



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

255231

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 F 5/02

(22) Přihlášeno 24 09 86

(21) PV 6874-86.P

(40) Zveřejněno 11 06 87

(45) Vydáno 15 11 88

(75)
Autor vynálezu

KOUTEK BOHUMÍR ing. CSc.,
VRKOČ JAN RNDr. CSc., PRAHA

(54) **Difluoro(4-methyl-3,5-heptadionato)boritý komplex a způsob jeho
přípravy**

Řešení se týká difluoro(4-metyl-3,5-heptadionato)-boritého komplexu, který je důležitým meziproduktem pro přípravu řady feromonů. Příprava sloučeniny značným způsobem ovlivňuje výtěžky a čistotu feromonů, jakožto konečných produktů.

Vynález se týká difluoro(4-metyl-3,5-heptadionato)-boritého komplexu a způsob jeho přípravy. Komplex je důležitým meziproduktem pro přípravu agregačního feromonu listopase čárkovaného (*Sitona lineatus*), (Blight M. M. aj. *Naturwiss.* 71, 480 (1984)), ale i pro přípravu dalších feromonů, zejména serricoronu a serricorolu, sexuálních feromonů červotoče tabákového (*Lasioderma serricorne*) (Sakakibara M., Mori K.: *Tetrahedron Lett.* 1979, 2401; Jap. pat. 59,163380) a agregačních feromonů pilouse rýžového (*Sitophilus oryzae*) a pilouse kukuřičného (*Sitophilus zeamais*) (Schmuff N.R. aj.: *Tetrahedron Lett.* 1984, 1533).

V literatuře je popsána kondenzace dietylketonu s anhydridem kyseliny propionové, prováděná katalytickým syčením plynem BF_3 (House H. O., Gannen W. F.: *J. Org. Chem.* 23, 879 (1958)). Při tomto způsobu však nevytváří stabilní a izolovatelný boritý komplex a z reakční směsi se přímo izoluje 4-metyl-3,5-heptadion.

Nyní bylo nalezeno, že kondenzaci dietylketonu s anhydridem kyseliny propionové je s výhodou možno provádět bortrifluorid éterátem, přičemž z reakční směsi se izoluje krystalický difluoro(4-metyl-3,5-heptadionato)boritý komplex. Izolace a čištění krystalického komplexu představuje výhodný stupeň při přípravě výše uvedených feromonů, který značně ovlivňuje čistotu a výtěžky konečných produktů.

Předmětem vynálezu je difluoro(4-metyl-3,5-heptadionato)boritý komplex a způsob jeho přípravy, který se vyznačuje tím, že se dietylketon kondenzuje s anhydridem kyseliny propionové v přítomnosti bortrifluorid éterátu, popřípadě v inertním organické rozpouštědle, při teplotě 50 °C až teplotě varu reakční směsi.

Reakce se provádí smícháním reakčních složek a zahříváním na teplotu 50 °C až teplotu varu reakční směsi po dobu 2 až 10 hodin. S výhodou se reakce provádí bez přítomnosti rozpouštědla zahříváním reakční směsi k varu po dobu 3 až 4 hodin. Získaný reakční směs se rozloží nalitím do ledové vody a olejovitý podíl se extrahuje éterem. Éterický roztok se vytřepe vodou, roztokem NaHCO_3 vodou, vysuší se a odpaří ve vakuu k suchu. Odparek se pak extrahuje horkým petroléterem a ochlazením se z roztoku vyloučí krystalický boritý komplex. Čistý difluoro(4-metyl-3,5-heptadionato)boritý komplex se připravuje rekrystalizací z petroléteru.

Průběh kondenzační reakce se sleduje chromatografií na tenké vrstvě silikagelu a plynovou chromatografií, způsobem běžně známým odborníkům.

Kondenzační reakce poskytující krystalický komplex podle vynálezu je výhodná, protože umožňuje přípravu produktu, který lze rychle a účinně čistit krystalizací. Jestliže se krystalický BF_2 -komplex použije pro přípravu 4-metyl-3,5-heptadionu, získá se produkt, který nevyžaduje dodatečné čištění účinnou destilací, eventuálně převedením na měďnatou sůl, jak je to obvyklé u postupů podle dosavadního stavu techniky. Výtěžky konečných produktů připravených přes tento meziprodukt jsou také podstatně vyšší než výtěžky podle dosavadního stavu techniky.

Vynález je blíže objasněn v následujícím příkladu, který jej však žádným způsobem neomezuje.

P ř í k l a d

V trojhrdlé baňce (250 ml), opatřené zpětným chladičem s chlorkalciovým uzávěrem a přikávací nálevkou, byl ke směsi dietylketonu (8.6 g; 0.1 mol) a propionového aldehydu (26 g; 0.2 mol) po propláchnutí aparatury dusíkem přikapán bortrifluorid éterát (20 ml). Po přidání celého množství éterátu (asi po 10 min.) teplota samovolně vystoupí na 35 °C a reakční směs je poté refluxována 3 hodiny, pak nalita do ledové vody (100 ml) a extrahována éterem (3x50 ml). Éterový extrakt byl postupně vytřepán vodou, nasyceným roztokem NaHCO_3 , opět vodou a po vysušení bezvodým MgSO_4 byl éter odpařen ve vakuu.

Hnědý olejový zbytek byl extrahován horkým petroléterem (3x100 ml). Petroléterový extrakt ponechán v lednici krystalizovat přes noc. Vyčištěné krystaly byly odsáty a rekrystalovány z petroléteru. Krystalizací bylo získáno 13,8 g BF_2^- komplexu o b. t. 48 až 49 °C, NMR (CDCl_3 , THS), 1,24 (6H, t), 2,64 (4H, g), 1,94 (2H, s). Pro $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{BF}_2$ (190,0) vypočteno: 50,57 % C, 6,89 % H, 20,00 % F
nalezeno: 50,32 % C, 7,10 % H, 19,85 % F

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Difluoro(4-metyl-3,5-heptadionato)boritý komplex.
2. Způsob přípravy difluoro(4-metyl-3,5-heptadionato)boritého komplexu, vyznačený tím, že se dietylketon kondenzuje s anhydridem kyseliny propionové v přítomnosti bortrifluorid-éterátu, popřípadě v inertním organickém rozpouštědle, při teplotě 50 °C až teplotě varu reakční směsi.