

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

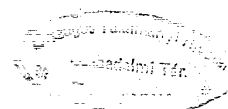
SZOLGÁLATI TALÁLMÁNY

(11)

(13)

187 780 B

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) Int. Cl.₄:
A 01 N 31/02;
C 07 C 69/007;
C 07 C 33/025



(21) (2570/82)

(22) A bejelentés napja: 82. 08. 10.

(41) (42) Közzététel napja: 84. 11. 28.

(45) A leírás megjelent: 88. 12. 20.

Feltaláló(k): (72)

dr. Szántay Csaba, 14 %, dr. Novák Lajos, 14 %, dr. Majoros Béla, 14 %, dr. Kis-Tamás Attila, 10 %, Jurák Ferenc, 10 %, Újváry István, 10 % vegyészmérnökök, Budapest, dr. Tóth Miklós, biológus, 14 %, Szöcs Gábor, biológus, 14 %, Budapest

Szabadalmaz: (73)

EGIS Gyógyszergyár

(54)

KÉSZÍTMÉNY HÍM GAMMA BAGOLYLEPKÉK CSALOGATÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány tárgya készítmény hím gamma bagoly-lepkék csalogatására, amely 50–99,8 súly% 7(Z)-dodecen-1-ol-acetátból és 50–0,2 súly% 7(Z)-dodecen-1-ol-ból, előnyösen 80–99,5 súly% 7(Z)-dodecen-1-ol-acetátból és 20–0,5 súly% 7(Z)-dodecen-1-ol-ból

álló hatóanyagelegyet tartalmaz, adott esetben folyékony és/vagy szilárd segédanyag – előnyösen hexán, diklór-metán – és/vagy viszkózus folyadék – előnyösen napraforgóolaj vagy paraffinolaj – mellett.

A találmány tárgya him gamma bagolylepkék (*Autographa gamma*) csalogatására szolgáló készítmény (composite insect sex attractant); közelebből megnevezve a találmány két hatóanyag szinergetikus kombinációját tartalmazó készítményre vonatkozik.

A gamma bagolylepké Magyarországon egyik legfontosabb és leggyakrabban előforduló bagolylepkékártevője. Soktápnövényű faj, évenként rendszeres károkat okoz elsősorban a zöldségfélék, dohány, cukorrépa és egyéb haszonnövények termesztésénél. Az ellene való védekezés eddig elsősorban foszforsavészter-származékok segítségével történt, amely szerek azonban a kártevőn kívül még más élőlényekre, sőt, az emberre is erősen mérgezőek. A foszforsavészter-származékoknak a gamma bagolylepké elleni alkalmazását nehezíti az a tény is, hogy – mivel a faj hazánk területén nem képes áttelelni – az első károkat minden évben a mediterrán-éghajlatú vidékekről Magyarországra vándorló lepkék petéiből kikelő hernyók okozzák, a kártevő fellépése, tehát a hatékony védekezés időpontja évenként változik, az időjárás függvényében.

Feromon-hatású készítményeket csapdában alkalmazva előre lehet jelezni a kártevő megjelenésének időpontját, légtér-telítések alkalmazásával pedig kiküszöbölhetővé válik a széles hatású inszekticidek használatakor fellépő környezetszennyezési problémák egy része.

A feromonos csapdák előnye más, az előrejelzésben jelenleg használatos csapdázási eljárásokhoz viszonyítva az, hogy szelektivitásuk nagymértékű. Legtöbbször csupán kizárólag a kérdéses kártevőt, esetleg néhány közeli rokon faj egyedeit fogják be, így tehát a fogott anyag feldolgozásához – ellentétben a fénycsapdából származó anyaggal – nincs szükség magasfokú rovarrendszertani szakismeretekkel rendelkező szakemberre. A fénycsapdákhoz szemben további jelentős előny, hogy a feromonos csapdák számára nem szükséges energiaforrás, ezért bárhol, tehát a védendő növénykultúra bármely részén üzemeltethető, s így a kártevő megjelenése pontosan lokalizálható.

A gamma bagolylepké esetében a lepkék megjelenését szexferomonnal csalétkezett csapdákkal ellenőrizve lehetővé válik a hagyományos inszekticidekkel való védekezés időpontjának olyan megválasztása, hogy az a hernyók megjelenésének időszakába essék, így a védekezés jóval hatásosabb lesz.

A feromonokat az ún. légtér-telítések módszerrel alkalmazva lehetővé válik a him és nőstény lepkék párosodásának megakadályozása, és így az utódnemzedék számának csökkentése. A módszer szerint a védendő növénykultúra légtérébe viszonylag nagy mennyiségű feromont bocsátanak ki, melynek jelenléte miatt a him lepkék a nőstények által kibocsátott, a mesterséges mellett eltörpülő mennyiségű természetes feromont nem képesek érzékelni, nem tudják a nőstényeket megtalálni, és így a párosodás sem következik be.

A feromonok ilyen módon való felhasználásának előnye, hogy magasfokú szelektivitásuk (a hatóanyag csak a kártevő faj párosodását gátolja, más élőlények élettevékenységét nem befolyásolja), alacsony toxicitásuk, valamint a szükséges dózisoknak a hagyományos inszekticideknél alkalmazottaknál egy-két nagy-

ságrenddel kisebb volta miatt környezetszennyezési problémák fellépése nem várható (Birc, M.C. (ed.) Pheromones, North Holland Publ. Co. London–New York, 1974, 495 o.).

A gamma bagolylepké szexferomonját a nőstény lepkéből kivonták (Szöcs és Tóth: Acta Phytopath. 14, 453, 1979), de szerkezetmeghatározást nem végeztek. Ghizdavu és mtsai (Rev. Roum. Biol. Anim. 24, 87, 1979) szerint a faj himjeit 7(Z)-dodecen-1-ol-acetát szabadföldi körülmények között csapdába vonzotta.

Kísérleteink során azt tapasztaltuk, hogy ha 50–99,8 súly% 7(Z)-dodecen-1-ol-acetátot 50–0,2 súly% 7(Z)-dodecen-1-ollal kombinálunk, olyan szinergetikus hatású kombinációt kapunk, amely rovarcsapdában alkalmazva erősebb csalogató hatást gyakorol a gamma bagolylepké him egyedeire, mint a 7(Z)-dodecen-1-ol-acetát önmagában alkalmazva.

A találmány szerinti készítmény tehát 50–99,8 súly% 7(Z)-dodecen-1-ol-acetátból és 50–0,2 súly% 7(Z)-dodecen-1-olból álló elegyet tartalmaz, adott esetben folyékony és/vagy szilárd segédanyag mellett. Különösen előnyös az olyan készítmény, amely 80–99,8 súly% 7(Z)-dodecen-1-ol-acetátból és 20–0,5 súly% 7(Z)-dodecen-1-olból álló elegyet tartalmaz.

A találmány szerinti felismerés meglepő, mert bár két komponensű szexferomon kombinációk a gamma bagolylepké két rokonánál is – *Trichoplusia ni* és *Autographa californica* – ismertek, a főkomponens, a 7(Z)-dodecen-1-ol-acetát mellett az első esetben dodecyl-acetát, míg a másik esetben 7(Z)-tetradecen-1-ol-acetát szerepel második komponensként [Bjostad és mtsai: J. Chem. Ecol., 6, 727, (1981); Steck és mtsai: Can. Ent., 111, 1263, (1979)]. A találmányunk szerinti kombináció ezzel szemben szinergetikus hatású második komponensként a 7(Z)-dodecen-1-olt tartalmazza.

A találmány szerinti hatóanyag-kombinációban készítményt oly módon állíthatunk elő, hogy például a két komponensből inert, a hatóanyagra kémiai szempontból közömbös oldószerrel (hexán, diklórmetán, metanol, acetón stb.) oldatot készítünk, és a kombinációt kapszula, mikrokapszula, adott esetben kapilláris vagy mikrokapilláris alakban szereljük ki. A csapdába helyezve az inert oldószer hamar elillan, míg a hatóanyag fokozatosan elpárologva fejti ki vonzó hatását.

A hatóanyag párolgásának egyenletesen lassúvá tételére előnyösen felhasználhatók különböző viszkozus, kevésbé illékony, a hatóanyaggal szemben kémiailag közömbös folyadékok (pl. napraforgó olaj, olívaolaj, paraffinolaj, ásványi olajok). Az ilyen folyadék magát a vonzó hatást nem befolyásolja, de a hatóanyag párolgási sebességét egyenletesen tartva lehetővé teszi, hogy a készítmény hatásosságát hosszabb időn át megőrizze.

Tapasztalataink szerint jól beválik a 12–67 súly% napraforgóolajat, 80–30 súly% hexánt és 8–3 súly% hatóanyagot tartalmazó oldat. Az ilyen oldatból olyan mennyiséget alkalmazunk, hogy a megfelelő kiszerezési formában a hatóanyag dózisa 0,001–10,0 mg közé essék.

A megfelelő hatás eléréséhez nem feltétlenül szükséges a viszkozus folyadék jelenléte. Vizsgálataink szerint 50–90 súly%-nyi inert oldószert, előnyösen he-

xánt vagy diklórmétánt és 50–10 súly%-nyi hatóanyagot tartalmazó oldat valamely megfelelő kiszerelési formában, előnyösen gumi, kaucsuk vagy polietilén kapszulán olyan mennyiségben alkalmazva, hogy a hatóanyag dózisa 0,001–10,0 mg között legyen, jó vonzó hatást mutat.

A rovarcsapda 0,001–10,0 mg, előnyösen 0,05–3,0 mg hatóanyagot tartalmazó kombinációt tartalmaz, előnyösen a fentiekben ismertetett kiszerelési formák egyikében.

A párosodás megakadályozására szolgáló, ún. légtér-telítési eljárással 1,0–50,0 előnyösen 5,0–20,0 mg/óra hatóanyag kibocsátási sebességet alkalmazunk.

A (I) képletű 7(Z)-dodecen-1-ol- és a (II) képletű 7(Z)-dodecen-1-ol-acetát előállítását irodalmi analógiák alapján propargil-alkoholból kiindulva oldottuk meg az alábbiak szerint:

A propargil-alkohol hidroxil-csoportját először védjük majd a kapott

(III) általános képletű vegyületből – R jelentése 2-tetra-hidro-pirani, 1-etoxi-etil, vagy benzilcsoport

erős bázissal – előnyösen butil-litiummal – aprotikus oldószerben aniont képeztünk, és az aniont – izolálás nélkül – a (IV) általános képletű vegyülettel reagáltattuk (a (IV) általános képletben X jelentése klór-, vagy bróm-, vagy jódatom; tozil-oxi-, vagy mezil-oxi-csoport).

A reakcióelegyből izolált (V) általános képletű vegyületből – a képletben R jelentése a fent megadott – sav-katalízissal vizes-alkoholos oldatban – előnyösen sósavval metanolban – 2-okten-1-olt (VI; R = H) állítottuk elő, amelyet az 1,3-diamino-propán káliumsó-jával a (VII) képletű vegyülettel (R = H) alakítottunk. A vegyület hidroxilcsoportját védjük és a kapott (VI) általános képletű vegyületből – a képletben R jelentése a fent megadott – erős bázissal – előnyösen alkil-litiummal, aprotikus oldószerben aniont képeztünk, amelyet – izolálás nélkül – a (VII) általános képletű vegyülettel – a képletben (X) jelentése a fent megadott – reagáltattunk.

A reakcióelegyből izolált (VIII) általános képletű vegyület – a képletben R jelentése változatlanul a fent megadott – védőcsoportját sav-katalízissal alkoholos-vizes oldatban – előnyösen sósavval metanolban – eltávolítottuk, és a kapott (VIII) (R = H) képletű vegyületet hordozóra felvitt, mérsékeltén aktív katalizátorral – előnyösen bárium-szulfátra lecsapott palládium katalizátorral – hidrogénezve az (I) képletű 7(Z)-dodecen-1-olt állítjuk elő.

A (II) képletű 7(Z)-dodecen-1-ol-acetát előállításához a (VIII) (R = H) képletű vegyületet valamely acilezőszerrel bázis jelenlétében – előnyösen ecetsav-hidrid piridinben – acilezzük, és a kapott (IX) képletű vegyületet valamely hordozóra felvitt, mérsékeltén aktív katalizátorral – előnyösen bárium-szulfátra lecsapott palládium katalizátorral – hidrogénez-zük.

A vizsgálataink és eljárásunk részleteit a csatolt példák tartalmazzák, anélkül, hogy azokat a példákra korlátoznánk.

1. példa

A 7(Z)-dodecen-1-ol-acetát (II) és 7(Z)-dodecen-1-ol (I) csalogató hatásának vizsgálata szabadföldi csapdázással.

Előkísérletünket Pestimrén végeztük, kb. 35 ha-os káposztaföldön, 1979. július 1-től 30-ig. Második kísérletünket szintén Pestimrén végeztük, kb. 180 ha-os káposztaföldön, 1981. augusztus 26-tól október 27-ig. Harmadik kísérletünkre Vecsésen, kb. 300 ha-os káposztaföldön, 1981. augusztus 26-tól október 27-ig került sor.

Az alkalmazott csapdák két, kb. 20 × 30 cm-es méretű, közepükön sátorfőszerűen megtört műanyag lapból álltak. A lapokat úgy erősítettük sarkaiknál egymáshoz, hogy a sátorfőszerűen megtört gerincek egymásra merőlegesek legyenek. Az alul elhelyezkedő lap belsejét ragasztóanyaggal kentük be az odarepülő lepkék fogvatartása céljából. A csalétket a felső lap közepe táján függesztettük fel, belülről. A csapdákat egymástól 25 m távolságban, a földtől 0,5 m magasságban helyeztük el. Az első kísérletben a hatóanyag dózisa 1 mg volt, és a csalétket hetenként cseréltük. A második és harmadik kísérletben a hatóanyag dózisa 0,5 mg volt, és a csalétket a kísérlet ideje alatt nem cseréltük. Az első kísérletben kezelésként egy, a második és harmadik kísérletben kezelésként három csapdát üzemeltettünk.

A fogott állatokat hetenként összegyűjtöttük, és fajra meghatároztuk. A végső adatokat a Duncan's New Multiple Range Test segítségével értékeltük ki statisztikailag. (Steel, R., Torrie, J. (1960) Principles and procedures of statistics. New York: McGraw-Hill, 481 o.)

Az első kísérlet során 16 him gamma bagolylepkét fogott a 7(Z)-dodecen-1-ol-acetát és 7(Z)-dodecen-1-ol 95 : 5 súly% arányú elegye. A 7(Z)-dodecen-1-ol-acetát egyedül, és a 7(Z)-dodecen-1-ol más arányú kombinációval nem mutatott vonzó hatást (1. táblázat).

1. táblázat

	II és I elegyei súly%-ban			
	1 : 1	4 : 1	95 : 5	
A fogott him gamma bagolylepkék száma	0	0	0	16

Második kísérletünkben a 7(Z)-dodecen-1-ol-acetát önmagában, valamint 7(Z)-dodecen-1-ollal alkotott 7 : 3 és 1 : 1 arányú keverékeiben mutatott csekély vonzó hatást, de a legtöbb lepkét itt is a 7(Z)-dodecen-1-ol-acetát és 7(Z)-dodecen-1-ol 95 : 5 arányú elegye. A fogás szignifikánsan különbözött a többi kezelés fogásaitól (2. táblázat) (P = 5 %).

2. táblázat

II II és I elegyei súly%-ban				
	1 : 1	7 : 3	95 : 5	
A fogott him gamma bagolylepkék száma	8a	3a	6a	25b

* Az azonos betűvel jelzett fogási adatok nem különböznek egymástól szignifikánsan az 5 %-os szinten.

Harmadik kísérletünk is hasonló eredményt hozott: legjobb fogást a 7(Z)-dodecen-1-01-acetát és 7(Z)-dodecen-1-01 95 : 5 arányú elegye adott, szignifikánsan (P=5 %) kevesebb lepkét fogtak sorrendben a 7 : 3, 1 : 1 arányú keverékek, valamint a 7(Z)-dodecen-1-01-acetát önmagában (3. táblázat).

3. táblázat

II II és I elegyei súly%-ban				
	1 : 1	7 : 3	95 : 5	
A fogott him gamma bagolylepkék száma	6a	8a	18a	44b

* Az azonos betűvel jelölt fogási adatok nem különböznek egymástól szignifikánsan az 5 %-os szinten.

Megállapíthatjuk, hogy a leghatékonyabb minden esetben a két komponens 95 : 5 arányú keveréke volt. A 7(Z)-dodecen-1-01-acetát önmagában csak csekély mértékű aktivitást mutatott.

4. táblázat

II II és I elegyei súly%-ban				
	1 : 1	95 : 5	100 : 1	
A fogott gamma ba- golylepkék száma	14ac	2a	29bc	38b

* Az azonos betűvel jelölt fogási adatok nem különböznek egymástól szignifikánsan az 5 %-os szinten.

I = 7(Z)-dodecen-1-01

II = 7(Z)-dodecen-1-01-acetát

2. példa

7(Z)-dodecen-1-01 (I) előállítás

a) 3-(2 - Tetrahydro - piranil - oxi) - propin [III : R=2 - tetra - hidro - piranil-csoport]

58 g (1,03 mól) propargil-alkohol 100 ml száraz tetrahydrofuránban készült, 0-5 °C-ra hűtött oldatához keverés közben hozzáadunk 2 g (0,16 mól) p-toluol szulfonsavat, majd 100 g (1,19 mól) 3,4 - dihidro

- 4H - piránt. A reakcióelegyet egy éjszakán át szobahőmérsékleten állni hagyjuk, majd 400 ml éterrel hígítjuk, és az oldatot 5 t%-os nátrium - hidrogén - karbonát oldattal semlegesre mossuk. Szárítás után az oldószert vákuumban ledesztilláljuk, és a maradékot frekcionált desztillációval tisztítjuk. Fp.: 82 °C/30 Hgmm.

Termelés: 95 % (137 g)

IR(film): 3200, 2900, 1440, 1380, 1340, 1240, 1215, 1180, 1100, 1010, 825, 880, 780 cm⁻¹.

¹H-NMR(CCl₄): 1,65 (6H, m, 3CH₂); 2,4 (1H, t, J=2 Hz, C≡CH), 3,65 (2H, m, O-CH₂), 4,22, (2H, d, J=2 Hz, O-CH₂-C≡C), 4,77 (1H, m, O-CH-O).

b) 1 - (2 - Tetrahydropiranil - oxi) - 2 - oktin [V : R = 2 - tetra - hidro - piranil-csoport]

2,1 g (0,015 mól) 3 - (2 - tetrahydro - piranil - oxi) - propin (III : R = 2 - tetrahydro - piranil - csoport) száraz tetrahydro-furánban (5 ml) készült, 0-5 °C-ra hűtött oldatához keverés közben, argon alatt hozzáadunk 0,015 mól butil-lítiumot (15 ml 1 mmól/ml koncentrációjú hexános oldat), és az oldatot két órán át 0-5 °C közötti hőmérsékleten keverjük. A reakcióelegyhez 1,51 g (0,01 mól) pentilbromid (IV : X = Br) száraz hexametil-foszforsavamidban (3 ml) készült oldatát csepegtetjük, és az elegyet szobahőmérsékleten 8 órán át állni hagyjuk. Az elegyet 0 °-ra hűtjük, 1 : 1 hígítású sósavval semlegesítjük, éterrel (10 ml) hígítjuk, és az oldatot vízzel (5 ml) mossuk. Szárítás után az oldószert vákuumban ledesztilláljuk, és a maradékot oszlopkromatográfiával tisztítjuk.

Termelés: 1,5 g (71 %)

VRK: Rf 0,5 (hexán-éter 4 : 0,7)

IR(film): 2900, 1460, 1440, 1370, 1320, 1270, 1140, 1200, 1120, 1060, 1010, 930, 860, 800, 745, 700 cm⁻¹.

¹H-NMR(CCl₄): 0,9 (3H, t, J=7 Hz, CH₃), 1,40 (6H, m, 3CH₂), 2,05 (2H, m, C=CCH₂), 1,65 (6H, m, gyűrű), 3,3-3,6 (2H, m, O-CH₂), 4,2 (2H, t, J=2 Hz, -OCH₂C=), 4,5 (1H, m, -OCHO-).

MS: m/z 210 (<1/M), 209 (<1/M-1), 163 (<1), 113 (8)

(THP-

O-CH₂) = (M-C=CCH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 111 (7), 101 (30) (THPO), 95 (11), 85(100) (THP), 81(26), 79 (27), 67 (24), 55(30), 53(15), 41(46).

c) 2-Oktin-1-01 (V : R=h)

1,5 g 1-(2-tetrahydro-piranil-oxi)-2-oktin (V : R=2-tetrahydro-piranil-csoport) metanolban (15 ml) készült oldatához 0,2 g p-toluol-szulfonsavat adunk és az oldatot szobahőmérsékleten három órán át keverjük. A metanolt vákuumban ledesztilláljuk, a maradékot hexánban feloldjuk, a hexános oldatot nátrium-hidrogén-karbonát oldattal mossuk, szárítjuk, és az oldószert ledesztillálása után a maradékot oszlopkromatográfiával tisztítjuk.

Termelés: 0,76 g (84 %).

VRK: Rf 0,2 (hexán-éter 4 : 0,7)

IR(film): 3400, 2850, 1460, 1430, 1375, 1320, 1210, 1125, 1000 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: 0,9 (3H, t, $J=6$ Hz, CH_3), 1,38 (6H, m, 3CH_2), 2,15 (2H, m, $\text{C}=\text{CCH}_2$), 3,2 (1H, m, OH, D_2O -val cserélhető), 4,1 (2H, t, $J=1$ Hz, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv$).

MS: m/z 126 (M^+) (51), 111 (4) ($\text{M}-\text{CH}_3$), 108 (4) ($\text{M}-\text{H}_2\text{O}$), 95 (12) ($\text{M}-\text{HO}-\text{CH}_2$), 93 (18) ($\text{M}-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3$), 83 (14) ($\text{M}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 79 (15), 70 (23), 67 (25), 55 (49) ($\text{HOCH}_2-\text{C}\equiv\text{C}$), vagy (C_4H_7), 41 (89) ($\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 39 (100) ($\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$), 29 (65) (CH_3CH_3), 27 (83) ($\text{C}\equiv\text{CH}$).

d) 7-Oktin-1-ol (VI : R = H)

Száraz gömbömbikban, nitrogén alatt, 28 g kálium-hidridet (18 t%-os olajos szuszpenzió) háromszor, összesen 600 ml száraz hexánnal mosunk, majd 0 °C-on 44 g 1,3-diamino-propánt csepegtetünk hozzá. (A beadagolás alatt hidrogén fejlődik és erős hűtés szükséges.) A reakcióelegyet két órán át 0 °C-on, majd 8 órán át szobahőmérsékleten állni hagyjuk. Az elegyhez 0 °C-on, 10 perc alatt, 2,56 g (0,02 mól) 2-oktin-1-ol (V : R = H) száraz tetrahidrofurános (10 ml) oldatát adjuk, és 0 °C-on 8 órán át állni hagyjuk. A reakcióelegyet hűtés közben 300 ml hexán és 25 ml ecetsav erősen kevert emulziójához csepegtetjük. A hexános oldatot ecetsavval, majd vízzel mossuk, szárítjuk, majd az oldószer ledesztillálása után a maradékot oszlopkromatográfiával tisztítjuk.

Termelés: 2 g (78 %)

VRK: Rf 0,1 (hexán-éter 2 : 2)

IR(film): 3400, 2800, 1460, 1430, 1250, 1150, 730 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: 1,3 (8H, m, CH_2), 1,95 (1H, t, $J=1$ Hz, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 2,5 (2H, m, $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}$), 3,45 (2H, m, $\text{O}-\text{CH}_2$), 2,10 (1H, s, OH, D_2O -val cserélhető).

MS: m/z 126 (M^+) (M^+), 125 (1) (M^+-H), 111 (1) ($\text{M}-15$), 107 (1) ($\text{M}-\text{H}-\text{H}_2\text{O}$), 95 (10) ($\text{M}-\text{HOCH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$), 93 (28) (C_7H_6 , vagy $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$), 79 (44) (C_6H_7 , vagy $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}$), 67 (41), 56 (34), 42 (100) (C_3H_6 , vagy $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$), 39 (58), 31 (55), 27 (47).

e) 1-(2-Tetrahidro-piranyl-oxi)-7-oktin [VI : R = 2-tetra-hidro-piranyl-csoport]

2,56 g (0,02 mól) 7-oktin-1-ol (VI : R = H) és 0,1 g p-toluol-szulfonsav száraz tetrahidrofuránban készült, 0 °C-ra hűtött oldatához 2,0 g (0,024 mól) dihidropiránt adunk, és az oldatot 0–5 °C közötti hőmérsékleten öt órán át keverjük. A reakcióelegyet nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal mossuk, szárítjuk, majd az oldószer ledesztillálása után oszlopkromatográfiával tisztítjuk.

Termelés: 1,89 g (90 %)

VRK: Rf 0,6 (hexán-éter 4 : 1)

IR(film): 2850, 1450, 1350, 1320, 1255, 1190, 1130, 1120, 1080, 1020, 860, 800 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: 1,35–1,45 (12H, m, CH_2 , gyűrű CH_2-CH_2), 1,15 (1H, t, $J=1$ Hz, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 2,05 (4H, m, $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}$, gyűrű CH_2), 3,05–3,6 (4H, m,

$-\text{O}-\text{CH}_2$), 4,35 (1H, t, $\text{O}-\text{CH}-\text{O}$).

MS: m/z 210 (M^+) (M^+), 209 (1) ($\text{M}-\text{H}$), 109 (4) ($\text{M}-\text{THPO}$, vagy $(\text{CH}_2)_6\text{C}\equiv\text{CH}$), 101 (20) (THPO), 85 (100) (THP), 67 (37), 56 (25), 55 (23), 42 (45).

f) 1-(2-Tetrahidro-piranyl-oxi)-7-dodecin [VII : R = 2-tetrahidro-piranyl-csoport]

2,3 g (0,012 mól) 1-(2-tetrahidro-piranyl-oxi)-7-oktin (VI : R = 2-tetrahidro-piranyl-csoport) száraz tetrahidrofuránban (15 ml) készült, 0 °C-ra hűtött oldatához keverés közben, argon alatt 0,012 mól butil-litiumot (10,9 ml, 1,075 mmól/ml hexános oldat) adunk, és az oldatot 0 °C-on két órán át kevertetjük. A reakcióelegyhez 1,6 g (0,012 mól) butil-bromid (VI : X = Br) száraz hexametil-fosfor-amidban (4 ml) készült oldatát csepegtetjük, majd az elegyet 8 órán át szobahőmérsékleten keverjük. Ezután 0 °C-ra hűtjük, 1 : 1 hígítású sósavval semlegesítjük, éterrel (20 ml) hígítjuk, az éteres oldatot vízzel (5 ml) mossuk, szárítjuk és az oldószer ledesztillálása után a maradékot oszlopkromatográfiával tisztítjuk.

Termelés: 2,58 g (81 %).

VRK: Rf 0,6 (hexán-etilacetát 4 : 0,3).

IR(film): 2900, 1470, 1450, 1360, 1330, 1260, 1200, 1140, 1120, 1080, 1030, 910, 810, 750, 710 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: 0,9 (3H, t, $J=6$ Hz, CH_3), 1,45 (12H, m, 6CH_2), 2,1 (4H, m, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}_2$), 1,6 (6H, m, gyűrű), 3,3–3,8 (4H, m, $\text{O}-\text{CH}_2$), 4,55 (1H, m, $\text{O}-\text{CH}-\text{O}$).

MS: m/z 266 (3) (M), 223 (2) ($\text{M}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 209 (4) ($\text{M}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$), 181 (1) ($\text{M}-\text{THP}$), 167 (3), 123 (4), 109 (14), 101 (30) (THPO), 95 (19) (C_7H_{11} , vagy $(\text{CH}_2)_6\text{C}\equiv\text{C}$), 85 (100), 82 (15), 67 (39), 56 (36), 42 (52).

g) 7-Dodecin-1-ol (VIII : R = H)

2,66 g (0,01 mól) 1-(2-tetrahidro-piranyl-oxi)-7-dodecin (VIII : R = 2-tetrahidro-piranyl-csoport) metanolban (15 ml) készült oldatához, 0 °C-on, 0,1 g p-toluol-szulfonsavat adunk, és az oldatot szobahőmérsékleten három órán át keverjük. Az oldószeret vákuumban ledesztilláljuk, a maradékot hexánban (20 ml) feloldjuk, az oldatot 5 t%-os nátrium-hidrogén-karbonát oldattal (4 ml) és vízzel (5 ml) mossuk, szárítjuk, majd az oldószer ledesztillálása után a maradékot oszlopkromatográfiával tisztítjuk.

Termelés: 1,6 g (91 %).

VRK: Rf 0,8 (hexán-etilacetát 2 : 1).

IR(film): 3400, 2850, 1460, 1430, 1370, 1250, 1150, 730 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: 0,9 (3H, t, $J=6$ Hz, CH_3), 1,35 (12H, m, 6CH_2), 1,55 (1H, s, D_2O -val cserélhető), 2,05 (4H, m, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}_2$), 3,55 (2H, t, $J=6$ Hz, $\text{O}-\text{CH}_2$).

MS: m/z 182 (1) (M), 164 (1) ($\text{M}-\text{H}_2\text{O}$), 139 (2) ($\text{M}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 122 (7) ($\text{M}-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 110 (38) (C_8H_{14} vagy $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$), 107 (15) (C_8H_{11} , vagy $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}$), 96

(47) (C_7H_{12} , vagy C_6H_8O), 93 (43) (C_7H_8 , vagy C_6H_6O), 82 (83) (C_6H_{10} , vagy C_5H_6O), 79 (64) (C_6H_7 , vagy C_5H_3O), 67 (96), 56 (74), 55 (89), 42 (100).

h) 7(Z)-Dodecen-1-ol (I)

Száraz etanolban (40 ml) előhidrogénezett palládium-bárium-szulfát (0,165 g, 10 t% Pd-tartalmú) katalizátorhoz 0,25 g (0,0014 mól) 7-dodecin-1-ol (VII-I : R=H) száraz etanolban (4 ml) készült oldatát adjuk, és a hidrogénezést egy ekvivalens hidrogén (33 ml) felvételeig (10 perc) folytatjuk. A katalizátort kiszűrjük és az oldószert vákuumban ledesztilláljuk.

Termelés: 0,23 g (90 %).

VRK: Rf 0,35 (hexán-éter 4 : 1,5)

IR(film): 3420, 1460, 1380, 1050 cm^{-1} .

1H -NMR(CCl_4): 0,9 (3H, t, J=7 Hz, CH_3), 1,4 (12H, m, $6CH_2$), 2,0 (4H, m, $2CH_2-CH=$), 4,1 (2H, t, J=7 Hz, OCH_2), 5,34 (2H, m, t, d, $J_1=6$ Hz, $J_2=1$ Hz, $CH=CH$), 2,3 (1H, s, OH, D_2O -val cserélhető).

MS: m/z 184 (2) (M), 168 (10), 166 (10) ($M-H_2O$), 140 (7) ($M-CH_2CH_2CH_3$), 111 (15) (C_8H_{15}), 110 (16), 97 (31) (C_7H_{13}), 96 (34), (29), 83 (48), 82 (68), 81 (40), 69 (60) (C_5H_9), 55 (100) (C_4H_7), 43 (53), 41 (78).

3. példa

7(Z)-Dodecén-1-ol acetát (II) előállítás

a) 7-Dodecin-1-ol acetát (IX)

1,82 g (0,01 mól) 7-dodecin-1-ol (VIII : R=H) és 0,95 g (0,012 mól) piridin száraz tetrahydrofuranban (5 ml) készült oldatához 1,12 g (0,011 mól) ecetsavanhidridet adunk, és az oldatot szobahőmérsékleten egy órán át keverjük. A reakcióelegyet hexánnal (20 ml) hígítjuk, 1 : 1 hígítású sósavval semlegesítjük, vízzel (5 ml) mossuk, szárítjuk, majd az oldószert ledesztillálása után a maradékot oszlopkromatográfiával tisztítjuk.

Termelés: 2,1 g (92 %)

VRK: Rf 0,5 (hexán-éter 4 : 0,3).

IR(film): 2900, 1740, 1440, 1370, 1240, 1040 cm^{-1} .

1H -NMR(CCl_4): 0,9 (3H, t, CH_3), 1,4 (12H, m, $6CH_2$), 2,0 (3H, s, 2, 15 (4H, $CH_2=CCH_2$), 4,0 (2H, t, J=6 Hz, $O-CH_2$).

5

MS: m/z 228 (1) (M), 135 (3), 122 (9) (C_8H_{16} , vagy $C_8H_{12}O$, vagy $C_7H_8O_2$), 96 (36), 93 (42), 81 (38), 79 (53), 67 (47), 55 (32), 54 (36), 44 (100).

10

b) 7(Z)-Dodecén-1-ol acetát (II)

0,4 g (0,0018 mól) 7-dodecin-1-ol acetátot (IX) adunk 210 mg metanolban (40 ml) előhidrogénezett Pd-BaSO₄ (10 t% Pd tartalmú) katalizátorhoz, majd a keveréket atmoszféra nyomáson hidrogénezünk. Ekvivalens mennyiségű hidrogén felvétele (50 ml, kb. 30 perc) után a katalizátort kiszűrjük, és az oldószert ledesztilláljuk.

15

Termelés: 0,39 g (95 %).

VRK: Rf 0,7 (hexán).

20

IR(film): 2850, 1745, 1470, 1365, 1230, 1040, 960 cm^{-1} .

1H -NMR(CCl_4): 0,9 (3H, t, J=7 Hz, CH_3), 1,35 (12H, m, $6CH_2$), 2,05 (3H, s, CH_3-CO), 2,0 (4H, m, $2CH_2-C=$), 4,05 (2H, t, J=8 Hz, OCH_2), 5,35 (2H, m, t, d, $J_1=6$ Hz, $J_2=1$ Hz, $CH=CH$).

25

MS: m/z 226 (1) (M^+), 166 (35) ($M-AcOH$), 123 (12) ($1C_6-CH_2-CH_2-CH_3$), 110 (33) (C_8H_{14}), (CH_2)₆- $CH=CH$), 109, 96 (69), (C_7H_{12}), 95 (42) (C_7H_{11}), 82 (89) (C_6H_{10}), 81 (65) (C_6H_9), 68 (46) (C_5H_8), 67 (80) (C_5H_7), 55 (80) (C_4H_7), 43 (100), ($CH_3C=O$), 41 (67) (C_3H_5).

30

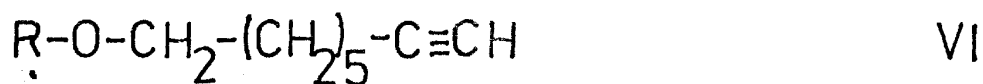
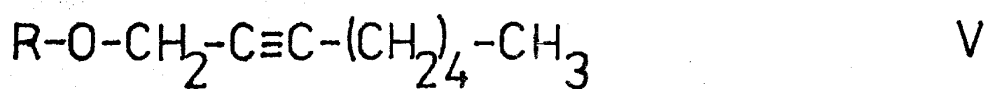
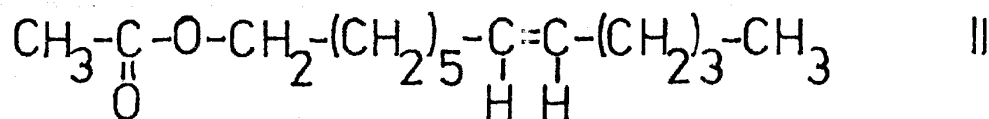
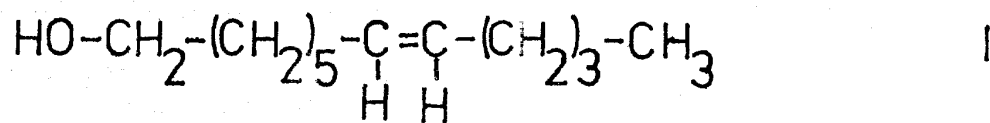
35

Szabadalmi igénypont

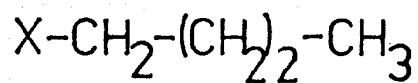
Készítmény him gamma bagolylepkék csalogatására azzal jellemezve, hogy 50–99,8 súly% 7(Z)-dodecen-1-ol-acetátból és 50–0,2 súly% 7(Z)-dodecen-1-ol-ból – előnyösen 80–99,5 súly% 7(Z)-dodecen-1-ol-acetátból és 20–0,5 súly% 7(Z)-dodecen-1-ol-ból – álló hatóanyagkeveréket tartalmaz, adott esetben folyékony és/vagy szilárd segédanyag, előnyösen hexán, diklór-metán és/vagy viszkózus folyadék, előnyösen napraforgóolaj vagy paraffinolaj mellett.

40

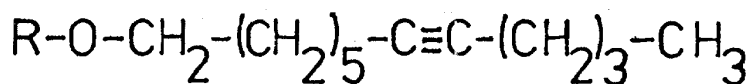
45



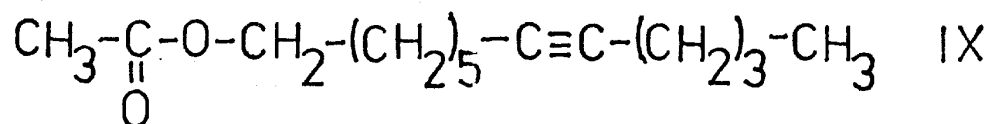
Nemzetközi osztályozás: A 01 N 31/02;
C 07 C 69/007;
C 07 C 33/025



VII



VIII



IX

Kiadja az Országos Találmányi Hivatal
A kiadásért felel: Ilmer Zoltán osztályvezető
Megjelent: a Műszaki Könyvkiadó gondozásában

COPYLUX Nyomdaipari és Soksorozító Kiszövetkezet