

FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 649

(21) PV 231-89.Q
(22) Přihlášeno 13 01 89

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 33/02
C 07 C 69/587

(40) Zveřejněno 12 09 89
(45) Vydáno 05 02 91

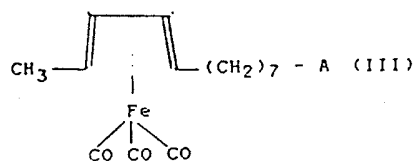
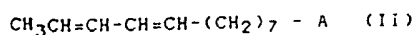
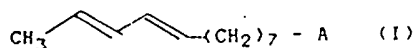
(75) Autor vynálezu

STREINZ LUDVÍK,
VRKOČ JAN,
KONEČNÝ KAREL,
ROMAŇUK MIROSLAV, PRAHA

(54)

Způsob přípravy (8E, 10E)-8, 10 -
-dodekadien-1-olu a jeho acetátu

(57) (8E, 10E)-8,10-dodekadien-1-ol a jeho
acetát obecného vzorce I se připravují
reakcí směsi isomerů sloučeniny obecného
vzorce II s pentakarbonylem železa, načež
se získaný derivát obecného vzorce III
oxidativně štěpí.
Sloučeniny připravené podle vynálezu jsou
feromony významných hmyzích škůdců.



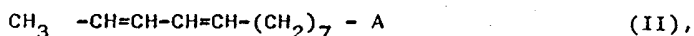
Vynález se týká způsobu přípravy (8E,10E)-8,10-dodekadien-1-olu a jeho acetátu, které jsou sexuálními feromony některých hmyzích škůdců.

Látky obsahující systém dvou konjugovaných dvojných vazeb patří mezi sexuální feromony některých hmyzích škůdců řádu motýlů. Tyto látky se v poslední době stále více používají při integrované ochraně rostlin. Pro praktické použití je nezbytné, aby syntetizovaná látka byla strukturně co nejvíce podobná přírodnímu feromonu. To platí speciálně u výše uvedeného typu feromonu s konjugovaným dienovým systémem, kde z hlediska biologické aktivity hraje konfigurace na dvojných vazbách klíčovou roli. Tyto látky se získávají dvojím způsobem a to buď stereospecifickými syntesami (Roelofs W. L. a J. Science 174, 4006, 297 (1971)), které jsou však velmi složité a náročné na čas a dělicí techniky, nebo nestereospecifickými metodami s následující isomerisací dvojných vazeb na žádané isomery (Saxton aj., J. Chem. Soc. Chem. Commun. 12, 1449 (1987)).

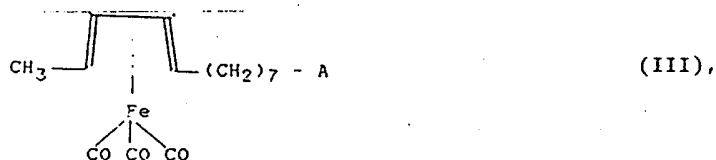
Předmětem vynálezu je způsob přípravy (8E, 10E)-8,10-dodekadien-1-olu a jeho derivátu obecného vzorce I



kde A je skupina OH nebo OCOCH_3 ,
který se vyznačuje tím, že se látka obecného vzorce II



nechá reagovat s pentakarbonylem železa v inertním organickém rozpouštědle, s výhodou v diethylen glykoldimethyletheru při teplotě 140°C , načež se získaný derivát obecného vzorce III



kde A má výše uvedený význam, oxidativně štěpí v přítomnosti CuCl_2 v inertním organickém rozpouštědle, s výhodou v methanolu.

Tento postup umožňuje isomerisaci 1,3-dienového systému směsi isomerů na žádaný E,E-isomer, který vykazuje nejvyšší biologické aktivity. Uvedené reakce jsou velmi jednoduché a používají snadno dostupné chemikálie. Pro dělení se běžně využívá obecně známých chromatografických technik např. kolonové chromatografie na silikagelu a průběh reakce lze sledovat pomocí tenkovrstvé chromatografie. Reakce poskytují poměrně dobré výtěžky vysoce čistého feromonu.

Vynález je blíže objasněn v následujících příkladech, které jej však žádným způsobem neomezuji.

Příklad 1

Příprava trikarbonyl/(8,9,10,11- η)-8,10-dodekadien-1-ol/-železa

1,8 g (9,9 mmol) dodekadien-1-olu, obsahující 60 % (8E,10E)- a 29 % (8Z,10Z)-, (8E,10Z)- a (8Z,10E)-isomerů se smísí s 2,1 ml (19,7 mmol) pentakarbonylu železa v 10 ml diethylenglykoldimethyletheru za současného míchání magnetickým míchadlem. Po 16-ti hodinách zahřívání se reakční směs ochladí, naředí 8 ml etheru a chromatografuje na 90 g silikagelu. Jako eluentu bylo použito směsi petroletheru s etherem v poměru 1 : 1. Chromatografie poskytne 3,6 g odparku, který obsahuje směs produktu s diethylenglykoldimethyletherem.

Rozpouštědlo se oddestiluje zahříváním na 60 °C při tlaku 13,3 Pa. Výtěžek je 1,11 g.

Pro $C_{15}H_{22}FeO_4$ (322,18) vypočteno : 55,92 % C, 6,88 % H, nalezeno: 56,55 % C, 7,17 % H. IR(CCl_4) : 3640, 2043, 1977, 1968, 1073, 1059, 1035 cm^{-1} .

Příklad 2

Příprava (8E,10E)-8,10-dodekadien-1-olu.

0,3 g látky připravené podle příkladu 1 se smísí s 0,3 g $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ve 2 ml 99% ethanolu a míchá magnetickým míchadlem při teplotě místnosti. Po 20-ti minutách se ethanol odpaří za vakua, odparek naředí směsí petrolether/ether=1/1 a chromatografuje na 10 g silikagelu. Získaný produkt podle plynové chromatografie obsahuje 93 % (8E,10E)-8,10-dodekadien-1-olu a krystalisací z pentanu při -30 °C se získá produkt 99,5 % čistoty.

Příklad 3

Příprava trikarbonyl/(8,9,10,11- η)-8,10-dodekadien-1-yl-acetát/železa

Látka byla připravena postupem podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se jako výchozího materiálu použilo 0,2 g 8,10-dodekadien-1-yl-acetátu, který obsahoval stejný poměr isomerů, jaký je uveden v příkladu 1. Bylo získáno 0,12 g produktu (52 %).

Pro $C_{17}H_{24}FeO_5$ (364,2) vypočteno : 56,0 % C, 6,64 % H, nalezeno : 56,48 % C, 6,67 % H. IR(CCl_4) : 2042, 1974, 1743, 1243 cm^{-1}

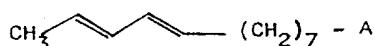
Příklad 4

Příprava (8E,10E)-8,10-dodekadien-1-yl-acetátu.

Látka byla připravena podle příkladu 2 s tím rozdílem, že se jako výchozího materiálu použilo 0,12 g trikarbonyl/(8,9,10,11- η)-8,10-dodekadien-1-yl-acetát/železa. Bylo získáno 0,11 g produktu o čistotě 96 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy (8E,10E)-8,10-dodekadien-1-olu a jeho acetátu obecného vzorce I



(I),

kde A je skupina OH nebo OCOCH_3 ,
 vyznačený tím, že se směs isomerů obecného vzorce II



kde A má výše uvedený význam,
 nechá reagovat s pentakarbonylem železa v inertním organickém rozpouštědle s výhodou
 v diethylenglykoldimethyletheru při teplotě $60 - 140^\circ\text{C}$, načež se získaný derivát
 obecného vzorce III



kde A má výše uvedený význam, oxidativně štěpí v přítomnosti CuCl_2 v inertním organickém rozpouštědle, s výhodou v methanolu.