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 3 dni. Otrzymany w wyniku tej reakcji stały produkt przekształtówuje się z mieszaniną benzenu z heksanem, otrzymując dodatkowo 35 g bromku 3-/p-metaksyfenylo/-propylotrójfenylofosfoniowego. Otrzymany produkt topnieje w temperaturze 158–161°C. Analiza elementarna dla wzoru C₂₈H₂₈BrOP obliczono: 68,25% C, 5,72% H, i 15,62% Br, znaleziono: 67,96% C, 5,76% H i 15,45% Br.

W analogiczny sposób otrzymuje się bromek 3-/m-metoksyfenylo/-propylotrójfenylofosfoniowy o temperaturze 126–129°C i bromek 3-/3,4-metylenodwuoksyfenylo/-propylotrójfenylofosfoniowy o temperaturze topnienia 188–190°C.

E. Roztwór 0,071 mola butylolitu w 32,2 ml heksanu dodaje się do 50 ml bezwodnego sulfotlenku

dwumetylu i do otrzymanego roztworu dodaje się porcjami w ciągu 10 minut 35,0 g bromku 3-/p-metoksyfenylo/-propylotrójenylofosfoniowego. Otrzymany roztwór o zabarwieniu ciemnoczerwonym miesza w ciągu 2 godzin w temperaturze pokojowej w atmosferze azotu i dodaje roztwór 9,0 g 6-metylo-5-heptenonu-2 w 10 ml sulfotlenku dwumetylu. Po wymieszaniu w temperaturze pokojowej w ciągu 16 godzin mieszaninę rozcieńcza się 350 ml wody i ekstrahuje się dwukrotnie eterem. Wyciągi eterowe łączy się, płucze wodą, suszy nad siarczanem magnezowym, odparowuje eter pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość chromatografuje na kolumnie zawierającej 1 kg żelu krzemionkowego, stosując jako rozpuszczalnik benzen. Zbiera się frakcje po 20 ml objętości, przy czym żądany produkt o wzorze 20 występuje we frakcjach 73—150. Budowę tego związku potwierdza widmo magnetycznego rezonansu jądrowego. Wzorowi $C_{18}H_{26}O$ odpowiada skład: 83,66% C i 10,14% H, podczas gdy analiza produktu wykazuje skład: 83,90% C i 10,45% H.

W sposób analogiczny do opisanego w ustępie E, stosując zamiast związku p-metoksyfenyloвого związek m-metoksyfenyloвого, po oddestylowaniu produktu w temperaturze 105°C pod ciśnieniem 0,04 mm Hg, otrzymuje się związek o wzorze 19. Budowę tego związku potwierdza widmo magnetycznego rezonansu jądrowego. Wzorowi $C_{18}H_{26}O$ odpowiada skład: 83,66% C i 10,14% H, zaś analiza produktu wykazuje skład: 83,94% C i 10,11% H.

W analogiczny sposób, stosując zamiast związku p-metoksyfenyloвого związek 3,4-dwumetoksyfenyloвого, otrzymuje się związek o wzorze 21, destylujący w temperaturze 120°C pod ciśnieniem 0,04 mm Hg. Wzorowi $C_{18}H_{26}O_2$ odpowiada skład: 79,12% i 9,75% H, zaś produkt zawiera 79,34% C i 9,54% H.

Postępując w sposób analogiczny do opisanego w ustępie E, lecz stosując zamiast związku p-metoksyfenyloвого związek 3,4-metylenodwuoksyfenyloвого, otrzymuje się związek o wzorze 15. Produkt ten wyodrębnia się metodą chromatograficzną na żelu krzemionkowym i destyluje w temperaturze 100—125°C pod ciśnieniem 0,06—0,08 mm Hg. Wzorowi $C_{18}H_{24}O_2$ odpowiada skład: 79,37% C i 8,88% H, natomiast analiza produktu wykazuje 79,14% C i 8,62% H.

W analogiczny sposób, stosując 3-metylo-3-monenon-7, otrzymuje się związek o wzorze 16, wrzący w temperaturze 150°C pod ciśnieniem 0,06 mm Hg. Wzorowi $C_{20}H_{28}O_2$ odpowiada skład: 79,79% C i 9,41% H, natomiast produkt zawiera 79,95% C i 9,39% H.

W podobny sposób, stosując 3-metylo-3-oktenon-7, po przedestylowaniu w temperaturze 150°C pod ciśnieniem 0,15 mm Hg, otrzymuje się związek o wzorze 17, którego budowę potwierdzają wyniki badania widma magnetycznego rezonansu jądrowego.

Przykład II. A. 50 g kwasu 3-/3,4-dwuhydroksyfenylo/-propionowego dodaje się do zimnego roztworu 55 g wodorotlenku potasowego w 200 ml wody i do otrzymanego roztworu dodaje

się 56,4 g 1,2-dwubromoetanu. Mieszaninę tę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia w ciągu 90 minut, a następnie chłodzi, dodaje chloroformu, zakwasza stężonym kwasem solnym i rozdziela warstwy. Roztwór w chloroformie przemywa się wodą i nasyconym roztworem wodnym chlorku sodowego, a następnie suszy nad siarczanem magnezowym. Po przesączeniu oddestylowuje się główną masę chloroformu w temperaturze 40°C pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie resztę chloroformu w temperaturze 50°C. Otrzymuje się 22 g produktu który jak wykazuje widmo magnetycznego rezonansu jądrowego jest czystym kwasem 3-/3,4-etylenodwuoksyfenylo/-propionowym.

B. Kwas trzymany w sposób opisany w ustępie A poddaje się reakcji z wodorkiem litowoglinowym w sposób opisany w przykładzie I, ustęp B. Otrzymuje się 18 g alkoholu 3-/3,4-etylenodwuoksyfenylo/-propylowego.

C. Alkohol otrzymany w sposób podany w ustępie B traktuje się trójbromkiem fosforu, metodą opisaną w przykładzie I, ustęp C. Otrzymuje się 17,1 g produktu, który jak wykazuje widmo magnetycznego rezonansu jądrowego jest bromkiem 3-/3,4-etylenodwuoksyfenylo/-propylowym.

D. Bromek otrzymany w sposób opisany w ustępie C traktuje się trójenylofosfiną, jak podano w przykładzie I, ustęp D, lecz prowadząc reakcję bez rozpuszczalnika, w temperaturze 90°C, pod ciśnieniem 10 mm Hg. Otrzymuje się 22 g bromku 3-/3,4-etylenodwuoksyfenylo/-propylotrójenylofosfoniowego o temperaturze topnienia 195—198°C.

E. Bromek otrzymany w sposób opisany w ustępie D poddaje się procesowi opisanemu w przykładzie I, ustęp E, otrzymując 9-/3,4-etylenodwuoksyfenylo/-2,6-dwumetylo-2,6-nonadien o wzorze 18. Budowę tego związku potwierdza widmo magnetycznego rezonansu jądrowego.

Przykład III. Roztwór 25 g kwasu 3-hydroksycynamonowego, 10 g wodorotlenku sodowego i 32 g bromku etylu w 300 ml etanolu utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 16 godzin, po czym dodaje się wody i zakwasza. Po odsączeniu otrzymuje się 8 g wolnego kwasu, a z przesącza oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem alkohol i pozostałość ekstrahuje dwukrotnie benzenem. Połączone wyciągi benzenowe przemywa się wodnym roztworem chlorku sodowego, suszy nad siarczanem magnezowym i odparowuje benzen, otrzymując 17 g estru etylowego kwasu 3-etokscynamonowego. Postępując dalej w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I, otrzymuje się 9-/3-etoksyfenylo/-2,6-dwumetylo-2,6-nonadien, którego budowę potwierdza widmo magnetycznego rezonansu jądrowego.

Przykład IV. Postępując w sposób opisany w przykładzie I, ustępy B—E z kwasu 3-/3,5-dwumetoksyfenylo/-propionowego otrzymuje się 9-/3,5-dwumetoksyfenylo/-2,6-nonadien o temperaturze wrzenia 120°C pod ciśnieniem 0,06 mm Hg. Budowę tego związku potwierdza analiza widma magnetycznego rezonansu jądrowego.

Należy podkreślić, że stosując wyżej opisane metody można wytwarzać wiele związków o wzorze 3, w zależności od zastosowanego kwasu cynamonowego i ketonu. Podstawniki można wprowadzać do pierścienia benzenowego po uwodornieniu podwójnego wiązania w kwasie cynamonowym, jak również przed uwodornieniem. Przykład pierwszej z tych metod stanowi proces opisany w ustępie A przykładu II.

Związki te można także wytwarzać metodą Grignarda, sprzęgając właściwie podstawiony halogenek benzylu i halogenek alifatyczny, na przykład chlorek geranylu lub bromek oktylu. Ten typ reakcji jest znany, a odpowiednie związki Grignarda można wytwarzać z halogenku benzylu lub z halogenku alifatycznego i sprzęgać je ze sobą. Przykład takiego procesu podano poniżej.

Przykład V. Roztwór 154,3 g geraniolu w 1,25 litra bezwodnego czterowodorofuranu chłodzi się do temperatury 0°C i w tej temperaturze, mieszając, wkrapla roztwór 1 mola butylolitu w 440 ml heksanu. Po zakończeniu wkraplania dodaje się w jednej porcji 84 g stałego chlorku litu, po czym w temperaturze 0°C wkrapla się roztwór 190,5 g chlorku p-toluenosulfonylu w 750 ml bezwodnego czterowodorofuranu. Następnie miesza się w ciągu 1/2 godziny, dodaje 2 litry wody i rozdziela warstwy. Fazę wodną ekstrahuje się za pomocą 1 litra estru, łączy fazy organiczne, przemywa je kolejno nasyconym roztworem wodnym kwaśnego węglanu sodowego, suszy nad siarczanem magnezowym i odparowuje rozpuszczalnik, otrzymując 180 g cieczy o barwie żółtej. Ciecz tę przedestylowuje się, otrzymując 118 g chlorku geranylu o temperaturze wrzenia 73–74°C pod ciśnieniem 3 mm Hg.

Chlorek benzylomagnezowy wytwarza się wkraplając w atmosferze azotu roztwór 31,8 g chlorku benzylu w 200 ml bezwodnego eteru etylowego do 6,1 g magnezu. Mieszaninę tę ogrzewa się następnie pod chłodnicą zwrotną w ciągu 1 godziny i pozostawia na okres około 12 godzin w atmosferze azotu w temperaturze pokojowej. Otrzymany roztwór wkrapla się mieszając w temperaturze pokojowej do roztworu 35 g chlorku geranylu w 50 ml bezwodnego eteru i 100 ml sześciometylofosforoamidu. Po dodaniu około 2/3 chlorku benzylomagnezowego wytrąca się sól. Wówczas dodaje się dalsze 100 ml sześciometylofosforoamidu i mieszaninę lekko ogrzewa. Następnie kontynuuje się dodawanie chlorku benzylomagnezowego, aż do chwili, gdy mieszanina reakcyjna nabierze barwy ciemnobrazowej. Wówczas dodaje się 400 ml wody i 300 ml eteru, a następnie zakwasza rozcieńczonym kwasem solnym, rozdziela fazy i fazę wodną ekstrahuje eterem.

Wyciągi eterowe łączy się, przemywa nasyconym roztworem wodnym wodorowęglanu sodowego i nasyconym roztworem wodnym chlorku sodowego, suszy nad siarczanem magnezowym i odparowuje eter pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując 43 g ruchliwej cieczy o barwie żółtej. Podając tę ciecz chromatografowaniu na żelu krzemionkowym i eluując mieszaniną benzenu z heksanem, a następnie oddestylowując w temperatu-

rze 90°C pod ciśnieniem 0,020 mm Hg, otrzymuje się czysty trans-2,6-dwumetylo-9-fenyl-2,6-nonadien, którego budowę potwierdza widmo magnetycznego rezonansu jądrowego.

5 Te związki o wzorze 3, w których Z oznacza chlorowec, otrzymuje się znanymi sposobami, dodając chlorowcowodór do jednego lub obu wiązań podwójnych w bocznym łańcuchu. W ten sposób otrzymuje się związki, w których jeden symbol Z oznacza atom chlorowca, a drugi oznacza atom wodoru. Sposób ten przedstawiono w przykładzie VI.

Przykład VI. Do 200 ml czterochlorku węgla wprowadza się w temperaturze 0°C chlorowodór i do otrzymanego roztworu dodaje się roztwór 2,0 g 2,6-dwumetylo-9-/3,4-metylenodwuoksyfenylo-/2,6-nonadienu, po czym mieszaninę pozostawia się w temperaturze 0°C w ciągu kilku godzin. Po odparowaniu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 2,5 g lepkiego oleju. Widmo magnetycznego rezonansu jądrowego wykazuje tylko ślady absorpcji winylowej, co oznacza, że reakcja zaszła zasadniczo całkowicie.

Związki epoksydowe o wzorze 3 można wytwarzać w znany sposób przez utlenianie podwójnego wiązania nadtlenkiem wodoru lub kwasem nadtlenowym, ale najkorzystniej wytwarza się je poprzez chlorowcohodrynę. Z chlorowcohodryny związek epoksydowy otrzymuje się przez odszczepienie chlorowcowodoru za pomocą słabej zasady. Sposób ten wyjaśniono w następującym przykładzie.

Przykład VII. 5,0 g 9-/3,4-metylenodwuoksyfenylo-/2,6-dwumetylo-2,6-nonadienu, otrzymanego w sposób opisany w przykładzie I, rozpuszcza się w 73 ml dwumetoksymetanu i do otrzymanego roztworu dodaje się 22 ml wody, po czym heterogeniczną mieszaninę chłodzi się do temperatury 0°C i traktuje w ciągu 15 minut porcjami 3,6 g imidu kwasu N-bromobursztynowego, a następnie miesza się w temperaturze pokojowej bez dostępu światła w ciągu 12 godzin. Z otrzymanej mieszaniny oddestylowuje się w temperaturze 40°C pod zmniejszonym ciśnieniem dwumetoksymetan i do pozostałości dodaje eteru, rozdziela otrzymane warstwy i fazę wodną ekstrahuje eterem. Połączony roztwory eterowe przemywa się wodą i nasyconym roztworem wodnym chlorku sodowego, suszy nad siarczanem magnezowym i odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem eter, otrzymując około 6 g surowego produktu. Produkt ten umieszcza się na kolumnie z 150 g florisilu i eluuje mieszaniną benzenu z heksanem (1:1). Eluowanie rozpoczyna się tą mieszaniną, a następnie zmniejsza zawartość heksanu, aż do 100% benzenu. Zbiera się frakcje po 20 ml. Frakcje 31–250 łączy się otrzymując około 5 g produktu. Produkt ten chromatografuje się na 120 g florisilu eluując początkowo heksanem, przy czym początkowe 120 frakcji nie zawiera bromohodryny. Następnie eluuje się mieszaniną benzenu z heksanem (1:1) i łączy frakcje 221–460, otrzymując 4,5 g produktu. Widmo magnetycznego rezonansu jądrowego wykazuje, że produkt ten jest mieszaniną, zawierającą

głównie żadaną bromohydrynę i związek epoksydowy.

4,5 g tej mieszaniny, bez dodatkowego oczyszczania, miesza się z 2,8 g bezwodnego węgla potasowego w 35 ml bezwodnego metanolu w temperaturze pokojowej w ciągu 1 godziny, po czym odsącza się węgiel potasowy i z przesączu odestylowuje pod zmniejszonym ciśnieniem metanol. Do pozostałości dodaje się wody i eteru, rozdziela warstwy i fazę eterową płucze wodą i nasyconym roztworem wodnym chlorku sodowego, suszy nad siarczanem magnezowym i odparowuje eter pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 40°C. Pozostałość chromatografuje się na 80 g dezaktywowanej krzemionki, eluując benzenem. Łączy się frakcje 14–40, otrzymując 2 g epoksydu, który odestylowuje się w temperaturze 150°C pod ciśnieniem 0,180 mm Hg. Widmo magnetycznego rezonansu jądrowego produktu jest identyczne z widmem 9-/3,4-metylenodwuoksyfenylo/-2,6-dwumetylo-2,3-epoksy-6-nonenu o wzorze 22. Wzorowi związku $C_{15}H_{24}O_3$ odpowiada skład: 74,97% C i 8,39% H, podczas gdy analiza produktu wykazuje zawartość 74,23% C i 8,70% H.

Związki o wzorze 3, w którym Z_1 razem z Z_2 i Z_3 razem z Z_4 oznaczają wiązanie pomiędzy atomami węgla, można uwodorniać, otrzymując związki, w których 2 lub 4 grupy oznaczone symbolami Z stanowią wodór. Uwodornianie podwójnego wiązania zachodzi łatwo przy zastosowaniu 5% palladu na węglu, w środowisku obojętnego rozpuszczalnika. Przykład takiej reakcji podano poniżej.

Przykład VIII. 1 g 9-/3,4-metylenodwuoksyfenylo/-2,6-dwumetylo-2,6-nonadienu, otrzymanego w sposób opisany w przykładzie I, rozpuszcza się w 40 ml benzenu i do otrzymanego roztworu dodaje 2,0 g 5% palladu na węglu, a następnie wprowadza wodór aż do uzyskania w reaktorze ciśnienia 3,5 atm. Mieszaninę wytrząsa się w temperaturze pokojowej w ciągu 16 godzin, odsącza

katalizator i odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem benzen, otrzymując czysty 9-/3,4-metylenodwuoksyfenylo/-2,6-dwumetylononan o wzorze 23. Widmo magnetycznego rezonansu jądrowego potwierdza, że produkt jest pożądanym związkiem.

W celu wykazania zdolności związków o ogólnym wzorze 3 do zapobiegania dojrzewaniu owadów, badane związki stosowano miejscowo w postaci roztworów w acetonie o stężeniu 10%, 1% i 0,5% w stosunku wagowym, przy czym na poszczególne osobniki stosowano 1 mikrolitr acetonowego roztworu. Po 10 osobników poszczególnych owadów traktowano roztworem o danym stężeniu i wyniki porównywano z 10 próbami, w których owady traktowano samym acetonem i 10 próbami, w których owady nie traktowano żadnymi środkami. Wyniki ustalano po upływie 8–10 dni. Badaniom poddawano następujące owady: Tenebrio molitor w stadium poczwarki, pluskwiak trojeści w czwartym stadium nimfalnym, motyllica w piątym stadium larwalnym i chrząszcza fasoli meksykańskiej w czwartym stadium larwalnym. Ze względu na różnice w liczbie stadiów rozwojowych, przy ocenie wyników w odniesieniu do tenebrio molitor stosowano skalę 0–4, według której 0 oznacza brak działania, a 4 maksimum działania, zaś w odniesieniu do pozostałych owadów stosowano skalę 0–3, według której 0 oznacza również brak działania, a 3 — działanie maksymalne. We wszystkich przypadkach wynik 2 lub wyższy oznacza, że owad jest niezdolny do rozmnażania się. Wyniki podano dla każdego ze stadiów rozwojowych, przy czym w poszczególnych, niżej zamieszczonych przykładach podano wyniki dla każdego z badanych związków. W przykładach tych nazwy owadów podano w skróceniu, a mianowicie Tenebrio oznacza Tenebrio molitor, WMB oznacza pluskwiak trojeści, WM oznacza motyllicę, a MBB oznacza chrząszcza fasoli meksykańskiej. Stężenie badanego środka podano w procentach wagowych.

Przykład IX. Badanie związku o wzorze 15.

Owad	Stężenie środka	Wyniki					Uwagi
		0	1	2	3	4	
Tenebrio	10	—	—	—	—	10	1 poczwarka martwa
	1	—	—	—	—	10	
	0,5	—	—	—	—	9	
	czysty aceton	8	2	—	—	—	
	nie traktowane	7	3	—	—	—	
MWB	10	—	—	—	5	—	5 martwych w 5 stadium
	1	—	—	—	10	—	
	0,5	—	—	—	10	—	
	czysty aceton	10	—	—	—	—	
	nie traktowane	10	—	—	—	—	
WM	10	7	2	—	1	—	
	1	9	—	—	1	—	
	0,5	8	1	—	—	—	
	nie traktowane						

Owad	Stężenie środka	Wyniki					Uwagi
		0	1	2	3	4	
MBB	10	—	—	—	1		4 poczwarki martwe 5 larw martwych 1 poczwarka martwa
	1	—	—	—	10		
	0,5	—	—	—	9		
	czysty aceton	10	—	—	—		
	nie traktowane	10	—	—	—		

Przykład X. Badanie związku o wzorze 16.

Owad	Stężenie środka	Wyniki					Uwagi
		0	1	2	3	4	
Tenebrio	10	—	—	—	—	10	
	1	—	—	—	1	9	
	0,5	—	—	—	2	8	
	czysty aceton	9	1	—	—	—	
	nie traktowane	9	1	—	—	—	
MWB	10	—	—	—	10		1 larwa martwa w 5 stadium
	1	7	—	2	1		
	0,5	9	1	—	—		
	czysty aceton	10	—	—	—		
	nie traktowane	9	—	—	—		
WM	10	10	—	—	—		1 larwa martwa 1 larwa martwa 2 larwy martwe
	1	10	—	—	—		
	0,5	9	—	—	—		
	czysty aceton	9					
	nie traktowane	8					
MBB	10	—	—	—	10		1 poczwarka martwa
	1	—	—	—	10		
	0,5	—	—	1	9		
	czysty aceton	10	—	—	—		
	nie traktowane	9	—	—	—		

Przykład XI. Badanie związku o wzorze 18.

Owad	Stężenie środka	Wyniki					Uwagi
		0	1	2	3	4	
Tenebrio	10	—	—	—	—	10	
	1	—	—	—	—	10	
	0,5	—	—	—	1	9	
	czysty aceton	7	3	—	—	—	
	nie traktowane	8	2	—	—	—	
MWB	10	—	—	—	9		1 larwa martwa w 5 stadium
	1	—	1	5	3		
	0,5	3	3	4	—		
	czysty aceton	10	—	—	—		
	nie traktowane	10	—	—	—		
WM	10	9	—	1	—		1 żywa larwa w 6 stadium
	1	9	—	—	—		
	0,5	10	—	—	—		
	czysty aceton	10	—	—	—		
	nie traktowane	10	—	—	—		
MBB	10	—	—	—	3		7 larw martwych
	1	10	—	—	—		
	0,5	10	—	—	—		
	czysty aceton	10	—	—	—		
	nie traktowane	10	—	—	—		

Przykład XII. Badanie związku o wzorze 20.

Owad	Stężenie środka	Wyniki					Uwagi
		0	1	2	3	4	
Tenebrio	10						nie badano
	1	—	1	2	5	2	
	0,5	1	6	3	—	—	
	czysty aceton	7	3	—	—	—	
	nie traktowane	6	4	—	—	—	
MWB	10						nie badano
	1	5	5	—	—		
	0,5	5	—	—	—		
	czysty aceton	10	—	—	—		
	nie traktowane	10	—	—	—		
WM	10	10	—	—	—		1 martwa larwa w 7 stadium
	1	9	—	—	—		
	0,5	10	—	—	—		
	czysty aceton	10	—	—	—		
	nie traktowane	10	—	—	—		
MBB	10	6	1	3	—		
	1	10	—	—	—		
	0,5	10	—	—	—		
	czysty aceton	9	1	—	—		
	nie traktowane	10	—	—	—		

Przykład XIII. Badanie związku o wzorze 21.

Owad	Stężenie środka	Wyniki					Uwagi
		0	1	2	3	4	
Tenebrio	10	2	5	3	—	—	1 martwa poczwarka
	1	4	5	—	—	—	
	0,5	10	—	—	—	—	
	czysty aceton	5	2	—	—	—	
	nie traktowane	9	1	—	—	—	
MWB	10	—	—	3	2		w 5 stadium 2 żywe i 3 martwe 2 larwy martwe w 5 stadium 2 larwy żywe w 5 stadium 1 larwa martwa w 5 stadium 1 larwa martwa w 5 stadium
	1	8	—	—	—		
	0,5	8	—	—	—		
	czysty aceton	9	—	—	—		
	nie traktowane	9	—	—	—		
WM	10	10	—	—	—		
	1	10	—	—	—		
	0,5	10	—	—	—		
	czysty aceton	10	—	—	—		
	nie traktowane	10	—	—	—		
MBB	10	—	3	—	—		3 larwy martwe 1 poczwarka 1 martwa poczwarka
	1	10	—	—	—		
	0,5	10	—	—	—		
	czysty aceton	8	1	—	—		
	nie traktowane	9	—	—	—		

Ować	Stężenie środka	Wyniki					Uwagi
		0	1	2	3	4	
Tenebrio	10	—	—	—	—	10	
	1	—	—	—	—	10	
	0,5	—	—	—	—	10	
	czysty aceton	10	—	—	—	—	
	nie badane	9	—	—	—	1	
MWB	1	2	—	—	8		
	0,5	2	5	2	—		
	czysty aceton	10	—	—	—		
	nie traktowane	10	—	—	—		
WM	1	—	—	—	10		
	0,5	—	—	1	9		
	czysty aceton	10	—	—	—		
	nie traktowane	10	—	—	—		
MBB	1	—	—	—	10		
	0,5	—	—	—	10		
	czysty aceton	10	—	—	—		
	nie traktowane	10	—	—	—		

Owad	Stężenie środka	Wyniki					Uwagi
		0	1	2	3	4	
Tenebrio	1	—	—	—	—	10	
	0,5	—	—	—	—	10	
	czysty aceton	8	—	—	—	—	
	nie traktowane	9	—	—	—	—	
MWR	1	—	—	—	8		
	0,5	—	—	—	9		
	czysty aceton	10	—	—	—		
	nie traktowany	10	—	—	—		
WM	1	—	—	—	10		
	0,5	1	—	—	9		
	czysty aceton	10	—	—	—		
	nie traktowane	10	—	—	—		
MBB	1	—	—	—	10		
	0,5	—	—	—	10		
	czysty aceton	10	—	—	—		
	nie traktowane	10	—	—	—		

Owad	Stężenie środka	Wyniki					Uwagi
		0	1	2	3	4	
Tenebrio	10	—	—	1	9	—	
	1	—	—	10	—	—	
	0,5	—	2	8	—	—	
	czysty aceton	6	3	1	—	—	
	nie traktowane	9	1	—	—	—	

Owad	Stężenie środka	Wyniki					Uwagi
		0	1	2	3	4	
MWB	10	—	—	—	5		
	1	—	—	—	10		
	0,5	—	—	—	8		
	czysty aceton	10	—	—	—		
	nie traktowane	9	—	—	—		
WM	10	10	—	—	—		
	1	10	—	—	—		
	0,5	10	—	—	—		
	czysty aceton	10	—	—	—		
	nie traktowane	10	—	—	—		
MBB	10	—	1	4	5		
	1	5	3	2	—		
	0,5	8	2	—	—		
	czysty aceton	9	1	—	—		
	nie traktowane	10	—	—	—		

Przykład XVII. Badanie 2,6-dwumetylo-9-/-3,4-metylenodwuoksyfenylo/-6-nonenu.

Owad	Stężenie środka	Wyniki					Uwagi
		0	1	2	3	4	
Tenebrio	10	1	—	—	—	9	
	1	—	—	4	—	6	
	0,5	3	1	2	2	2	
	czysty aceton	9	1	—	—	—	
	nie traktowane	10	—	—	—	—	
MWB	10	—	—	—	7		
	1	1	—	—	8		
	0,5	5	1	—	3		
	czysty aceton	9	1	—	—		
	nie traktowane	10	—	—	—		
WM	10	10	—	—	—		
	1	9	1	—	—		
	0,5	9	1	—	—		
	czysty aceton	9	1	—	—		
	nie traktowane	9	1	—	—		
MBB	10	—	—	—	10		
	1	—	—	—	10		
	0,5	—	1	7	2		
	czysty aceton	9	1	—	—		
	nie traktowane	10	—	—	—		

Przykład XVIII. Badanie 9-/3-etoksyfenylo/-2,6-dwumetylo-2,6-nonadienu.

Owad	Stężenie środka	Wyniki					Uwagi
		0	1	2	3	4	
Tenebrio	10	—	1	—	5	4	
	1	8	2	—	—	—	
	0,5	10	—	—	—	—	
	czysty aceton	10	—	—	—	—	
	nie traktowane	9	1	—	—	—	

Owad	Stężenie środka	Wyniki					Uwagi
		0	1	2	3	4	
MWB	10	—	—	—	7		
	1	—	—	7	2		
	0,5	3	1	2	—		
	czysty aceton	8	1	—	—		
	nie traktowane	9	1	—	—		
WM	10	10	—	—	—		
	1	10	—	—	—		
	0,5	10	—	—	—		
	czysty aceton	10	—	—	—		
	nie traktowane	10	—	—	—		
MBB	10	1	—	2	2		
	1	8	2	—	—		
	0,5	10	—	—	—		
	czysty aceton	9	1	—	—		
	nie traktowany	9	—	—	—		

Przykład XIX. Badanie 9-/2-chloro-4,5-metylenodwuoksyfenylo/-2,6-dwumetylo-2,6-nonadienu.

Owad	Stężenie środka	Wyniki					Uwagi
		0	1	2	3	4	
Tenebrio	10	10	—	—	—	—	
	1	10	—	—	—	—	
	0,5	10	—	—	—	—	
	czysty aceton	10	—	—	—	—	
	nie traktowane	10	—	—	—	—	
MWB	10	—	—	—	10		
	1	3	1	—	6		
	0,5	9	1	—	—		
	czysty aceton	10	—	—	—		
	nie traktowane	10	—	—	—		
WM	10	8	—	1	—		
	1	10	—	—	—		
	0,5	10	—	—	—		
	czysty aceton	10	—	—	—		
	nie traktowany	10	—	—	—		
MBB	10	7	3	—	—		
	1	9	—	1	—		
	0,5	10	—	—	—		
	czysty aceton	10	—	—	—		
	nie traktowane	10	—	—	—		

Przykład XX. Badanie 2,6-dwumetylo-9-fenylo-2,6-nonadienu.

Owad	Stężenie środka	Wyniki					Uwagi
		0	1	2	3	4	
Tenebrio	10	—	—	1	4	5	
	1	6	4	—	—	—	
	0,5	7	3	—	—	—	
	czysty aceton	10	—	—	—	—	
	nie traktowane	9	1	—	—	—	

dalszy ciąg przykładu XX.

Owad	Stężenie środka	Wyniki					Uwagi
		0	1	2	3	4	
MWB	10	—	—	—	9		
	1	2	1	—	—		
	0,5	8	1	1	—		
	czysty aceton	10	—	—	—		
	nie traktowane	10	—	—	—		
WM	10	10	—	—	—		
	1	10	—	—	—		
	0,5	10	—	—	—		
	czysty aceton	10	—	—	—		
	nie traktowane	10	—	—	—		
MBB	10	—	—	—	10		
	1	—	—	—	10		
	0,5	—	—	—	10		
	czysty aceton	10	—	—	—		
	nie traktowany	8	1	—	—		

Niektóre związki o ogólnym wzorze 1 badano również dodatkowo w odniesieniu do pewnych owadów. Wyniki tych prób podano w przykładach XXI—XXV.

Przykład XXI. Badanie związku o wzorze 18.

Owad	Stężenie środka	Wyniki					Uwagi
		0	1	2	3	4	
Tenebrio	10	—	—	—	—	10	
	1	—	—	—	2	8	
	0,5	—	—	—	—	10	
	czysty aceton	10	—	—	—	—	
	nie traktowane	10	—	—	—	—	

Przykład XXII. Badanie związku o wzorze 17.

Owad	Stężenie środka	Wyniki					Uwagi
		0	1	2	3	4	
Tenebrio	10	—	—	—	—	10	
	1	—	—	—	—	10	
	0,5	—	—	—	—	10	
	czysty aceton	8	2	—	—	—	
	nie traktowane						nie badane
MWB	10	—	—	—	5		
	1	—	—	—	9		
	0,5	—	1	—	8		
	czysty aceton	9	—	—	—		
	nie traktowane						nie badane

Przykład XXIII. Badanie związku o wzorze 22.

Owad	Stężenie środka	Wyniki					Uwagi
		0	1	2	3	4	
Tenebrio	10	—	—	—	—	10	
	1	1	—	—	—	9	
	0,5	—	—	—	—	10	
	czysty aceton	7	3	—	—	—	
	nie traktowane	10	—	—	—	—	

Owad	Stężenie środka	Wyniki					Uwagi
		0	1	2	3	4	
MWB	10	—	—	—	7	—	3 martwe w 5 stadium 1 martwa, 2 żywe w 5 stadium 4 martwe w 5 stadium 2 martwe i 2 żywe w 5 stadium
	1	—	5	—	2	—	
	0,5	—	2	4	—	—	
	czysty aceton	6	—	—	—	—	

Przykład XXIV. Badanie związku o wzorze 23.

Owad	Stężenie środka	Wyniki					Uwagi
		0	1	2	3	4	
Tenebrio	10	—	—	—	—	10	
	1	—	—	—	—	10	
	0,5	—	—	—	3	7	
	czysty aceton	7	3	—	—	—	
	nie traktowane	7	3	—	—	—	
MWB	10	—	—	—	8	—	2 martwe w 5 stadium 2 martwe w 5 stadium 1 martwa w 5 stadium 2 martwe i 1 żywa w 5 stadium
	1	—	—	—	10	—	
	0,5	—	—	—	8	—	
	czysty aceton	9	—	—	—	—	
	nie traktowane	7	—	—	—	—	

Przykład XXV. Badanie 5/-n-nonylo/-1,3-benzodwuoksolu.

Owad	Stężenie środka	Wyniki					Uwagi
		0	1	2	3	4	
Tenebrio	10	—	—	—	3	7	
	1	2	—	5	1	1	
	0,5	6	1	3	—	—	
	czysty aceton	10	—	—	—	—	
	nie traktowane	10	—	—	—	—	
MWB	10	4	—	1	5	—	
	1	3	1	1	4	—	
	0,5	8	1	—	—	—	
	czysty aceton	10	—	—	—	—	
	nie traktowane	10	—	—	—	—	
MBB	10	—	—	—	8	—	
	1	10	—	—	—	—	
	0,5	9	—	—	—	—	
	czysty aceton	10	—	—	—	—	
	nie traktowane	10	—	—	—	—	

Należy nadmienić, że w niektórych przypadkach pod koniec próby stwierdzono obecność martwych osobników. Fakt ten należy traktować jako znaczący, jeżeli śmiertelność wśród owadów traktowanych badanymi środkami jest większa, niż wśród owadów poddanych próbie porównawczej. Poza tym w niektórych przypadkach stwierdzono, że owady osiągają dalsze stadia rozwoju nie przechodząc przez pełną przemianę. W zestawieniach podanych w przykładach IX—XXV niektóre liczby

są mniejsze od 10, co oznacza, że pozostałe osobniki były martwe.

Podane wyżej wyniki świadczą o tym, że wszystkie badane związki są w różnym stopniu aktywne. Związek o wzorze 15 działa bardzo silnie na 3 spośród 4 badanych gatunków owadów. Związek o wzorze 23 jest skuteczny w stosunku do wszystkich badanych owadów, zaś inne związki o ogólnym wzorze 3 są aktywne przeciwko jednemu lub większej liczbie badanych owadów.

W próbach prowadzonych z gotowymi preparatami środka według wynalazku otrzymano następujące wyniki:

Przykład XXVI. Rośliny fasoli odmiany Bountiful umieszczono w glebie i zarażono larwami chrząszcza fasoli meksykańskiej, stosując po 10 larw na krzak. Ziemię dookoła każdej rośliny zroszono 200 ml roztworu związku o wzorze 15, a następnie przykryto folią aluminiową, w celu zabezpieczenia larw przed zetknięciem się z badanym związkiem. Stosowano roztwory o 3 różnych stężeniach, przygotowane z koncentratu dającego się emulgować i zawierającego 48% związku o wzorze 15. Koncentrat ten w ilości 10 ml, 4 ml i 2 ml rozcieńczano wodą do objętości 200 ml. Jako próbę kontrolną stosowano 200 ml wody oraz próbę bez zraszania gleby. Wyniki prób podano poniżej. Wyniki te jak i w dalszych przykładach, określano w sposób opisany w przykładzie IX.

Stężenie badanego związku w ml koncentratu na 200 ml roztworu	Wyniki				Uwagi
	0	1	2	3	
10 ml	1	—	—	9	1 poczwarka żywa 1 larwa martwa
4 ml	2	—	—	8	
2 ml	8	—	—	2	
200 ml wody	9	—	—	—	
bez zraszania	9	—	—	—	

Przykład XXVII. W inspektach o wymiarach 1,8 m×3,6 m zasadzono rośliny fasoli odmiany Bountiful, w 2 rzędach po 3,6 m. Do każdego inspektu wprowadzono 100 larw chrząszcza fasoli meksykańskiej i opryskano 500 ml roztworu, otrzymanego przez rozcieńczenie wodą koncentratu dającego się emulgować i zawierającego 48% wagowych związku o wzorze 15. Po 2 inspekty opryskiwano roztworem o danym stężeniu i 2 inspekty pozostawiono bez opryskiwania jako bazę porównawczą. Wyniki podano w następującym zestawieniu, podając ilość badanego związku w kg/ha oraz procent skuteczności środka.

Ilość badanego związku kg/ha	Wynik w %
1,0	98,5
0,5	75,5
0,25	71,5
0,125	13
0,0	4

Przykład XXVIII. Przydatność związku o wzorze 15 jako owadobójczego środka do gazowania określono w następujący sposób. Po 1 ml acetonowego roztworu tego związku o stężeniu 0,1% i 0,01% umieszczono na dnie słoja o pojemności

0,6 litra, a w jednym słoju umieszczono 1 ml czystego acetonu. Po odparowaniu acetonu z badanych roztworów, na siatce umieszczonej 25 cm ponad dnem słoja ułożono po 10 larw chrząszcza fasoli meksykańskiej, zamknięto słoje i po upływie 1 tygodnia larwy w słoju z próbą kontrolną przekształciły się w osobniki dorosłe, a w pozostałych słojach wymieniano larwy co tydzień i kontynuowano doświadczenie w ciągu 22 tygodni. Wyniki podano w poniższym zestawieniu.

Stężenie badanego związku i czas trwania próby	Wyniki			
	0	1	2	3
1% (10 mg)	—	—	1	9
0,1% (1 mg)	—	—	—	10
0,01% (0,1 mg)	5	—	1	4
0	10	—	—	—
Drugi tydzień				
1	—	—	—	10
0,1	—	—	—	10
0,01	4	—	2	4
0	9	—	—	—
Piąty tydzień				
1	—	—	—	10
0,1	—	—	—	10
0,01	10	—	—	—
0	10	—	—	—
Dziesiąty tydzień				
1	—	—	—	10
0,1	5	2	1	2
0,01	10	—	—	—
0	10	—	—	—
Piętnasty tydzień				
1	—	—	—	10
0,1	10	—	—	—
0,01	10	—	—	—
0	9	—	—	—
Dwudziesty drugi tydzień				
1	—	—	—	10
0,1	próbę przerwano			
0,01	próbę przerwano			
0	10	—	—	—

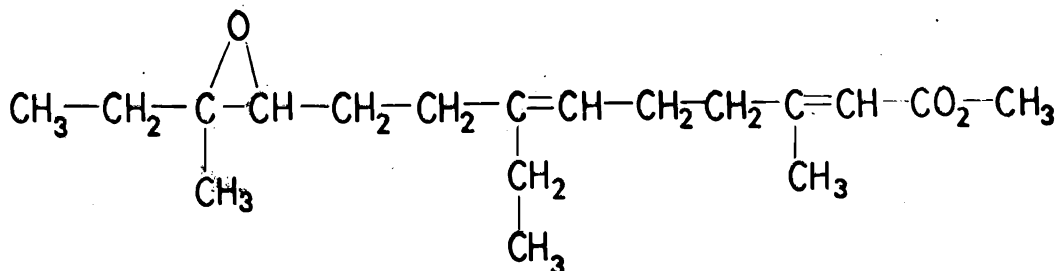
Zastrzeżenia patentowe

1. Środek owadobójczy do stosowania w postaci pyłów, granulek, proszków zwilżalnych, cieczy do rozpylania lub do zwilżania gleby, z odpowiednim nośnikiem stałym lub ciekłym i ewentualnie środkiem pomocniczym np. środkiem zwilżającym lub emulgującym, znamienny tym, że zawiera owadobójczą aktywną ilość związku o wzorze ogólnym 3, w którym R₁, R₂ i R₃ oznaczają grupę alkilową o 1–3 atomach węgla, każdy z podstawników Z₁, Z₂, Z₃ i Z₄ oddzielnie oznacza atom wodoru lub chlorowca lub Z₁ razem z Z₂ i/lub Z₃ razem z Z₄ oznaczają atom tlenu lub wiązanie między dwoma atomami węgla, Y oznacza podstawioną grupę fenyłową o wzorach 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 lub 14a, w których R' oznacza grupę metylową a

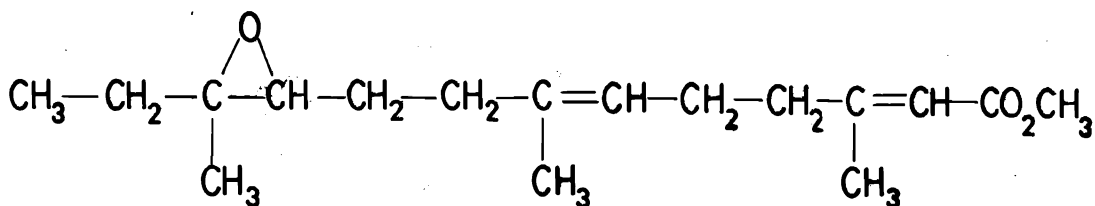
R'' oznacza atom wodoru lub grupę alkilową o 1—3 atomach węgla.

2. Środek owadobójczy do stosowania w postaci pyłów, granulek, proszków zwilżalnych, cieczy do rozpylania lub zwilżania gleby z odpowiednim nośnikiem stałym lub ciekłym i ewentualnie środkiem pomocniczym np. środkiem zwilżającym lub emulgującym **znamienny tym, że zawiera owadobójczo aktywną ilość związku o wzorze ogólnym 3, w którym R₁, R₂ i R₃ oznacza grupę alkilową**

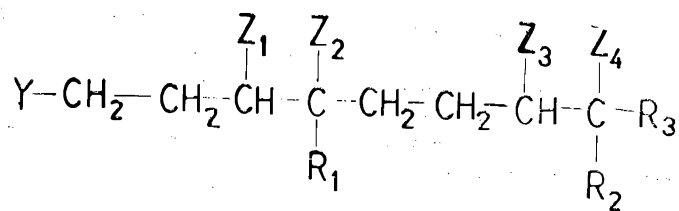
o 1—3 atomach węgla, każdy z podstawników Z₁, Z₂, Z₃ i Z₄ oddzielnie oznacza atom wodoru lub chlorowca lub Z₁ razem z Z₂ i/lub Z₃ razem z Z₄ oznaczają atom tlenu lub wiązanie między atomami węgla, Y oznacza grupę fenyłową lub podstawioną grupę fenyłową o wzorach 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 lub 11, w których R' oznacza grupę etylową, z tym, że w przypadku gdy Y oznacza grupę o wzorze 4, R' może również oznaczać grupę metylową.



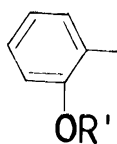
Wzór 1



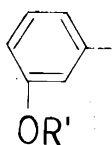
Wzór 2



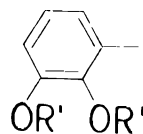
Wzór 3



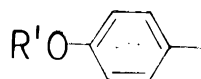
Wzór 4



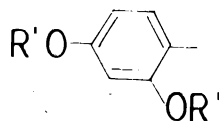
Wzór 5



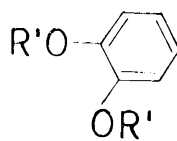
Wzór 7



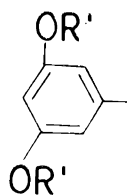
Wzór 6



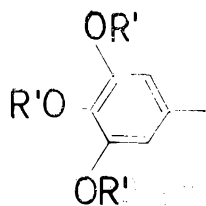
Wzór 8



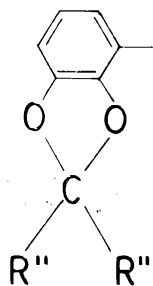
Wzór 9



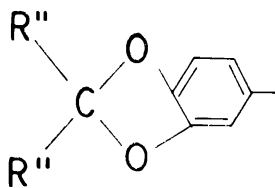
Wzór 10



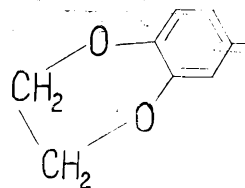
Wzór 11



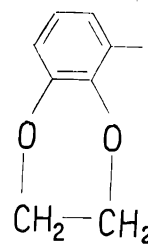
Wzór 12



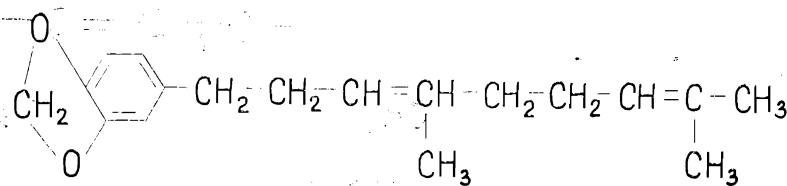
Wzór 13



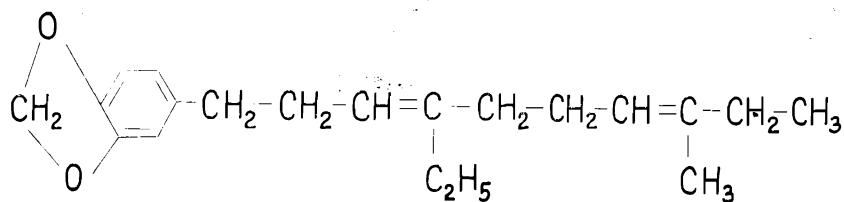
Wzór 14a



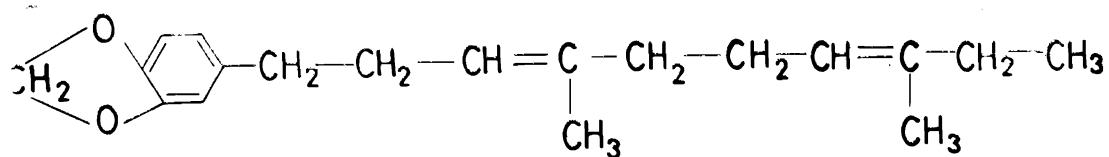
Wzór 14



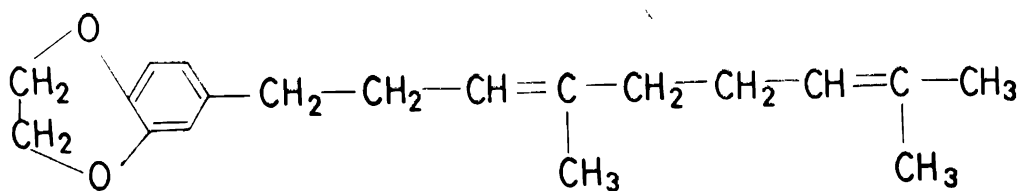
Wzór 15



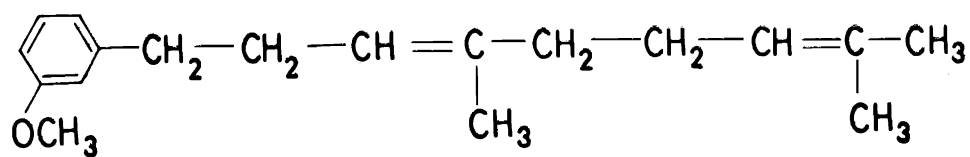
Wzór 16



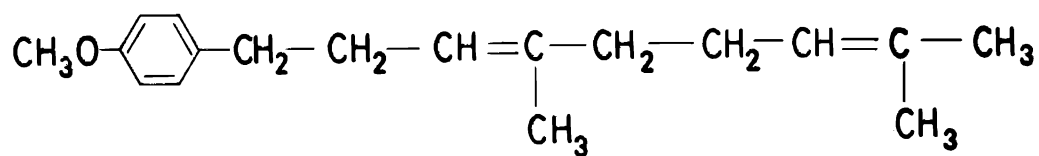
Wzór 17



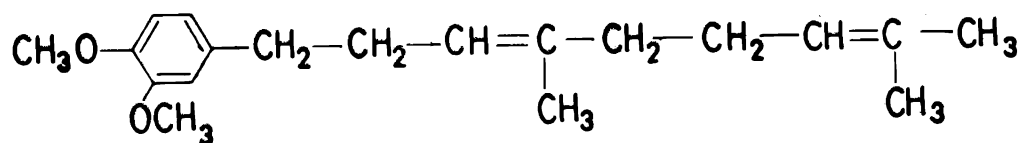
Wzór 18



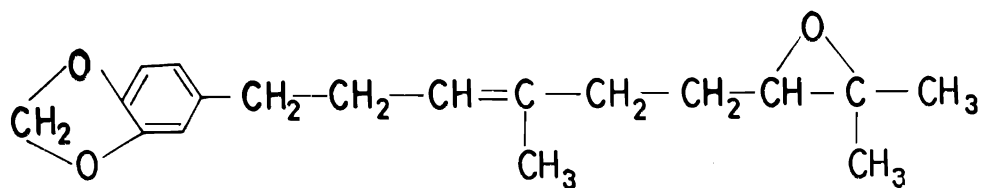
Wzór 19



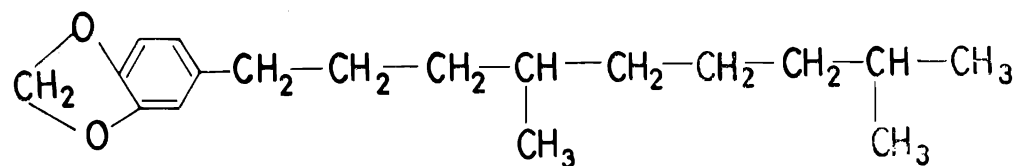
Wzór 20



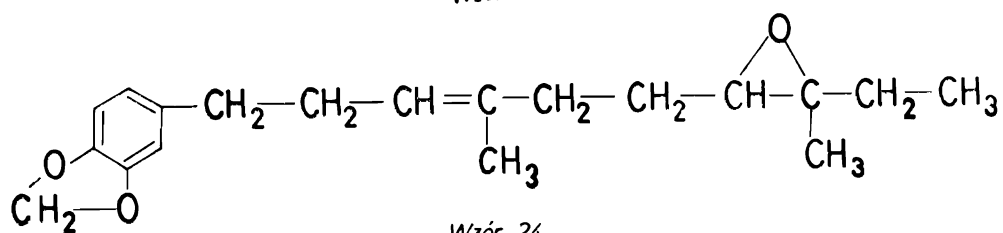
Wzór 21



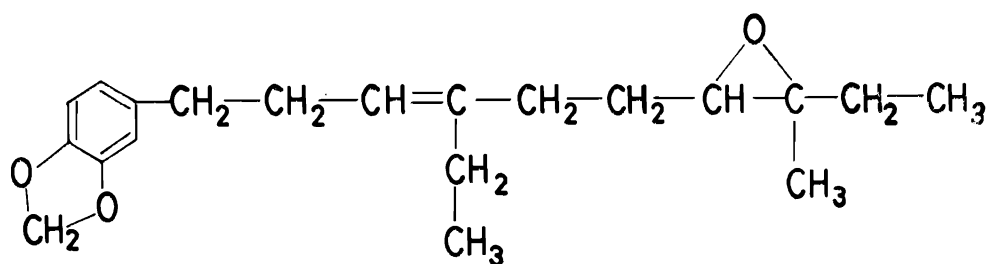
Wzór 22



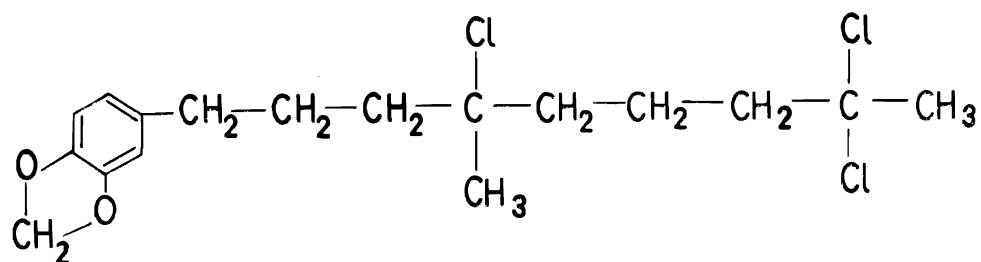
Wzór 23



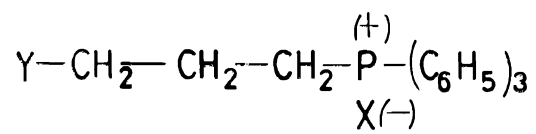
Wzór 24



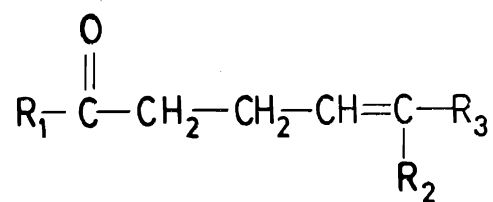
Wzór 25



Wzór 26



Wzór 27



Wzór 28