



CONFEDERAZIONE SVIZZERA
UFFICIO FEDERALE DELLA PROPRIETÀ INTELLETTUALE

⑤ Int. Cl.³: A 01 N 49/00

Brevetto d'invenzione rilasciato per la Svizzera ed il Liechtenstein
Trattato sui brevetti, del 22 dicembre 1978, fra la Svizzera ed il Liechtenstein



⑫ FASCICOLO DEL BREVETTO A5

⑪

632 132

②① Numero della domanda: 12612/76

②② Data di deposito: 05.10.1976

③③ Priorità: 09.10.1975 IT 28116/75

②④ Brevetto rilasciato il: 30.09.1982

④⑤ Fascicolo del
brevetto pubblicato il: 30.09.1982

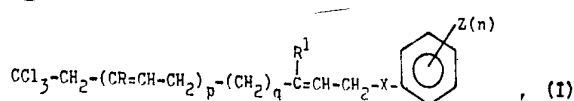
⑦③ Titolare/Titolari:
Montedison S.p.A., Milano (IT)

⑦② Inventore/Inventori:
Paolo Piccardi, Milano (IT)
Angelo Longoni, Milano (IT)

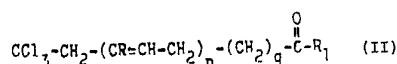
⑦④ Mandatario:
Dr. Mario Pozzi, Lugano

⑤④ Composti a gruppo terminale triclorometilico aventi azione ormonica giovanile sugli insetti, dotati di attività acaricida.

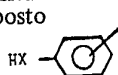
⑤⑦ I composti di formula generale (I):



dove R, R¹, p, q, X, n e Z hanno il significato di cui alla rivendicazione 1, sono ottenuti per reazione del chetone intermedio



o con bromuro di vinil-magnesio per dare un alcool ω-insaturo oppure con un acetiluro alcalino per dare alcool acetilenico che viene poi idrogenato ad alcool ω-insaturo, successiva bromurazione di quest'ultimo e reazione con il composto



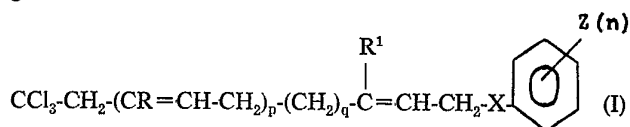
formule chimiche hanno il significato di cui alla rivendicazione 1. Essi sono ottenuti a partire da materie prime di origine petrolchimica largamente disponibili e presentano buone caratteristiche di stabilità durante il loro impiego, grazie alla presenza dei loro gruppi terminali.

Tali composti sono dotati di buona attività ormonica giovanile (tale cioè da inibire lo sviluppo degli insetti dallo stadio larvale a quello adulto) e svolgono inoltre attività acaricida sia sugli acari adulti sia sulle uova.

Essi trovano particolare applicazione nelle composizioni insetticide, costituite da uno o più composti rispondenti alla loro formula generale (I) assieme a diluenti, inerti, tensioattivi, fertilizzanti, etc.. Esse vengono impiegate per combattere insetti nocivi spargendole sull'habitat, o sul cibo, o sull'insetto stesso, o sull'habitat, sul cibo delle pupe o larve, o sulle pupe o larve stesse, o sulle uova dell'insetto in quantitativi da 0,01 p.p.m. in su, o da 0,02 γ /insetto in su.

RIVENDICAZIONI

1. Processo per la preparazione di composti di formula generale:



in cui:

R = H; CH₃

R¹ = CH₃; C₂H₅

p = 0; 1

q = 1; 2 quando p = 1, q deve essere 1

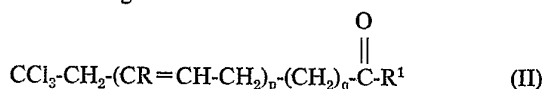
X = O; S

n = 1; 2; 3

Z = H; alogeno; alchile a C₁ ÷ C₅; alcossile a C₁ ÷ C₅; tioalchile a C₁ - C₅; carboalchile a C₁ ÷ C₅; carbossialchile a C₁ - C₅; NO₂; fenile; un nucleo eterociclico

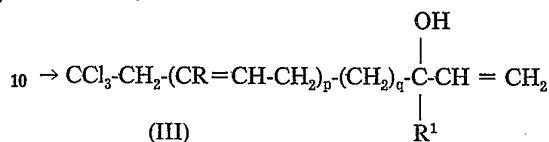
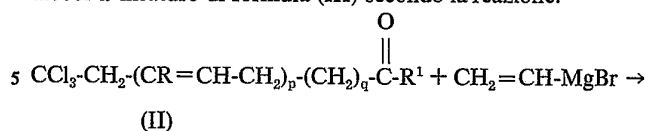
condensato con l'anello benzenico; N $\begin{smallmatrix} R_2 \\ R_3 \end{smallmatrix}$ in cui R₂

e R₃ uguali o diversi tra loro sono H o un alchile a C₁ ÷ C₅; CN, caratterizzato dal fatto che un chetone di formula generale:

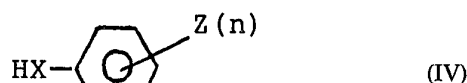


in cui R e R¹ hanno gli stessi significati sopra riportati, viene

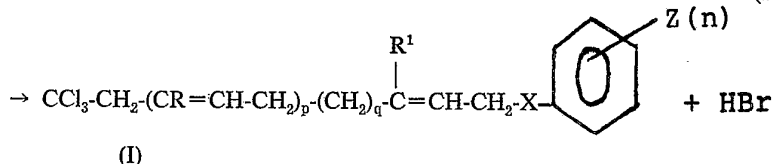
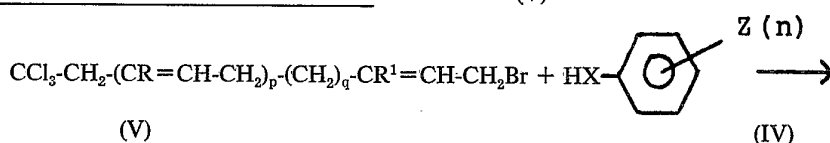
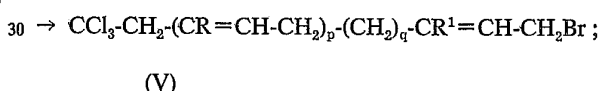
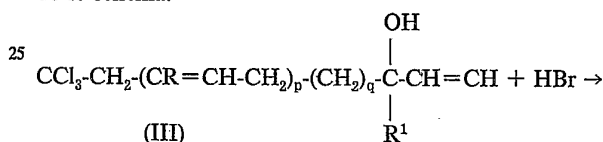
fatto reagire con un bromuro di vinil magnesio per dare un alcool ω-insaturo di formula (III) secondo la reazione:



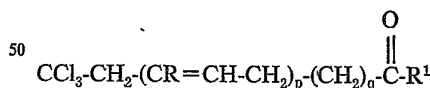
e l'alcool (III) viene bromurato e fatto reagire con un composto di formula:



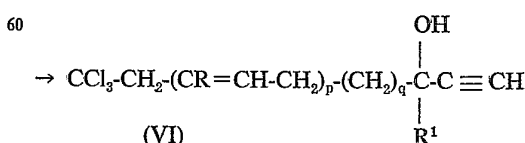
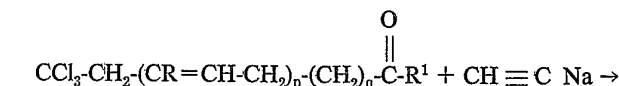
(in cui X, Z ed n hanno i significati sopra riportati) secondo lo schema:



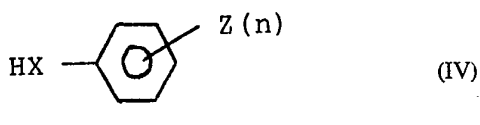
2. Processo per la preparazione dei composti di formula generale (I), secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che un chetone di formula II



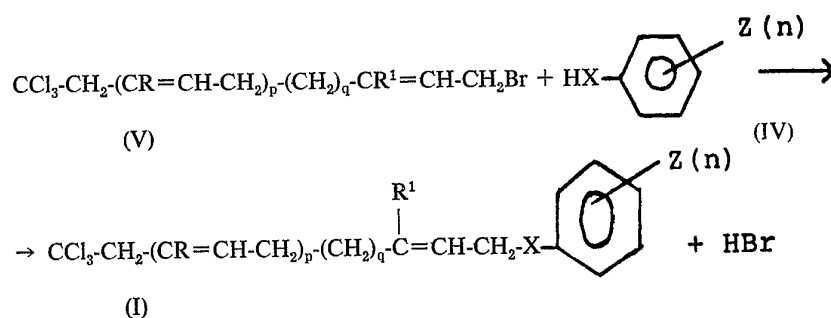
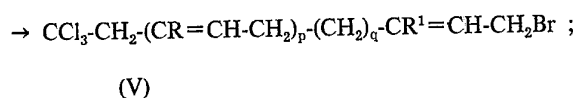
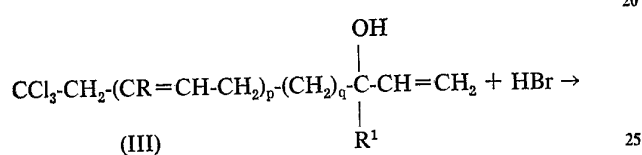
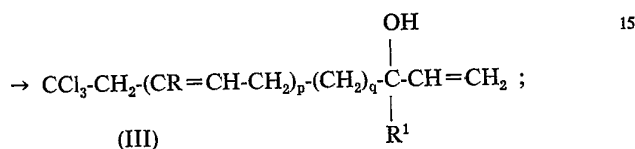
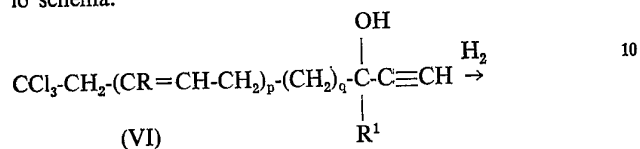
viene fatto reagire con un acetiluro alcalino per dare un alcool acetilenico (VI) secondo la reazione:



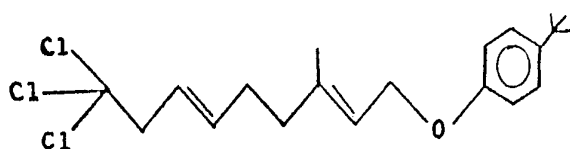
e l'alcool (VI) viene quindi idrogenato ad alcool ω-insaturo (III) il quale viene poi bromurato e fatto reagire con un composto di formula:



(in cui X, Z ed n hanno i significati sopra riportati) secondo lo schema:

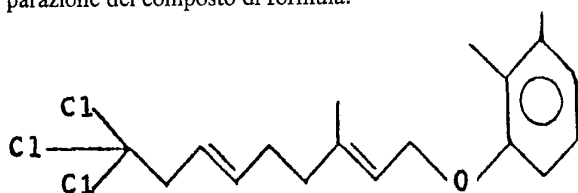


3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, per la preparazione del composto di formula:



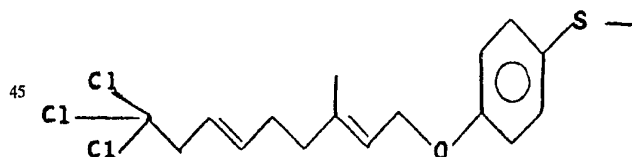
cioè il 4-(9,9,9-tricloro-3-metil-nona-2,6-dienilossi)-terz.-butilbenzene.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 1, per la preparazione del composto di formula:



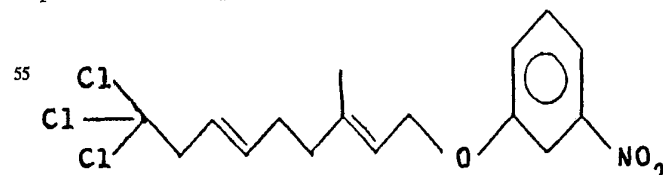
cioè l'1-(9,9,9-tricloro-3-metil-nona-2,6-dienilossi)-2,3-dimetilbenzene.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 1, per la preparazione del composto di formula:



cioè il 4-(9,9,9-tricloro-3-metil-nona-2,6-dienilossi)-metiltio-benzene.

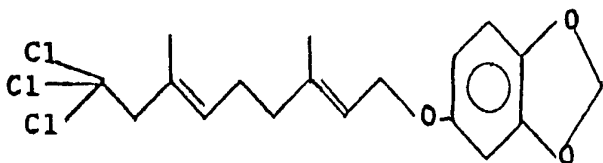
6. Procedimento secondo la rivendicazione 1, per la preparazione del composto di formula:



cioè il 3-(9,9,9-tricloro-3-metil-nona-2,6-dienilossi)-nitrobenzene.

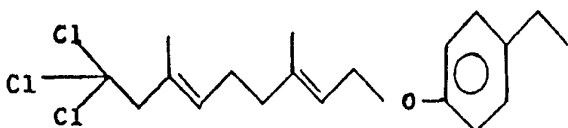
65

7. Procedimento secondo la rivendicazione 1, per la preparazione del composto di formula:



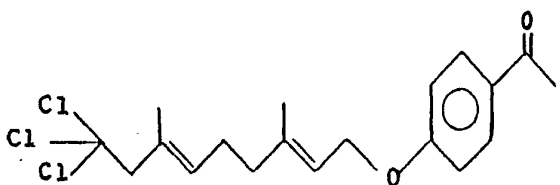
cioè l'1-(9,9,9-tricloro-3,7-dimetil-nona-2,6-dienilossi)-3,4-metilendirossibenzene.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 1, per la preparazione del composto di formula:



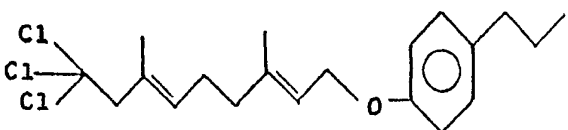
cioè il 4-(9,9,9-tricloro-3,7-dimetil-nona-2,6-dienilossi)-etilbenzene.

9. Procedimento secondo la rivendicazione 1, per la preparazione del composto di formula:



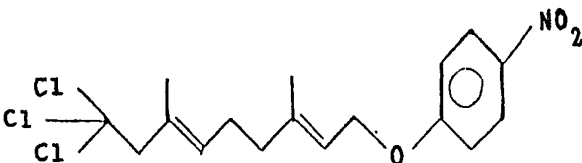
cioè il 4-(9,9,9-tricloro-3,7-dimetil-nona-2,6-dienilossi)-acetofenone.

10. Procedimento secondo la rivendicazione 1, per la preparazione del composto di formula:



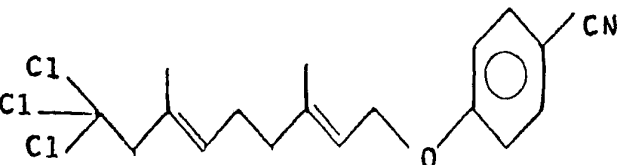
cioè il 4-(9,9,9-tricloro-3,7-dimetil-nona-2,6-dienilossi)-n-propilbenzene.

11. Procedimento secondo la rivendicazione 1, per la preparazione del composto di formula:



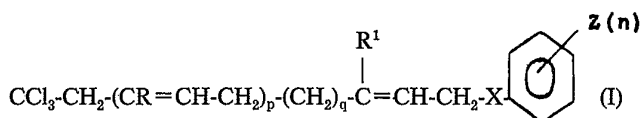
cioè il 4-(9,9,9-tricloro-3,7-dimetil-nona-2,6-dienilossi)-nitrobenzene.

12. Procedimento secondo la rivendicazione 1, per la preparazione del composto di formula:



cioè il 4-(9,9,9-tricloro-3,7-dimetil-nona-2,6-dienilossi)-benzonitrile.

13. Composti ottenuti secondo il procedimento di cui alla rivendicazione 1, di formula generale:



10 in cui:

R = H; CH₃

R¹ = CH₃; C₂H₅

p = 0; 1

q = 1; 2 quando p = 1, q deve essere 1

15 X = O; S

n = 1; 2; 3

Z = H; alogeno; alchile a C₁ ÷ C₅; alcossile a C₁ ÷ C₅; tioalchile a C₁ - C₅; carboalchile a C₁ ÷ C₅; carbossialchile a C₁ - C₅; NO₂; fenile; un nucleo eterociclico

20

condensato con l'anello benzenico; N $\begin{matrix} R_2 \\ R_3 \end{matrix}$ in cui R₂

e R₃ uguali o diversi tra loro sono H o un alchile a C₁ ÷ C₅; CN.

25

14. Composizione insetticida che contenga come costituenti essenziali uno o più composti ottenuti secondo il procedimento della rivendicazione 1 rispondenti alla formula (I) assieme a diluenti, inerti, tensionattivi o fertilizzanti, attiva contro gli acari ed esplicante azione ormonica giovanile.

30

15. Procedimento per combattere insetti nocivi caratterizzato dal fatto che si sparge sull'habitat, o sul cibo, o sull'insetto stesso, o sull'habitat, sul cibo delle pupe o larve, o sulle pupe o larve stesse, o sulle uova dell'insetto, uno o più composti di formula generale (I), ottenuti secondo il procedimento della rivendicazione 1, in quantitativi da 0,01 p.p.m. in su, o da 0,002 γ/insetto in su.

35

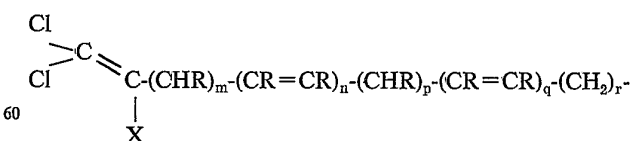
40

La presente invenzione si riferisce ad un metodo di preparazione di nuovi composti ad azione ormonica giovanile sugli insetti che presentano inoltre attività acaricida. Più precisamente si riferisce ad un procedimento di preparazione di composti alifatici insaturi aventi un gruppo terminale triclorometilico, l'altro gruppo terminale costituito da un gruppo fenilico eventualmente sostituito e/o condensato capaci di impedire lo sviluppo dell'insetto dallo stato larvale a quello adulto e dotati altresì di azione acaricida sia sugli acari adulti sia sulle uova.

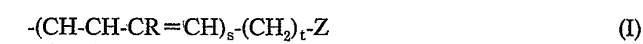
45

In precedenti domande di brevetto della stessa Richiedente (Dom. It. 19332 A/74 ed il suo completo, Dom. It. 28583 A/74) erano stati descritti composti alifatici insaturi aventi un gruppo terminale vinilico dicloro e tricloro - sostituito di formula generale:

50



60



65

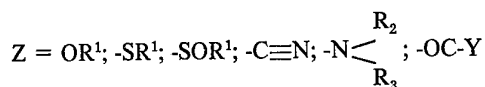


in cui: X = H, Cl

m, n, p, q, r, s, t = 0; 1; 2;

R uguali o diversi fra loro = H, alchili inferiori eventualmente ramificati e/o sostituiti.

A, B = H oppure A + B ulteriore legame;



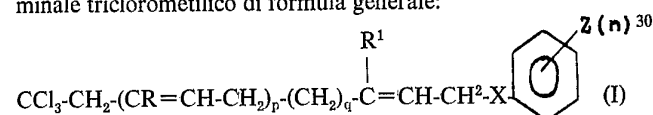
in cui:

R^1 = alchile o alchenile inferiore eventualmente ramificato e/o sostituito, oppure $-\text{C}_6\text{H}_4\text{W}$ μ in cui $\mu = 1; 2; 3$ e $\text{W} = \text{H}$, alogeno, alchile inferiore come R^1 , alcossile, tioalchile, carbalchile, carbossialchile, $-\text{NO}_2$, fenile, nucleo eterociclico eventualmente condensato all'anello benzenico in 3,4; gruppo amminico eventualmente sostituito con sostituenti formanti catene aperte o chiuse in un ciclo con l'azoto.

R^2, R^3 uguali o diversi fra loro = H, alchili inferiori eventualmente sostituiti, oppure $\text{R}^2 + \text{R}^3$ formati con N e/o ulteriori etero-atomi, un ciclo a 5, 6, 7 atomi.

$\text{Y} = \text{H}$, alchile inferiore, alcossile inferiore, $-\text{OH}$, $-\text{O}$ -metallo, cicloalchile, arile.

Tali composti sono dotati di buona attività ormonica giovanile (tale cioè, da inibire lo sviluppo degli insetti dallo stadio larvale a quello adulto); tuttavia l'instabilità dovuta al gruppo terminale dicloro - o triclolo-vinilico spesso in vicinanza di altri gruppi insaturi, può rendere difficile l'impiego di tali sostanze in particolari condizioni. Abbiamo ora trovato — e forma oggetto della presente invenzione — un procedimento per ottenere composti aventi un gruppo terminale triclorometilico di formula generale:



in cui:

$\text{R} = \text{H}; \text{CH}_3$

$\text{R}^1 = \text{CH}_3; \text{C}_2\text{H}_5$

$p = 0; 1$

$q = 1; 2$ quando $p = 1$, q deve essere 1

$\text{X} = \text{O}; \text{S}$

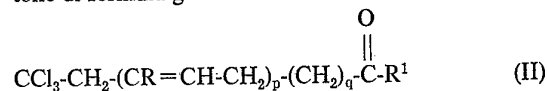
$n = 1; 2; 3$

$\text{Z} = \text{H}$; alogeno; alchile a $\text{C}_1 - \text{C}_5$; alcossile a $\text{C}_1 - \text{C}_5$; tioalchile a $\text{C}_1 - \text{C}_5$; carboalchile a $\text{C}_1 - \text{C}_5$; carbossi-

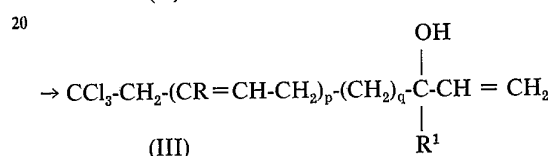
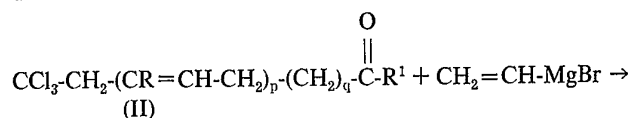
alchile a $\text{C}_1 - \text{C}_5$; NO_2 ; fenile; un nucleo eterociclico

condensato con l'anello benzenico; $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}_2 \\ \diagup \\ \text{R}_3 \end{smallmatrix}$ in cui

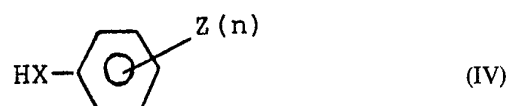
R_2 e R_3 uguali o diversi tra loro sono H o un alchile a $\text{C}_1 - \text{C}_5$; CN, caratterizzato dal fatto che un chetone di formula generale:



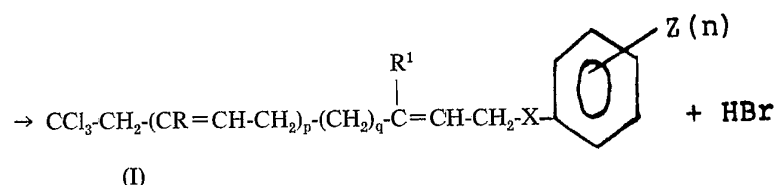
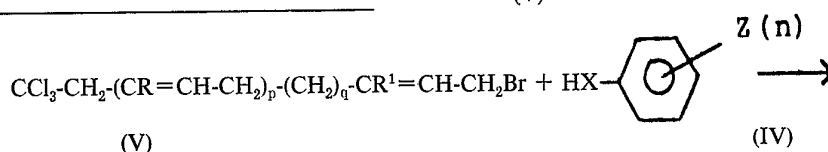
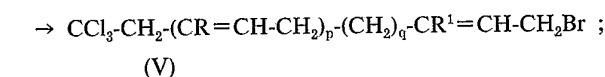
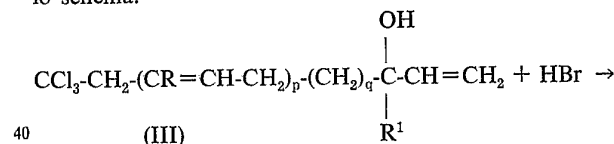
in cui R e R^1 hanno gli stessi significati sopra riportati, viene fatto reagire con un bromuro di vinil magnesio per dare un alcool ω -insaturo di formula III secondo la reazione:



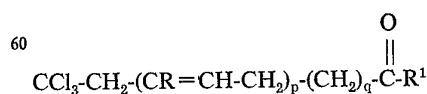
e l'alcool III viene bromurato e fatto reagire con un composto di formula:



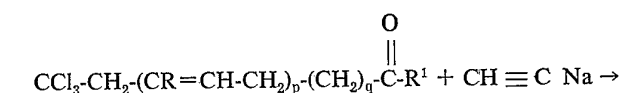
(in cui X, Z ed n hanno i significati sopra riportati) secondo lo schema:

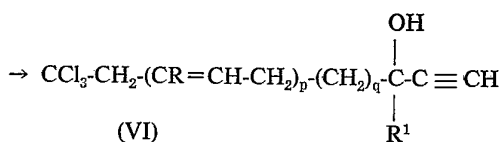


Oppure il chetone di formula II



viene fatto reagire con un acetiluro alcalino per dare un alcool acetilico VI secondo la reazione:

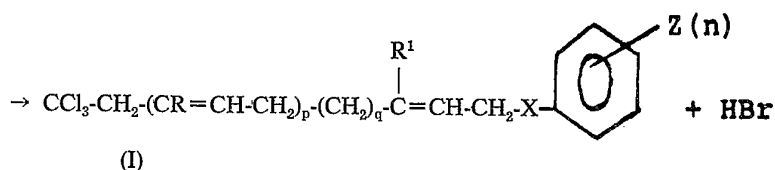
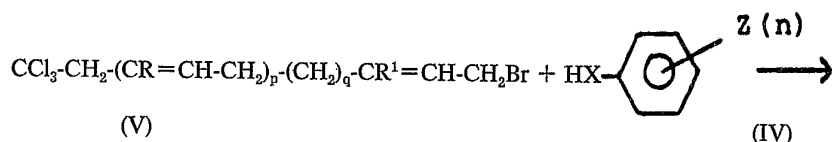
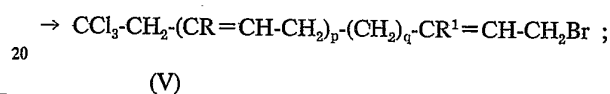
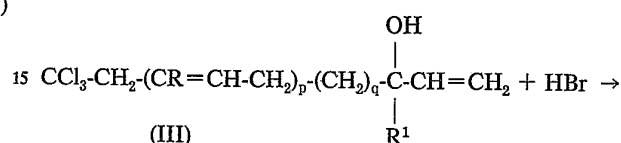
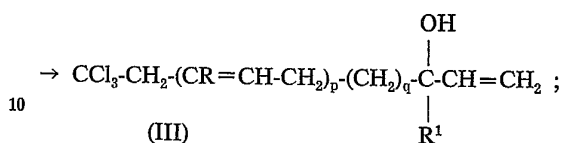
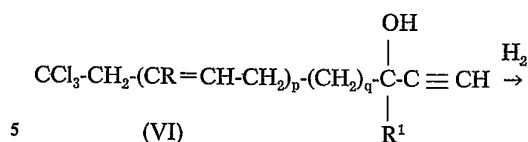




e l'alcool VI viene quindi idrogenato ad alcool ω-insaturo III il quale viene poi bromurato e fatto reagire con un composto di formula:

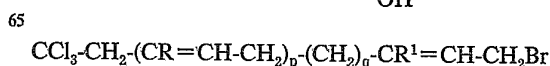
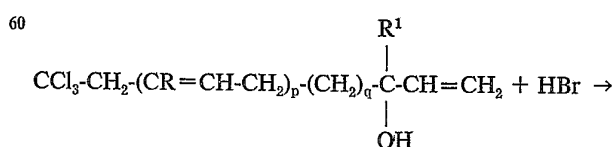
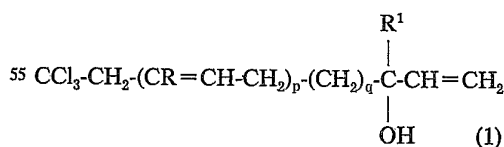
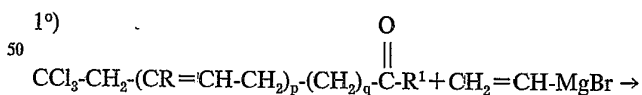


(in cui X, Z ed n hanno i significati sopra riportati) secondo lo schema:

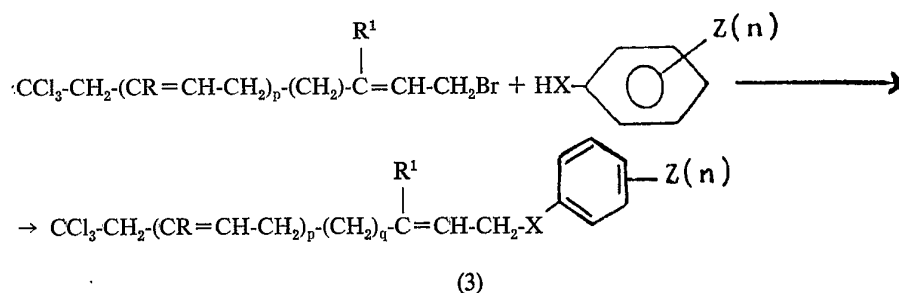


Il metodo di preparazione di tali composti, oggetto della presente invenzione, si avvale di reazioni, in parte note, che partono da materie prime di origine petrolchimica largamente disponibili.

45 Dai chetoni $\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-(CR=CH-CH}_2\text{)}_p\text{-(CH}_2\text{)}_q\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-R}^1$ si arriva ai prodotti della formula I attraverso i seguenti passaggi:

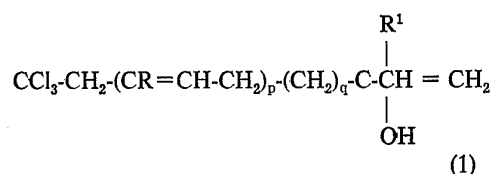
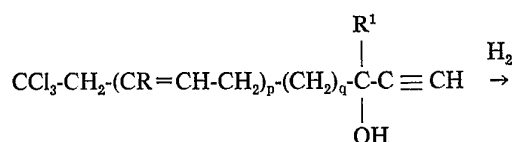
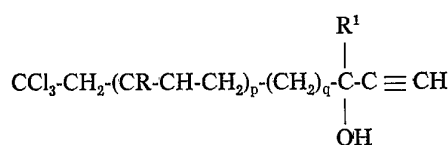
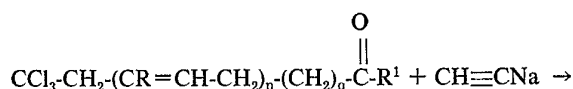


(2)



2°)

All'alcool insaturo 1 si può arrivare anche facendo reagire il chetone di partenza con acetiluro alcalino:

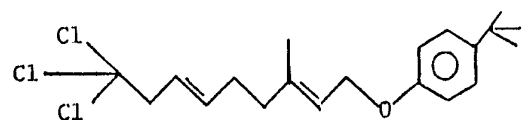


Si prosegue poi come nello schema precedente.

I composti di formula generale I sono dotati sia di buona attività ormonica giovanile, sia di un buon potere acaricida.

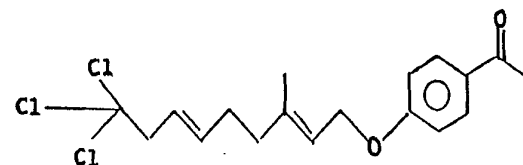
Sono stati preparati, tra gli altri, i seguenti composti di cui viene riportata la formula, la nostra sigla, lo spettro di RMN ed eventualmente altre caratteristiche.

1) Il 4-(9,9,9-tricloro-3-metil-nona-2,6-dienilossi)-terz.-butilbenzene (ns. sigla M 5915)



RMN δ = 1.25 3-CH₃; 1.78 -CH₃; 2.24- CH₂-CH₂; 3.25 CCl₃-CH₂; 4.60 -CH₂-O; 5.55 3H vinilici; 6.7-7.3 4H aromatici in p.p.m.

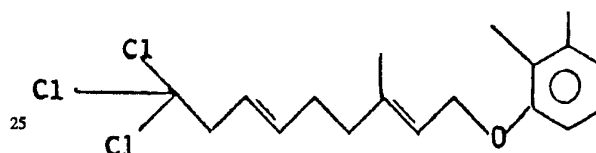
2) Il 4-(9,9,9-tricloro-3-metil-nona-2,6-dienilossi)-acetofenone (ns. sigla M 5916)



RMN δ = parte alifatica analoga composto 1;

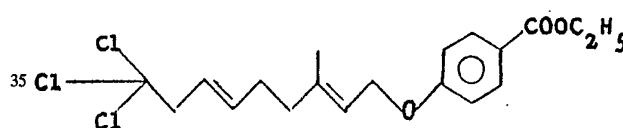
15
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ 2.5 \text{ -C-CH}_3; \\ 6.81-7.80 \text{ 4H aromatici.} \end{array}$

3) L'1-(9,9,9-tricloro-3-metil-nona-2,6-dienilossi)-2,3-dimetilbenzene (ns. sigla M 5917)



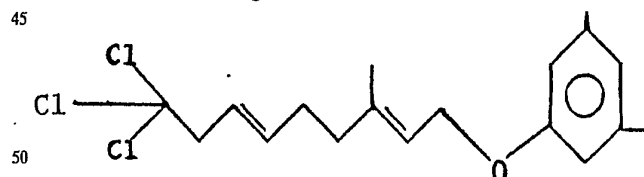
RMN: parte alifatica analoga comp. 1.

30 4) Il 4-(9,9,9-tricloro-3-metil-nona-2,6-dienilossi)-benzoato di etile (ns. sigla 5918)



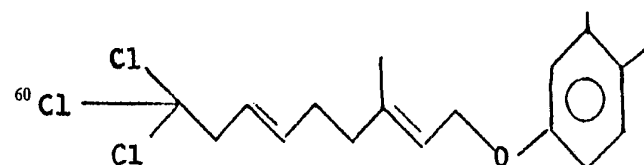
RMN δ = parte alifatica analoga comp. 1;
 40 1.45 -CH₂-CH₃; 4.49 -O-CH₂; 7.0-8.05 4H aromatici.

5) L'1-(9,9,9-tricloro-3-metil-nona-2,6-dienilossi)-3,5-dimetilbenzene (ns. sigla 5919)



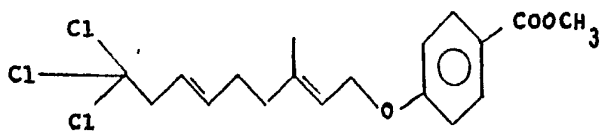
RMN δ = parte alifatica analoga comp. 1;
 50 2.18, 2CH₃; 6.35-6.45, 3H aromatici.

55 6) L'1-(9,9,9-tricloro-3-metil-nona-2,6-dienilossi)-3,4-dimetilbenzene (ns. sigla 5920)



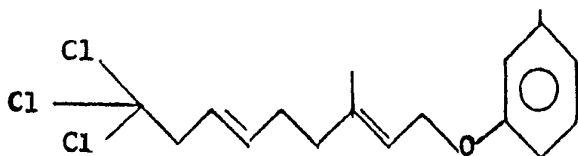
65 RMN δ = parte alifatica analoga comp. 1.

7) Il 4-(9,9,9-tricloro-3-metil-nona-2,6-dienilossi)-benzoato di metile (ns. sigla M 5921)



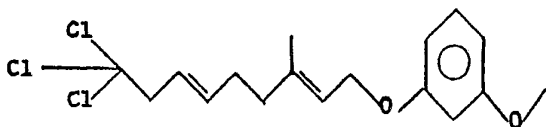
RMN δ = parte alifatica analoga comp. 1;
4,05 -OCH₃; 7.0-8.05 4H aromatici.

8) Il 3-(9,9,9-tricloro-3-metil-nona-2,6-dienilossi)-metilbenzene (ns. sigla M 5923)



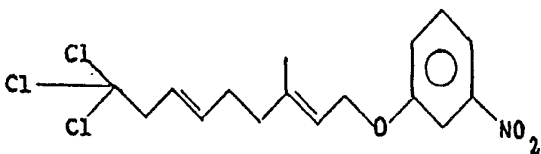
RMN δ = parte alifatica analoga comp. 1;
2.25 CH₃; 6.60-7, 4H aromatici.

9) Il 3-(9,9,9-tricloro-3-metil-nona-2,6-dienilossi)-metossibenzeno (ns. sigla 5924)



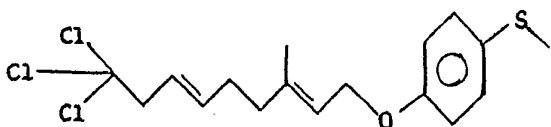
RMN δ = parte alifatica analoga comp. 1;
3.75 OCH₃; 6.50-7.30, 4H aromatici.

10) Il 3-(9,9,9-tricloro-3-metil-nona-2,6-dienilossi)-nitrobenzene (ns. sigla 5925)



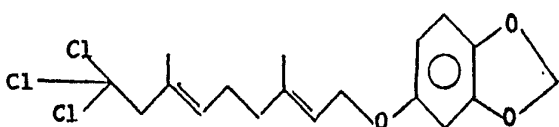
RMN δ = parte alifatica analoga comp. 1;
7.20-7.60, 4H aromatici.

11) Il 4-(9,9,9-tricloro-3-metil-nona-2,6-dienilossi)-metiltiobenzene (ns. sigla M 5926)



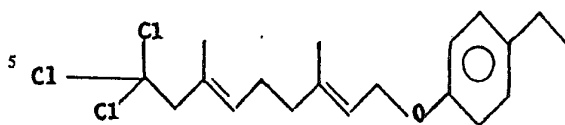
RMN δ = parte alifatica analoga comp. 1;
2.42, S-CH₃; 6.75-7.22, 4H aromatici.

12) L'1-(9,9,9-tricloro-3,7-dimetil-nona-2,6-dienilossi)-3,4-metilendioossibenzene (ns. sigla M 6239)



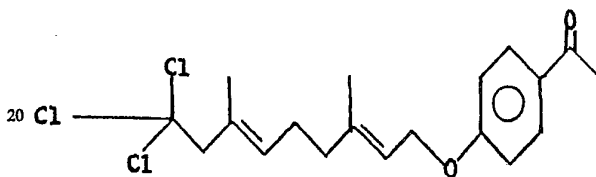
RMN δ = 1.75, -CH₃; 1.88, -CH₃; 2.33, -CH₂-CH₂-;
3.35 CCl₃-CH₂; 4.60, CH₂-O-; 5.5, 2H vinilici;
5.80, -O-CH₂-O; 6.15-6.7, 3H aromatici.

13) Il 4-(9,9,9-tricloro-3,7-dimetil-nona-2,6-dienilossi)-etilbenzene (ns. sigla M 6241)



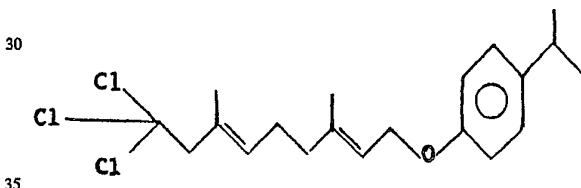
10 RMN δ = parte alifatica analoga comp. 12;
1.19, CH₂-CH₃; 2.58, -CH₂-CH₃; 6.75-7.05,
4H aromatici.

14) Il 4-(9,9,9-tricloro-3,7-dimetil-nona-2,6-dienilossi)-15-acetofenone (ns. sigla M 6242)



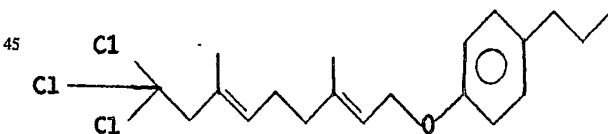
RMN δ = parte alifatica analoga comp. 12;
2.50, O-CH₃; 6.80-7.80, 4H aromatici.

15) Il 4-(9,9,9-tricloro-3,7-dimetil-nona-2,6-dienilossi)-isopropilbenzene (ns. sigla 6243)



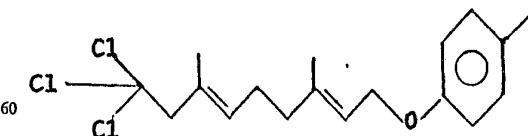
RMN δ = parte alifatica analoga comp. 12;
1.20, 2CH₃; 2.8, -CH(CH₃)₂; 6.80-7.05, 4H aromatici.

16) Il 4-(9,9,9-tricloro-3,7-dimetil-nona-2,6-dienilossi)-n-propilbenzene (ns. sigla 6244)



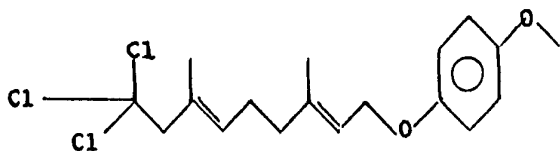
50 RMN δ = parte alifatica analoga comp. 12;
0.70, CH₃; 1.55, CH₂-CH₃; 2.45, -CH₂-
-CH₂-CH₃; 6.7-6.9, 4H aromatici.

17) Il 4-(9,9,9-tricloro-3,7-dimetil-nona-2,6-dienilossi)-55-metilbenzene (ns. sigla 6245)



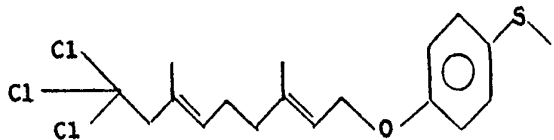
RMN δ = parte alifatica analoga comp. 12;
2.30, -CH₃; 6.75-7.1, 4H aromatici.

18) Il 4-(9,9,9-tricloro-3,7-dimetil-nona-2,6-dienilossi)-metossibenzeno (ns. sigla 6246)



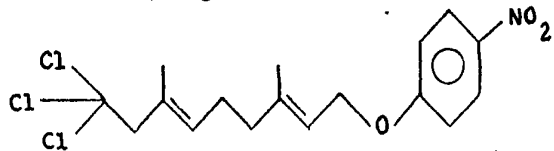
RMN δ = parte alifatica analoga comp. 12;
3.65, -O-CH₃; 6.60, 4H aromatici.

19) II 4-(9,9,9-tricloro-3,7-dimetil-nona-2,6-dienilossi)-
-tiometilbenzene (ns. sigla M 6248)



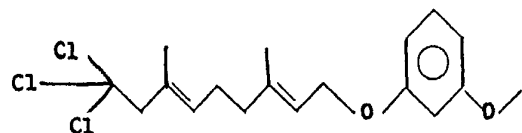
RMN δ = parte alifatica analoga comp. 12;
2.40, -S-CH₃; 6.75-7.20, 4H aromatici.

20) II 4-(9,9,9-tricloro-3,7-dimetil-nona-2,6-dienilossi)-
-nitrobenzene (ns. sigla M 6249)



RMN δ = parte alifatica analoga comp. 12.

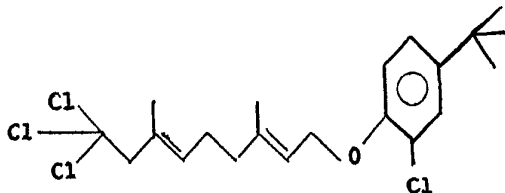
21) II 3-(9,9,9-tricloro-3,7-dimetil-nona-2,6-dienilossi)-
-anisolo (ns. sigla JH 22)



RMN δ = parte alifatica analoga comp. 12;
3.75, -O-CH₃; 6.50-7.30, 4H aromatici.

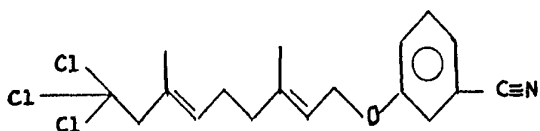
Analisi elementare:
trovato (teorico) C 58 (57.1); H 6.3 (6.1); Cl 27.9 (28.2)%

22) II 2-(9,9,9-tricloro-3,7-dimetil-nona-2,6-dienilossi)-
-5-terz.-butyl-clorobenzene (ns. sigla JH 12)



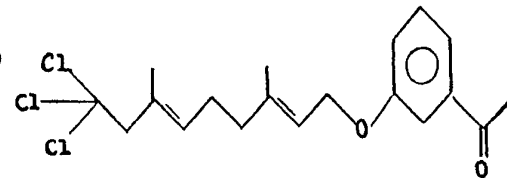
RMN δ = parte alifatica analoga comp. 12;
1.31 3-CH₃; 6.70-7.40, 4H aromatici
An. elem. C 57.2 (57.5); H 6.5 (6.38); Cl 31.5 (32.4)%

23) II 3-(9,9,9-tricloro-3,7-dimetil-nona-2,6-dienilossi)-
-benzonitrile (ns. sigla JH 8)



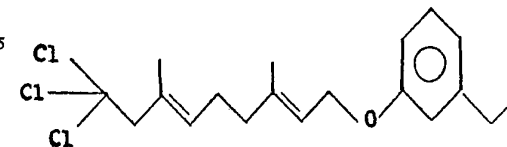
RMN δ = parte alifatica analoga comp. 12;
7.30, 4H aromatici
An. elem. C 57.7 (58.04), H 5.35 (5.38), Cl 27 (28.6) %

24) II 3-(9,9,9-tricloro-3,7-dimetil-nona-2,6-dienilossi)-
-acetofenone (ns. sigla JH 4)



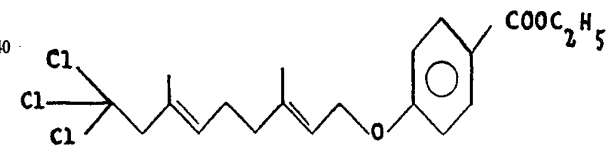
RMN δ = parte alifatica analoga comp. 12;
2.54 -CO-CH₃; 7.0-7.5 4H aromatici
An. elem. C 59.0 (58.54); H 5.9 (5.90); Cl 26.5 (27.34) %

25) II 3-(9,9,9-tricloro-3,7-dimetil-nona-2,6-dienilossi)-
-etilbenzene (ns. sigla JH 7)



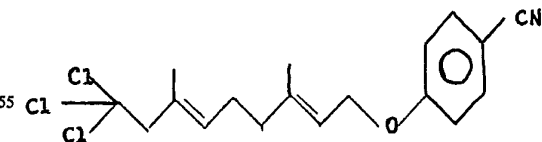
RMN δ = parte alifatica analoga comp. 12;
1.24, -CH₂-CH₃; 2.65, -HC-CH₃; 6.75-7.38,
4H aromatici
An. elem. C 61.0 (60.72); H 6.8 (6.66); Cl 26.7 (28.36)

26) II 4-(9,9,9-tricloro-3,7-dimetil-nona-2,6-dienilossi)-
-benzoato di etile (ns. sigla JH 5)



RMN δ = parte alifatica analoga comp. 12;
1.38 -OCH₂-CH₃; 4.50 -OCH₂-CH₃; 6.9-5-
8.07, 4H aromatici

27) II 4-(9,9,9-tricloro-3,7-dimetil-nona-2,6-dienilossi)-
-benzonitrile



RMN δ = parte alifatica analoga comp. 12;
7.01-7.61, 4H aromatici
An. elem. C 57.5 (57.98) H 5.4 (5.37) N 3.7 (3.76) Cl 27.7 (28.6)

L'attività dei composti sopra elencati, come altri della
stessa serie, varia a seconda del composto e della specie sul-
la quale sono stati saggati. Ad esempio il composto desi-
gnato con la sigla JH 8 ha una buona attività ormonica gio-
vanile a 200 γ /insetto sulla *Spodoptera littoralis*, mentre la

sua attività è nulla alle stesse concentrazioni sul *Tenebrio molitor*.

Per contro il composto M 6249 è altissimamente attivo già a concentrazioni di 20 γ /insetto sul *Tenebrio molitor*, mentre è inattivo a 200 γ /insetto sulla *Spodoptera littoralis*.

Pure l'attività acaricida, varia da composto a composto, e a seconda se saggiata sull'adulto o sulle uova. Il composto M 5918 per esempio, mostra una certa attività acaricida alla concentrazione dello 0,1% sulle uova del *Tetranychus urticae*, mentre è inattivo alle stesse concentrazioni sull'adulto; per contro il composto M 5926 risulta più attivo sull'adulto che sulle uova alle stesse concentrazioni.

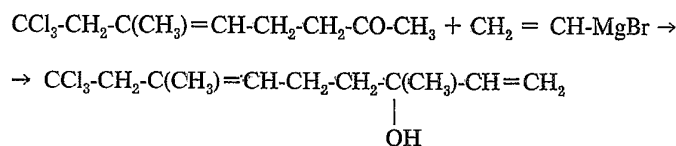
L'attività ormonica giovanile è stata saggiata, nelle condizioni descritte nell'esempio 13, sulle seguenti specie: *Tenebrio molitor*, *Pieris brassicae*, *Spodoptera littoralis* per trattamento topico sulle pupe o larve; *Anagasta kueiella*, *Tribolium confusum*, *Aedes aegypti* per trattamento dell'habitat o del substrato sul quale crescevano le larve. Per la *Musca domestica*, si somministrò il principio attivo sugli adulti e si determinarono le uova non dischiuse dopo determinati periodi, le larve impupatesi, e poi gli adulti nati.

L'attività acaricida è stata saggiata sul *Tetranychus urticae*, sia sull'insetto adulto che sulle uova, come descritto nell'esempio 9.

Allo scopo di meglio illustrare l'invenzione vengono forniti i seguenti esempi.

Esempio 1

Preparazione del 9,9,9-tricloro-3,7-dimetil-nona-1,6-dien-3-olo.



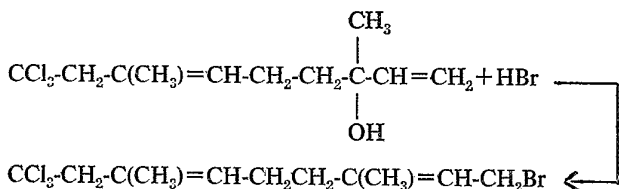
In un pallone da 2000 ml vengono introdotti 33 g di tornitura di magnesio che viene ricoperta con 360 ml di tetraidrofurano anidro. Sotto agitazione ed in atmosfera di azoto si aggiungono goccia a goccia 127 g di bromuro di vinile in 320 ml di tetraidrofurano anidro, in modo che la temperatura non superi i 40° ÷ 50°C.

Terminata l'aggiunta si scalda a ricadere per 30 minuti, quindi si riporta a temperatura ambiente e si introduce, goccia a goccia, una soluzione di 286 g di (E) - 8,8,8-tricloro-6-metil-oct-5-en-2-one in 220 ml di tetraidrofurano anidro, senza superare i 30°C. Terminata l'operazione si lascia a sé per 24 ore a temperatura ambiente; poi la miscela di reazione viene idrolizzata con ghiaccio e cloruro ammonico. Si decanta, si estrae con etere etilico, si lava l'estratto con acqua e si secca su Na_2SO_4 anidro. Dopo evaporazione del solvente e distillazione si ottengono 173 g di un prodotto bollente a 90-95°C a 0,001 mm Hg, che viene identificato come 9,9,9-tricloro-3,7-dimetil-nona-1,6-dien-3-olo in base allo spettro R.M.N.

Esempio 2

Preparazione dell'1-bromo-9,9,9-tricloro-3,7-dimetil-nona-2,6-diene.

Reazione:



105,2 g dell'alcool dell'esempio precedente vengono aggiunti a 0 ÷ 5°C a 194-5 g di una soluzione al 48% di HBr 40 in acqua.

Dopo agitazione per un'ora a 0°C, la miscela di reazione viene versata in acqua e ghiaccio, e lo strato organico separato ed addizionato all'estratto etero della fase acquosa.

Si lava con soluzione acquosa di Na_2CO_3 al 10% p. e 45 quindi con acqua sino a neutralità.

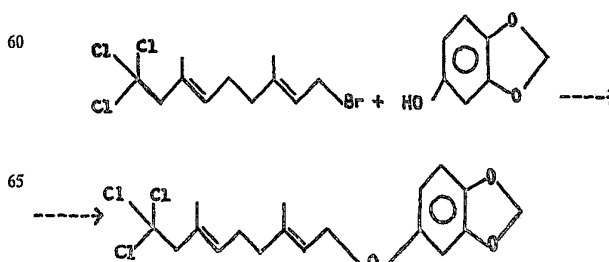
Si essicca su Na_2SO_4 , si evapora l'etere a pressione ridotta, si distilla sotto vuoto: vengono ottenuti 110 g di olio, p. eb. 100-105°C a 0,05 mm Hg.

Alla spettrografia di R.M.N. esso risulta costituito dal 50 70% p. dell'isomero 1-bromo-9,9,9-tricloro-3,7-dimetil-nona-(E)-2, (E)-6-diene e dal 30% dell'isomero 1-bromo-9,9,9-tricloro-3,7-dimetil-nona-(Z)-2-(E)-6-diene.

Esempio 3

Preparazione dell'1-(9,9,9-tricloro-3,7-dimetil-nona-2,6-dienilossi)-3,4-metilendiossibenzene (ns. sigla 6239).

Reazione:



Sotto agitazione, ed in atmosfera inerte, 20,6 g di 3,4-metilen-dioksi-fenolo vengono aggiunti ad una sospensione di K_2CO_3 (20,6 g) in metil-etil-chetone (200 cc).

La miscela viene raffreddata a 0°C ed addizionata di 50 g del bromuro dell'esempio precedente. Si agita per 48 ore a 0°C, quindi la miscela di reazione viene versata in ghiaccio.

Il residuo organico che si separa e gli estratti eteri della fase acquosa riuniti, vengono decolorati con carbone attivo e concentrati a pressione ridotta.

Si ottengono 60 g di 1-(9,9,9-tricloro-3,7-dimetil-nona-2,6-dienilossi)-3,4-metilendirossibenzene.

Lo spettro di R.M.N. compatibile con la struttura prevista, è stato ottenuto su un prodotto purificato per cromatografia in strato sottile preparativa (supporto: gel di silice Merk; solventi: n-esano-etere etilico 90:10).

Esempio 4

Preparazione del 6,6,6-tricloro-3-metil-es-1-en-3-olo.

Utilizzando la procedura descritta nell'esempio 1, da 7 g di 5,5,5-tricloropentano-2-one, 0,9 g di Mg, 4,35 g di bromuro di vinile e 75 ml di THF si sono ottenuti 5,7 g di 6,6,6-tricloro-3-metil-es-1-en-3-olo (p. eb. 105 ÷ 107° a 18 mm Hg).

Esempio 5

Preparazione del 1-bromo-6,6,6-tricloro-3-metil-es-2-ene.

Utilizzando la procedura descritta nell'esempio 2, da 5,7 g di 6,6,6-tricloro-3-metil-es-1-en-3-olo si sono ottenuti 6 g di 1-bromo-6,6,6-tricloro-3-metil-es-2-ene.

Identificato attraverso l'analisi elementare e lo spettro di R.M.N. (CCl_4), δ : 1,7 (s, Me dell'isomero trans), 1,76 (s, Me dell'isomero cis), 2,4 ÷ 2,9 (4H, m, CH_2CH_2), 3,9 (2H, d J $\approx$ 8 Hz, $-CH_2Br$), 5,5 (1H, t J $\approx$ 8 Hz, $=CH-$).

Esempio 6

Preparazione del 1-(6,6,6-tricloro-3-metil-es-2-enilossi)-3,4-metilendirossibenzene.

Operando come descritto nell'esempio 3, da 5 g di 1-bromo-6,6,6-tricloro-3-metil-es-2-ene, si sono ottenuti dopo separazione mediante cromatografia in colonna 3 g di 1-(6,6,6-tricloro-3-metil-es-2-enilossi)-3,4-metilendirossibenzene identificato attraverso l'analisi elementare e lo spettro di R.M.N. [CCl_4 , δ : 1,8 (3H, s, Me), 2,4 ÷ 2,9 (4H, CH, CH_2CH_2), 4,35 (2H, s, OCH_2O), 6,15 (1H, dd J $\approx$ 7,5 e J $\approx$ 2 Hz, aromatico H (6)), 6,35 (1H, d J $\approx$ 2 Hz, aromatico H (2)), 6,56 (1H, d J $\approx$ 7,5 Hz, aromatico H (5))].

Esempio 7

Preparazione dell'1-bromo-9,9,9-tricloro-3-metil-nona-2,6-diene.

Da 65 g di (E)-1,1,1-tricloro-oct-3-en-7-one, preparato come indicato da W.J. Pyne in *J. Org. Chem.* 27, 3483, 1962, operando analogamente a quanto descritto nell'esempio 1 si sono ottenuti 30 g di 9,9,9-tricloro-3-metil-nona-1,6-dien-3-olo. Questo è stato trattato con eccesso di HBr al 40% analogamente a quanto riportato nell'esempio 2, a dare 35 g di un olio a punto di eb. 100 ÷ 102°C a 0,05 mm Hg. In base allo spettro di R.M.N. esso risulta costituito dalla miscela 70:30 di forme E e Z dell'1-bromo-9,9,9-tricloro-3-metil-nona-2,6-diene.

Esempio 8

Preparazione del 1-(9,9,9-tricloro-3-nona-2,6-dienilossi)-3,4-metilendirossibenzene.

Da 4 g di bromuro allilico preparato come descritto nell'esempio precedente ed operando con gli stessi rapporti stechiometrici e le modalità dell'esempio 3, si sono ottenuti 3 g dello juvenoide del titolo (p. eb. 138-145° a 0,001 mm Hg).

Esempio 9

Attività ormonica giovanile su *Tenebrio molitor*, *Tribolium confusum*, *Pieris brassicae*, *Spodoptera littoralis*, *Aedes aegypti*, *Musca domestica*. Le condizioni nelle quali si sono svolti i tests sono qui di seguito riportate specie per specie.

1) *Tenebrio m.*

Pupe di 0 ÷ 24 h di età vengono trattate per applicazione topica sul terz'ultimo urosternite con una soluzione acetonica del prodotto (2 mm³). Rilevamento dei risultati dopo circa 9 gg. allorché gli insetti della tesi testimone hanno completato lo sfarfallamento.

2) *Pieris b.*

Larve dell'ultima età vengono trattate per applicazione topica sui primi urosterniti con una soluzione acetonica del prodotto (2 mm³).

Rilevamento dei risultati ogni 5 giorni circa fino al completo sfarfallamento degli adulti nella tesi testimone.

3) *Spodoptera l.*

Larve dell'ultima età vengono trattate per applicazione topica sui primi urosterniti con soluzione acetonica del prodotto (2 mm³).

Rilevamento dei risultati ogni 5 gg. circa fino al completo sfarfallamento degli adulti nella tesi testimone.

4) *Anagastak.*

5 gr. di farina di mais vengono uniformemente trattati con soluzione acetonica del prodotto. A distanza di 24 ore dal trattamento la farina viene infestata con larve di 21 giorni di età. Rilevamento dei risultati ogni 3-4 giorni a partire dall'inizio della comparsa degli adulti fino al termine dello sfarfallamento nella tesi testimone.

5) *Tribolium c.*

5 gr. di farina di frumento vengono uniformemente trattati con soluzione acetonica del prodotto. Dopo 24 ore dal trattamento la farina viene infestata con larve di 22 giorni di età.

Rilevamento dei risultati dopo ca. 45 giorni allorché gli insetti della tesi testimone hanno compiuto lo sfarfallamento.

6) *Musca d.*

5 gr. di zucchero e 5 gr. di una miscela costituita da zucchero, latte e tuorlo d'uovo in polvere, vengono trattati separatamente con una soluzione acetonica del prodotto.

Dopo l'evaporazione del solvente lo zucchero e la miscela vengono introdotti separatamente in due beker insieme a 50 adulti di mosca, 25 maschi e 25 femmine.

Successivamente alle mosche alimentate con lo zucchero trattato viene somministrata la suddetta miscela a base di uova, ma non trattata con i prodotti in esame. Dopo la prima ovodeposizione, 100 uova vengono trasferite in pabulum. Dopo 2 giorni si rileva la percentuale di uova schiuse, dopo altri 5 giorni si raccolgono e si contano le pupe e dopo 4 giorni infine si rileva la percentuale di adulti sfarfallati.

6) *Aedes aegypti*

3 cc di soluzione acetonica del prodotto vengono aggiunti a 297 cc di acqua di fonte in cui successivamente si trasferiscono 25 larve di 4 giorni di età fornendo un appropriato nutrimento.

Rilevamento dei risultati ogni 2-3 giorni fino al termine dello sfarfallamento nel testimone.

Criteri di valutazione dell'attività per gli insetti test 1, 2, 3, 4, 5, 7.

Come indice di attività si è adottato il rapporto percentuale di individui morti, malformati e anormali rispetto il numero degli individui trattati, come si può dedurre dalla seguente formula:

$$\text{attività} = \frac{\text{individui (morti/malformati/anormali)}}{\text{individui trattati}} \% \quad 5$$

Criteri di valutazione dei risultati del test su *Musca domestica* (6). Come indice di attività si è adottato il rapporto percentuale delle uova non schiuse rispetto al totale di quelle deposte dagli insetti trattati come indicato nella seguente formula:

$$\text{attività} = \frac{\text{uova non schiuse}}{\text{totale uova deposte}} \% \quad 15$$

TABELLA I

Attività ormonica giovanile dei composti dell'invenzione

Prodotto	Tenebrio molitor γ/ins. 200 20		Tribolium confusum p.p.m. % 2000	Pieris brassicae γ/ins. 200	Spodoptera littoralis γ/ins. 200	Anagasta kuehniella p.p.m. 2000	Aedes aegypti p.p.m. 20	Musca domestica adulti % 1
M 6239	100	100	98	100	100	100	100	100
M 6241	100	100	100	—	100	76	49	1
M 6242	100	100	100	100	34	70	35	36
M 6249	100	55	100	—	0	52	38	2
M 5926	71	—	48	—	0	94	31	40
M 5921	0		18	—	33	83	30	80
JH 3	0		11	0	0	5	57	57

Esempio 10

Attività acaricida su adulti e uova di *Tetranychus urticae*.

Le condizioni nelle quali sono stati condotti i tests sono le seguenti.

Uova: Dischetti di foglie di fagiolo vennero infestati con uova dell'acaro e successivamente trattati per irrorazione con una dispersione acquosa a concentrazioni dello 0,1 % del prodotto in esame. La percentuale di mortalità (dischetti non trattati = 0) viene riportata nella tabella II.

Adulti: Dischetti di foglie di fagiolo vennero infestati con adulti dell'acaro e successivamente trattati con una dispersione acquosa a concentrazioni dello 0,1 % del prodotto in esame. La percentuale di mortalità (dischetti non trattati = 0) viene riportata nella tabella II.

TABELLA II

Attività acaricida su adulti e uova di *Tetranychus urticae* dei prodotti dell'invenzione a concentrazioni dello 0,1 %.

Prodotto	Tetranychus urticae	
	Adulti	Uova
M 6239	18	15
M 6242	24	8
M 6244	27	80
M 5925	38	49
M 5926	79	64
M 5915	48	11
M 5917	87	83
M 5920	66	83