ČESKÁ REPUBLIKA

(19)

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU (12)

(22) 24.09.92

(32) 24.10.91

(31) 91/4135064

(33) DE

(40) 15.12.94

(21) 638-94

(13) A3

5(51)

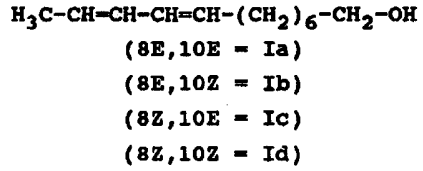
C 07 C 33/02
C 07 C 43/313
C 07 C 43/315
C 07 C 29/62
C 07 C 41/54
C 07 C 41/48
C 07 C 29/60

(71) BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Klein Ulrich, Linburgerhof, DE;
Neumann Ulrich, Schifferstadt, DE;
Mackenroth Wolfgang, Bad Duerkheim, DE;
Renz Guenter, Mannheim, DE;
Mackenroth Christianne, Bad Duerkheim, DE;
Buschmann Ernst, Ludwigshafen, DE;
De Kramer Jan Jacobus, Limburgerhof, DE;
Milli Roland, Ilvesheim, DE;

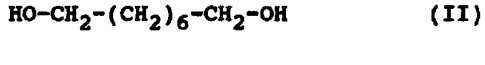
(54) Způsob výroby, meziprodukty pro výrobu a použití směsi z isomerů dodekadienolu

(57) Je popsán způsob výroby směsi 8E,10E-dodekadienolu (sloučeniny vzorce Ia), 8E,10Z-dodekadienolu (sloučeniny vzorce Ib), 8Z,10E-dodekadienolu (sloučeniny vzorce Ic) a 8Z, -dodekadienolu (sloučeniny vzorce Id), při kterém se vychází z 1,8-oktandiolu vzorce II, který se pomocí halogenačního činidla převede na halogenovaný derivát obecného vzorce III, derivát obecného vzorce III se poté nechá reagovat s vinyletherem obecného vzorce IV na acetal obecného vzorce V, obecného vzorce V se v přítomnosti hořčíku převede krotonaldehydem na alkenol obecného vzorce VI a ze sloučeniny obecného vzorce VI se odštěpí v přítomnosti kyseliny chránicí skupina alkoholu a eliminuje hydroxylová funkce. Dále jsou popsány nové meziprodukty prot tento způsob výroby, stejně jako způsob potlačování obaleče jablečného (Cydia pomonella) metodou narušující páření, prováděnou za použití této směsi.

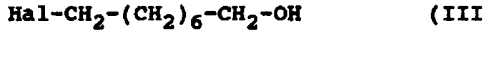


$$H_3C-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_6-CH_2-OH$$

(8E,10E = Ia)
(8E,10Z = Ib)
(8Z,10E = Ic)
(8Z,10Z = Id)



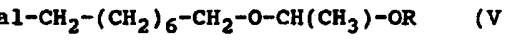
$$HO-CH_2-(CH_2)_6-CH_2-OH \qquad (II)$$



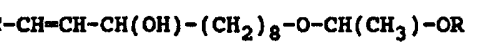
$$Hal-CH_2-(CH_2)_6-CH_2-OH \qquad (III)$$



$$H_2C=CH-O-R \qquad (IV)$$



$$Hal-CH_2-(CH_2)_6-CH_2-O-CH(CH_3)-OR \qquad (V)$$



$$H_3C-CH=CH-CH(OH)-(CH_2)_8-O-CH(CH_3)-OR \qquad (VI)$$

PV 638-94

PŘÚ. ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ
8. III. 94
DOŠLO
19 21 6
8.j.

Způsob výroby, meziprodukty pro výrobu a použití směsi z isomerů dodekadienolu

Oblast techniky

Tento vynález se týká způsobu výroby směsi 8E,10E-dodekadienolu (sloučeniny vzorce Ia), 8E,10Z-dodekadienolu (sloučeniny vzorce Ib), 8Z,10E-dodekadienolu (sloučeniny vzorce Ic) a 8Z,10Z-dodekadienolu (sloučeniny vzorce Id)

$$H_3C-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_6-CH_2-OH$$

(8E,10E = Ia)
(8E,10Z = Ib)
(8Z,10E = Ic)
(8Z,10Z = Id)

který spočívá v tom, že se 1,8-oktandiol vzorce II

$$HO-CH_2-(CH_2)_6-CH_2-OH \qquad (II)$$

převede o sobě známým způsobem v rozpouštědle v přítomnosti halogenačního činidla na halogenovaný derivát obecného vzorce III

$$Hal-CH_2-(CH_2)_6-CH_2-OH \qquad (III)$$

ve kterém

Hal představuje atom halogenu,

derivát obecného vzorce III se poté nechá reagovat s vinyletherem obecného vzorce IV

$$H_2C=CH-O-R \qquad (IV)$$

ve kterém

R představuje C-organický zbytek,

o sobě známým způsobem v přítomnosti kyseliny na acetal obecného vzorce V

$$Hal\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_6\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH(CH_3)\text{-}OR \quad (V)$$

ve kterém

R a Hal mají významy uvedené výše,

acetal obecného vzorce V se v přítomnosti hořčíku převede krotonaldehydem na alkenol obecného vzorce VI

$$H_3C\text{-}CH{=}CH\text{-}CH(OH)\text{-}(CH_2)_8\text{-}O\text{-}CH(CH_3)\text{-}OR \quad (VI)$$

ve kterém

R má význam uvedený výše,

a ze sloučeniny obecného vzorce VI se odštěpí v přítomnosti kyseliny chránicí skupina alkoholu a eliminuje hydroxylová funkce.

Tento vynález se dále týká nových meziproduktů pro jejich výrobu, stejně jako způsobu potlačování obaleče jablečného (Cydia pomonella) podle metody narušující páření, za použití této směsi.

Obaleč jablečný je důležitým škůdcem při pěstování jabloní.

Dosavadní stav techniky

Až dosud se obaleč jablečný nespecificky potlačoval obvyklými způsoby, to znamená za použití insekticidů. Metoda směřující k cíli by mohla nacházet použití po nalezení látky způsobující vábení u obaleče jablečného (Roeloffs a kol., DE-A 21 23 434). Je známo, že u motýlů před přípravou na páření samičí zvířata produkují látku způsobující vábení (feromon) a vylučují tuto látku do okolí. Samčí motýli stejného druhu mohou nacházet samičky pomocí této páchnoucí látky.

V zásadě jsou tři odlišné možnosti ochrany rostlin při použití látky způsobující vábení:

1. Sledovací technika

Tak zvané feromonové návnady vybavené syntetickými návnadami pro vábení se rozvěsí v oblasti potenciálního napadení. Odchyt samčích motýlů pomocí pastí poskytuje důkaz o výskytu škůdce. Kromě toho se může odvodit důkaz o síle napadení a správném časovém okamžiku pro potlačování.

2. Zachycovací technika

Návnada se může kombinovat s insekticidními účinnými látkami. Existuje možnost, že se návnada nebo past ošetří společně insekticidy nebo těmi se ošetří pouze bezprostřední okolí pasti a tím se potom může usmrtit větší část dále odstraňované samčí populace motýlů, která podlehla vábení. Biotopové zatížení se redukuje na obhajitelnou míru.

3. Metoda narušující páření

Konečně se mohou škůdci potlačovat způsobem prosycení

vzdušného prostoru látkou způsobující vábení nebo podobně působící látkou. Samčí motýli jsou vyrušeny při nacházení samiček. Tím se sníží páření těchto živočichů.

V tomto případě se v celé oblasti rostlinné kultury určené k ochraně rozšíří větší množství látky způsobující vábení ve vzdušném prostoru, takže samečci všude mohou zjistit přítomnost pachové látky a tím ztrácejí své obvyklé chování umožňující orientaci.

Především u třetí metody (metody narušující páření) jde o krajně selektivní a také účinnou možnost potlačování nežádoucího druhu při šetrném chování k necíleným organizmům, zvláště všem prospěšným jedincům.

Také podle této metody je zapotřebí pouze poměrně malé množství účinné látky, která často odpovídá pouze zlomku obvyklé dávky klasické insekticidní účinné látky (srov. vyd. Birch, Pheromones, North Holland Publ. Co. /1974/).

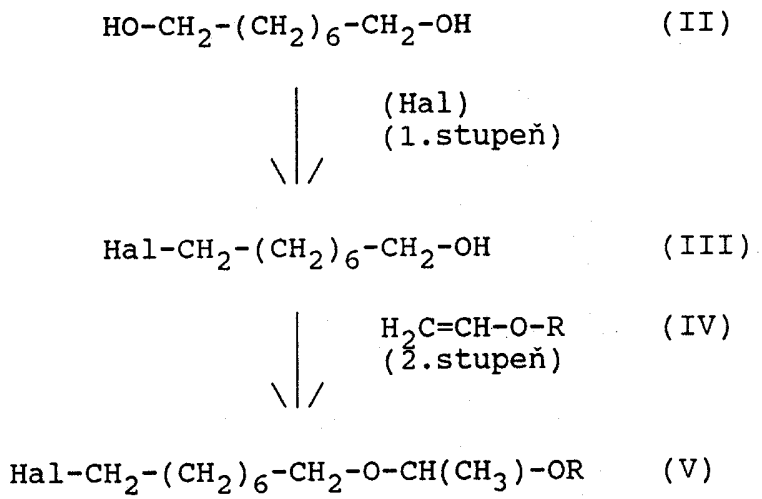
Metody 1 a 2 jsou potud nevýhodné, že látka způsobující vábení syntetického původu musí být naprosto přesně stejná s přirozenou předlohu s ohledem na strukturu a na čistotu (Minks a Voermann, Entomologia exp. and appl. 16, 341-349 /1973/, stejně jako Wegler, Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel 6, 167 /1981/). Technické směsi mimo jiné pravidelně selhávají při pokusech odchytu do pastí.

Podle zkušeností získaných u metody 1 a 2 bylo přijato, že také metoda 3 se může uskutečnit pouze s vysoce čistým feromonem obaleče jablečného. Tudíž se až dosud používal pro způsob narušující páření pouze čistý 8E,10E--dodekadienol (G. H. L. Rothschild, Insect. Suppr. Controlled Release Pheromonic Synt. 2, 117-134).

Podstata vynálezu

Nyní bylo nalezeno, že překvapivě směs čtyř stereomerů 8E,10E-dodekadienolu (sloučeniny vzorce Ia), 8E,10Z-dodekadienolu (sloučeniny vzorce Ib), 8Z,10E-dodekadienolu (sloučeniny vzorce Ic) a 8Z,10Z-dodekadienolu (sloučeniny vzorce Id) se rovněž může použít s dobrým úspěchem při způsobu narušujícím páření.

Použitá směs se dostane zvláště výhodně, jestliže se 1,8-oktandiol vzorce II o sobě známým způsobem převede v rozpouštědle v přítomnosti halogenačního činidla na halogenový derivát obecného vzorce III, sloučenina obecného vzorce III se poté nechá reagovat s vinyletherem obecného vzorce IV v přítomnosti kyseliny na acetal obecného vzorce V, sloučenina obecného vzorce V se převede hořčíkem a krotonaldehydem na alkenol obecného vzorce VI a ze sloučeniny obecného vzorce VI v přítomnosti kyseliny se současně odštěpí chránicí skupina alkoholu a eliminuje hydroxylová funkce, jak znázorňuje toto reakční schéma:





$H_3C-CH=CH-CH(OH)-(CH_2)_8-O-CH(CH_3)-OR$ (VI)



$H_3C-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_6-CH_2-OH$

(8E,10E = Ia)
(8E,10Z = Ib)
(8Z,10E = Ic)
(8Z,10Z = Id)

V obecných vzorcích III a V představuje Hal atom halogenu, jako je atom fluoru, chloru, bromu a jodu, s výhodou atom chloru a bromu.

R v obecných vzorcích IV, V a VI znamená C-organický zbytek, s výhodou

- alkylovou skupinu s až 8 atomy uhlíku, zvláště methyl, ethyl, propyl, 1-methylethyl, butyl, 1-methylpropyl, 2-methylpropyl a 1,1-dimethylpropyl,

- cykloalkylovou skupinu s až 6 atomy uhlíku, zvláště cyklopropyl, cyklobutyl, cyklopentyl a cyklohexyl a

- halogenalkylovou skupinu s až 6 atomy uhlíku, jako zvláště v koncové poloze atomem fluoru, chloru nebo bromu jednou nebo dvakrát substituovanou alkylovou skupinu s přímým řetězcem, jako je 2-fluorethyl, 3-fluorpropyl, 4-fluorbutyl, 5-fluorpentyl, 6-fluorhexyl, 7-fluorheptyl, 8-fluoroktyl, 2-chlorethyl, 3-chlorpropyl, 4-chlorbutyl, 5-chlorpentyl,

6-chlorhexyl, 7-chlorheptyl, 8-chloroktyl, 2-bromethyl, 3-brompropyl, 4-brombutyl, 5-brompentyl, 6-bromhexyl, 7-bromheptyl, 8-bromoktyl, 2,2-difluorethyl, 3,3-difluorpropyl, 4,4-difluorbutyl, 5,5-difluorpentyl, 6,6-difluorhexyl, 7,7-difluorheptyl, 8,8-difluoroktyl, 2,2-dichlorethyl, 3,3-dichlorpropyl, 4,4-dichlorbutyl, 5,5-dichlorpentyl, 6,6-dichlorhexyl, 7,7-dichlorheptyl, 8,8-dichloroktyl, 2,2-dibromethyl, 3,3-dibrompropyl, 4,4-dibrombutyl, 5,5-dibrompentyl, 6,6-dibromhexyl, 7,7-dibromheptyl a 8,8-dibromoktyl.

Jednotlivé stupně tohoto způsobu výroby se provádějí takto:

1. stupeň

(Rossi, Synthesis, 359 /1981/, Chapman a kol., J. Am. Chem. Soc. 100, 4878 /1979/)

Reakce sloučeniny vzorce II s halogenačním činidlem se obvykle provádí za teplot od 20 do 180 °C, s výhodou od 80 do 120 °C.

Vhodná rozpouštědla jsou alifatické uhlovodíky, jako pentan, hexan, cyklohexan a petrolether, aromatické uhlovodíky, jako toluen, o-, m- a p-xylen, halogenované uhlovodíky, jako methylenchlorid, chloroform a chlorbenzen, ethery, jako diethylether, diisopropylether, terc.-butylmethylether, dioxan, anisol a tetrahydrofuran, nitrily, jako acetonitril a propionitril, ketony, jako aceton, methylethylketon, diethylketon a terc.-butylmethylketon, alkoholy, jako methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol a terc.-butanol, jakož i dimethylsulfoxid a dimethylformamid, zvláště výhodně toluen, o-, m- a p-xylen, stejně jako chlorbenzen.

Mohou se také používat směsi uvedených rozpouštědel.

Jako halogenační činidla přicházejí v úvahu bromid fosforečný, chlorid fosforečný a thionylchlorid, s výhodou kyselina bromovodíková a kyselina jodovodíková, zvláště kyseliny chlorovodíková.

Halogenační činidla se mohou obecně používat v ekvimolárním množství, mohou se však také použít v přebytku nebo popřípadě jako rozpouštědlo.

Edukty se používají obecně ve vzájemně ekvimolárním množství. Při použití kyseliny halogenovodíkové může být pro výtěžek také výhodné použít kyseliny v přebytku nebo v menším množství, vztaženo na oktandiol.

1,8-Oktandiol, potřebný pro výrobu derivátu obecného vzorce III, je také znám z literatury (Bouveault a kol., Bull. Soc. Chim. Fr. 31 (3), 1204).

Reakční směs se může zpracovat obvyklým způsobem, například smísením s vodou, oddělením fází a popřípadě chromatografickým čištěním surové sloučeniny. Meziprodukty a konečné sloučeniny vznikají z části ve formě bezbarvého nebo slabě nahnědlého viskozního oleje, který se může zbavit za sníženého tlaku a při mírně zvýšené teplotě těkavých podílů nebo se může vyčistit. Pokud meziprodukty a konečné sloučeniny se získávají jako tuhé sloučeniny, může se čištění provádět také rekrystalizací nebo digerací.

2. stupeň

(Chládek a kol., Chem. Ind., 171 /1964)

Reakce sloučeniny obecného vzorce III se sloučeninou obecného vzorce IV se obvykle provádí za teplot od -20 do 60 °C, s výhodou od 0 do 20 °C.

Vhodná rozpouštědla jsou alifatické uhlovodíky, jako pentan, hexan, cyklohexan a petrolether, aromatické uhlovodíky, jako toluen, o-, m- a p-xylen, halogenované uhlovodíky, jako methylenchlorid, chloroform a chlorbenzen, ethery, jako diethylether, diisopropylether, terc.-butylmethylether, dioxan, anisol a tetrahydrofuran, nitrily, jako acetonitril a propionitril, ketony, jako aceton, methylethylketon, diethylketon a terc.-butylmethylketon, alkoholy, jako methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol a terc.-butanol, jakož i dimethylsulfoxid a dimethylformamid, zvláště výhodně ethery, jako tetrahydrofuran a terc.-butylmethylether.

Mohou se však používat také směsi uvedených rozpouštědel. Kromě toho se reakce může provádět bez použití rozpouštědla.

Jako kyseliny a kyselé katalyzátory nacházejí použití anorganické kyseliny, jako je kyselina fluorovodíková, kyseliny chlorovodíková, kyselina bromovodíková, kyselina sírová a kyselina chloristá, Lewisovy kyseliny, jako fluorid boritý, chlorid hlinitý, chlorid železitý, chlorid cíničitý, chlorid titaničitý a chlorid zinečnatý, stejně jako organické kyseliny, jako je kyselina mravenčí, kyselina octová, kyselina propionová, kyselina benzensulfonová, kyselina o-, m- a p-toluensulfonová, kyselina oxalová, kyselina citronová a kyselina trifluoroctová.

Kyseliny se obecně mohou používat v katalytickém množství, mohou se však používat také v ekvimolárním množství, v přebytku nebo jako rozpouštědlo.

Edukty mohou obecně vzájemně reagovat v ekvimolárních množstvích. Pro výtěžek může být také výhodné, aby se používal vinylether v přebytku nebo malém množství, vztaženo na chloroktanol.

Vinylethery obecného vzorce IV, potřebné pro výrobu derivátů obecného vzorce V, jsou známé z literatury (Reppe, Liebigs Ann. Chem. 601, 84 /1956/) nebo se mohou vyrobit způsoby, které jsou v literatuře popsány.

Reakční směs se může zpracovat obvyklým způsobem, například smísením s vodou, oddělením fází a popřípadě chromatografickým čištěním surové sloučeniny. Meziprodukty a konečné sloučeniny odpadají částečně ve formě bezbarvého nebo slabě nahnědlého viskozního oleje, který se může zbavit za sníženého tlaku a při mírně zvýšené teplotě těkavých podílů nebo se může vyčistit. Pokud meziprodukty a konečné sloučeniny se získávají jako tuhé sloučeniny, může se čištění provádět také rekrystalizací nebo digerací.

3. stupeň

(Henze a kol., J. Org. Chem. 7, 326 /1942/)

Reakce sloučeniny obecného vzorce V s krotonaldehydem v přítomnosti hořčíku se provádí obvykle za teplot od -20 do 80 °C, s výhodou od 0 do 40 °C.

Vhodnými rozpouštědly jsou alifatické uhlovodíky, jako pentan, hexan, cyklohexan a petrolether, aromatické uhlovodíky, jako toluen, o-, m- a p-xylen, halogenované uhlovodíky, jako methylenchlorid, chloroform a chlorbenzen, ethery, jako diethylether, diisopropylether, terc.-butylmethylether, dioxan, anisol a tetrahydrofuran, nitrily, jako acetonitril

a propionitril, ketony, jako aceton, methylethylketon, diethylketon a terc.-butylmethylketon, alkoholy, jako methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol a terc.-butanol, jakož i dimethylsulfoxid a dimethylformamid, zvláště výhodně ethery, jako diethylether a tetrahydrofuran.

Mohou se však také používat směsi uvedených rozpouštědel.

Hořčík se obecně používá v ekvimolárních množstvích ve formě hoblin, může se však také použít v přebytku od 0,1 do 100 % molárních, s výhodou od 0,1 do 50 % molárních, zvláště od 0,1 do 20 % molárních.

Edukty (sloučeniny obecného vzorce V a krotonaldehydu) se nechávají vzájemně reagovat obecně v ekvimolárních množstvích. Pro výtěžek může být výhodné, když se krotonaldehyd použije v přebytku od 0,1 do 50 % molárních, s výhodou od 0,1 do 20 % molárních, zvláště od 0,1 do 10 % molárních, vztaženo na sloučeninu obecného vzorce V.

Reakční směs se může zpracovat obvyklým způsobem, například smísením s vodou, oddělením fází a popřípadě chromatografickým čištěním surové sloučeniny. Meziprodukty a konečné sloučeniny se dostávají z části ve formě bezbarvého nebo slabě nahnědlého viskozního oleje, který se může zbavit za sníženého tlaku a při mírně zvýšené teplotě těkavých podílů nebo se může vyčistit. Pokud meziprodukty a konečné sloučeniny se získávají jako tuhé sloučeniny, může se čištění provádět také rekrystalizací nebo digerací.

4. stupeň

(Chavamie a kol., Bull. Soc. Chim. Belg. 22, 410 /1908/)

Odštěpení chránicí skupiny alkoholu a současně eliminace hydroxylové funkce se obvykle provádí za teplot od -20 do 150 °C, s výhodou od 40 do 80 °C.

Vhodná rozpouštědla jsou alifatické uhlovodíky, jako pentan, hexan, cyklohexan a petrolether, aromatické uhlovodíky, jako toluen, o-, m- a p-xylen, jakož i vysokovroucí sloučeniny, jako dialkylestery kyseliny ftalové s 1 až 8 atomy uhlíku v alkylové části, jako je dimethylester kyseliny ftalové, diethylester kyseliny ftalové, dipropylester kyseliny ftalové, di-1-methylethylester kyseliny ftalové, dibutylester kyseliny ftalové, dipentylester kyseliny ftalové, dihexylester kyseliny ftalové, dioktylester kyseliny ftalové a di-2-ethylhexylester kyseliny ftalové, obzvláště výhodně dibutylester kyseliny ftalové, dipentylester kyseliny ftalové, dihexylester kyseliny ftalové a di-2-ethylhexylester kyseliny ftalové.

Mohou se však také použít směsi uvedených rozpouštědel.

Jako kyseliny a kyselé katalyzátory nacházejí použití anorganické kyseliny, jako je kyselina fluorovodíková, kyseliny chlorovodíková, kyselina bromovodíková, kyselina sírová a kyselina chloristá, Lewisovy kyseliny, jako fluorid boritý, chlorid hlinitý, chlorid železitý, chlorid cíničitý, chlorid titaničitý a chlorid zinečnatý, stejně jako organické kyseliny, jako je kyseliny mravenčí, kyseliny octová, kyselina propionová, kyselina oxalová, kyselina citronová a kyselina trifluoroctová.

Kyseliny se obecně mohou používat v katalytickém množství, mohou se však používat také v ekvimolárním množství, v přebytku nebo popřípadě jako rozpouštědlo.

Jako zvláště výhodná reakce pro syntézu dodekadienolů obecného vzorce Ia až Id ze sloučeniny obecného vzorce VI se ukazuje reakce sloučeniny obecného vzorce VI s acetanhydridem a kyselinou sírovou (Chavamie a van Roelen, Bull. Soc. Chim. Belg. 22, 410 /1908/) v cyklických a acyklických etherech, jako je diethylether, tetrahydrofuran nebo dioxan, aromatických uhlovodících, jako je benzol, toluen nebo xylen, alifatických uhlovodících, jako je pentan, hexan, heptan nebo cyklohexan nebo halogenovaných uhlovodících, jako je dichlormethan, dichlorethan nebo trichlorethan, při teplotách od -20 °C do 100 °C.

Přitom se v jednom reakčním kroku eliminuje voda a odštěpuje chránicí skupina.

Tímto způsobem získaná směs se může podrobit isomerační reakci, aby se zvýšil podíl 8E,10E-dodekadienolu.

K tomu se reakční směs zahřívá s katalytickým množstvím 4-chlorthiofenolu, 3-chlorthiofenolu, thiofenolu nebo kyseliny merkaptooctové a nakonec se katalyzátor vymyje zpracováním s roztokem hydroxidu sodného.

Isomerace se nechá uskutečnit popřípadě ozařováním ultrafialovým zářením v přítomnosti jodu nebo difenyldisulfidu.

Reakční směsi se zpracují obvyklým způsobem, například smísením s vodou, oddělením fází a popřípadě chromatografickým čištěním surové sloučeniny. Meziprodukty a konečné sloučeniny odpadají částečně ve formě bezbarvého nebo slabě nahnědlého viskozního oleje, který se může zbavit za sníženého tlaku a při mírně zvýšené teplotě těkavých podílů nebo se může vyčistit. Pokud meziprodukty a konečné sloučeniny se získávají jako tuhé sloučeniny, může se čištění provádět také

rekrystalizací nebo digerací.

Tímto způsobem získaná směs sloučenin vzorce Ia, Ib, Ic a Id se hodí k potlačování obaleče jablečného (Cydia pomonella) metodou narušující páření.

Směs se může používat s obvyklými pomocnými látkami, mimo jiné například s odpovídajícími preparovanými pásky z plastické hmoty nebo spojovací příze, nebo ampulemi naplněnými látkou způsobující vábení (například podle DE-A 41 01 878) a tato směs obsahuje také nečistoty podmíněné výrobou.

Využitelnost

K formulování směsí přicházejí v úvahu jak kapalné, tak také pevné prostředky. Jako rozpouštědla přicházející v úvahu se jmenují vysokovroucí aromatické, alifatické nebo cykloalifatické sloučeniny. Vedle uhlovodíků se zvláště dobře hodí estery, ethery nebo ketony. Typickými zástupci těchto skupin jsou například xylen, methylnaftalen, parafinové oleje, cyklohexanon, ethylglykolacetát, isoforon nebo dibutylftalát. Tato rozpouštědla mohou nacházet použití samotná nebo ve směsi s jinými složkami. Sloučeninám vzorce Ia až Id odpovídající nasycené alkoholy s 12 atomy uhlíku a estery s 12 atomy uhlíku, stejně jako jejich homology jsou zvláště vhodné pomocné prostředky pro formulování a mohou se ukázat jako synergicky působící látky, protože zesilují účinek sloučenin vzorce Ia, Ic a Id.

Kromě toho se mohou připravovat roztoky v rostlinných, živočišných nebo syntetických olejích nebo tucích a jiných rozpouštědlech zabraňujících odpařování s nižším tlakem par, jako například dioktylftalátu, za účelem prodloužení účinku.

Dále je možné používat směs v nebo na přírodní nebo syntetické nosné látce, jako je guma, korek, celulóza, plastické hmoty, rozemleté uhlí, dřevěná moučka, křemičitany, pemzový štěrk, pražené hlinky nebo podobné tuhé nosné látky, k pojení nebo ve zvláštních prostředcích formy kapsle nebo v zásobnících z plastické hmoty, aby se tak dosáhlo rovnoměrného uvolňování do vzduchu po prodloužené časové období. Kromě toho může účinná látka používat k odpařování z vhodných zásobníčků, například z kapilár, trubiček (z gumy) nebo jiných nádob, úzkými otvory nebo difuzí stěnou zásobníčku, stejně jako z destiček sestávajících z většího počtu vrstev plastické hmoty, tak zvaných plátů, čímž se dosahuje ve větším prostoru po delší časové období zvláště rovnoměrné koncentrace pachu.

Obsah směsi z těchto příprav může kolísat v širokém rozmezí. Obecně může být poměr účinné látky k přísadám v rozmezí od 10:1 do $1:10^3$. Prostředky ve formě kapslí nebo jiných vhodných zásobníčků mohou obsahovat účinnou látku v čisté, nezředěné formě a její hmotnostní podíl může být velmi vysoký a může činit až 90 %, vztaženo na celkový prostředek. Obecně je však výhodná velmi malá koncentrace účinné látky v prostředku, aby požadovaný účinek působil na samečky obaleče jablečného. Výhodný poměr množství účinné látky k přísadám je od 1:3 do $1:10^2$, zvláště od 1:10 do 1:100.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

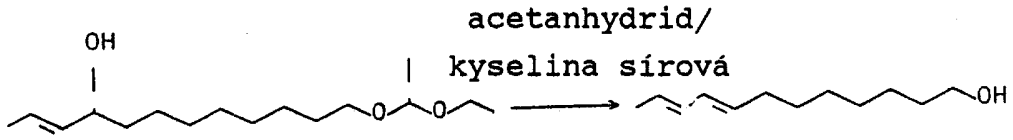
Směs 40 g 8-chloroktanolu, 0,1 g kyseliny octové a 60 g terc.-butylmethyletheru se uvede do styku s 250 ml terc.--butylmethyletheru, který se odděluje. Reakční směs se uvede do styku se směsí 17 g ethylvinyletheru a 83 g terc.-butylme-

thyletheru. Poté co se přidávání ukončí, reakční směs se míchá za teploty 20 °C po dobu 12 hodin. Ke zpracování se reakční směs třikrát promyje vždy 300 ml nasyceného roztoku hydrogenuhličitanu sodného, organická fáze se vysuší síranem sodným a odpaří. Ve výtěžku 235 g se dostane 85% chloracetal, co odpovídá 84 % teorie.

Příklad 2

260 g 8-chloroktylethoxy-1-ethyletheru a 35 g hořčíku ve 2 litrch tetrahydrofuranu a se obvyklým způsobem pomalu uvede do styku se 77 g krotonaldehydu za teploty -10 °C. Vše se nechá jednu hodinu míchat za teploty -10 °C, látka se hydrolýzuje 2 litry nasyceného roztoku chloridu amonného a organická fáze se oddělí. Vodná fáze se několikrát extrahuje toluenem a extrakty společně s hlavním množstvím se vysuší síranem sodným a odpaří. Surová látka se čistí molekulární destilací za teploty 190 °C a tlaku 0,1 kPa. Výtěžek činí 259 g 85% sloučeniny, co odpovídá 80 % teorie.

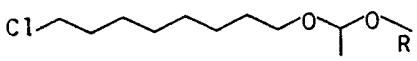
Příklad 3



K roztoku 33 g acetanhydridu a 122 g 9-hydroxydodec--10-enylethoxy-1-ethyletheru ve 300 ml dioxanu, ochlazenému na teplotu 0 °C, se přidá 3,15 g koncentrované kyseliny sírové a vše se nechá míchat za teploty 0 °C po dobu 90 minut. Nakonec se přidá 225 ml 13,25% roztoku chloridu sodného a 4 g hydroxidu sodného a reakční směs se míchá za teploty 0 až 10 °C po dobu 20 minut. Organická fáze se izoluje, vysuší a míchá s 1 g 4-chlorthiofenolu za teploty 100 °C po dobu 4 hodin. Reakční směs se jednou extrahuje 25

ml 25% roztoku hydroxidu sodného, dvakrát promyje vodou do neutrální reakce a organická fáze se destiluje za sníženého tlaku. Výtěžek činí 55 g sloučeniny o teplotě varu 120 °C/0,1 kPa. (Látka sestává z isomerní směsi, podíl E,E-isomeru: 45 %). Výtěžek odpovídá přibližně 80 % teorie.

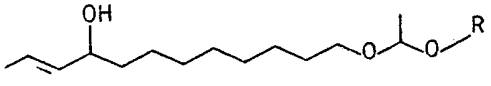
Jako je popsáno v příkladě 1, mohou být vyrobeny tyto halogenacetaly obecného vzorce V:



ve kterém

R znamená methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, pentyl, hexyl, cyklohexyl nebo 8-halogenoktyl.

Jako je popsáno v příkladě 2, mohou být vyrobeny tyto alkenoly obecného vzorce VI:



ve kterém

R znamená methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, pentyl, hexyl, cyklohexyl nebo 9-hydroxydodec-10-enyl.

Příklady použití

Účinnost nových feromonových produktů při metodě zabraňující páření se může stanovit jenom při velkoplošných pokusech, protože laboratorní testy se schopností vypovídat toho času ještě nejsou k dispozici.

Použije se isomerní směsi, která se vyrobila jak je

popsáno v příkladě 3 a má toto složení:

8E, 10E-dodekadienol	45 %
součet jiných isomerů	40 %

Účinná látka se naplní do polyethylenových ampulí. Jedna ampule přitom obsahuje přibližně 500 mg produktu podle tohoto vynálezu, jiné ampule obsahují přibližně 400 mg 11Z-tetradecenylacetátu, feromonu obaleče Adoxophyes orana. Ampule se před začátkem náletu škůdce rovnoměrně umístí v jabloňových sadech (přibližně 500 ampulí na hektar). Výsledky obsahuje tabulka 1.

Tabulka 1

Místo	Plocha ha	Napadení Cydia pomonella	Napadení Adoxophyes orana
Bölingen	3,5	+	+
Krefeld	3,0	+	+
Bauschlott	6,0	-	-
Dieblich	1,0	+	+
Bad Hönig	4,5	+	+

Přitom se pouze na jediné ploše nedosáhlo předpokládaného cíle.

Na 8 místech se použije jako srovnávací látky známého 8E,10E-dodekadienolu, rovněž v množství 500 mg na ampuli, v kombinaci s feromonem obaleče Adoxophyes orana. Na 3 místech se v průběhu sezóny překročí hospodářský práh poškození odpovídající 1% napadení. Výsledky obsahuje tabulka 2.

Tabulka 2

Místo	Plocha ha	Napadení Cydia pomonella	Napadení Adoxophyes orana
Kriftel	2,0	+	+
Mainz	2,0	+	+
Dieblich	3,0	+	-
Urmitz	0,4	+	+
Bauschlott	6,0	-	-
Geisenheim	3,0	-	-
Bölingen	3,4	-	-
Krefeld	3,0	+	+

\+ napadení pod prahem poškození (1 %)
\- napadení nad prahem poškození (1 %)

Tím by se mohlo ukázat, že při velkoplošných pokusech významných pro praxi dosahuje isomerní směs uspokojujícího stupně účinku. Se známou účinnou látkou byly s překvapením dosaženy horší výsledky, než s isomerní směsi podle tohoto vynálezu.

Další přednost nového způsobu spočívá v tom, že se isomerní směsi 8,10-dodekadienolů může používat bez pomocných látek pro formulování. Až dosud se relativně účinná látka, 8E,12E-dodekadienol, musel používat společně s pomocnou látkou pro formulování, jako například s nasyceným esterem obsahujícím 12 atomů uhlíku a homology, aby se dosáhlo konstatně odpařované dávky. Možnost upustit od pomocných látek pro formulování znamená přídavnou výhodu.

ČJ. 0 1 6 2 1 6
DOŠLO 18. III. 94
ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ PŘÍL.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby směsi 8E,10E-dodekadienolu (sloučeniny vzorce Ia), 8E,10Z-dodekadienolu (sloučeniny vzorce Ib), 8Z,10E-dodekadienolu (sloučeniny vzorce Ic) a 8Z,10Z-dodekadienolu (sloučeniny vzorce Id)

$$H_3C\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_6\text{-}CH_2\text{-}OH$$

(8E,10E = Ia)
(8E,10Z = Ib)
(8Z,10E = Ic)
(8Z,10Z = Id)

v y z n a č u j í c í s e t í m, že se 1,8-oktandiol vzorce II

$$HO\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_6\text{-}CH_2\text{-}OH \qquad (II)$$

převede o sobě známým způsobem v rozpouštědle v přítomnosti halogenačního činidla na halogenovaný derivát obecného vzorce III

$$Hal\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_6\text{-}CH_2\text{-}OH \qquad (III)$$

ve kterém

Hal představuje atom halogenu,

derivát obecného vzorce III se poté nechá reagovat s vinyletherem obecného vzorce IV

$$H_2C{=}CH\text{-}O\text{-}R \qquad (IV)$$

ve kterém

R představuje C-organický zbytek,

o sobě známým způsobem v přítomnosti kyseliny na acetal obecného vzorce V

$$Hal\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_6\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH(CH_3)\text{-}OR \quad (V)$$

ve kterém

R a Hal mají významy uvedené výše,

acetal obecného vzorce V se v přítomnosti hořčíku převede krotonaldehydem na alkenol obecného vzorce VI

$$H_3C\text{-}CH{=}CH\text{-}CH(OH)\text{-}(CH_2)_8\text{-}O\text{-}CH(CH_3)\text{-}OR \quad (VI)$$

ve kterém

R má význam uvedený výše,

a ze sloučeniny obecného vzorce VI se odštěpí v přítomnosti kyseliny chránicí skupina alkoholu a eliminuje hydroxylová funkce.

2. Alkenoly obecného vzorce VIa

$$H_3C\text{-}CH{=}CH\text{-}CH(OH)\text{-}(CH_2)_8\text{-}O\text{-}CH(CH_3)\text{-}OR^2 \quad (VIa)$$

ve kterém

R^2 znamená alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, halogenalkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku nebo 9-hy-

droxydodec-10-enylovou skupinu.

3. Způsob potlačování obaleče jablečného (Cydia pomonella) metodou narušující páření, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se použije prostředek obsahující směs 8E,10E--dodekadienolu (sloučeniny vzorce Ia), 8E,10Z-dodekadienolu (sloučeniny vzorce Ib), 8Z,10E-dodekadienolu (sloučeniny vzorce Ic) a 8Z,10Z-dodekadienolu (sloučeniny vzorce Id) v takovém množství, že samčí zvířata tohoto druhu vyruší při nacházení samičích zvířat.

4. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že použitý prostředek obsahuje nejméně 40 % směsi sloučeniny vzorce Ia, sloučeniny vzorce Ib, sloučeniny vzorce Ic a sloučeniny vzorce Id.