HU 0 0 0 2 2 0 0 8 7 B

(19) Országkód

HU

MAGYAR KÖZTÁRSASÁG

MAGYAR SZABADALMI HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

220 087 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 01 02761
(22) A bejelentés napja: 1992. 09. 24.
(23) Módosítási elsőbbség: 1994. 07. 01.
(30) Elsőbbségi adatok:
P 41 35 064.2 1992. 09. 24. DE
P9401164 1992. 09. 24. HU

(51) Int. Cl.[7]

C 07 C 43/178
C 07 C 33/02

(40) A közzététel napja: 1995. 01. 30.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi Közlönyben: 2001. 10. 29.

(72) Feltalálók:
dr. Buschmann, Ernst, Ludwigshafen/Rhein (DE)
dr. DeKramer, Jacobus Jan, Limburgerhof (DE)
dr. Klein, Ulrich, Limburgerhof (DE)
dr. Krieg, Wolfgang, Weingarten (DE)
dr. Mackenroth, Christiane, Bad Dürkheim (DE)
dr. Mackenroth, Wolfgang, Bad Dürkheim (DE)
Milli, Roland, Ilvesheim (DE)
dr. Neumann, Ulrich, Schifferstadt (DE)
dr. Renz, Günter, Mannheim (DE)

(73) Szabadalmas:
BASF AG, Ludwigshafen/Rhein (DE)

(74) Képviselő:
Beliczay László, S. B. G. & K. Budapesti Nemzetközi Szabadalmi Iroda, Budapest

(54) **Dodekadienol intermedier**

KIVONAT

A találmány tárgyát
$H_3C-CH=CH-CH(OH)-(CH_2)_8-O-CH(CH_3)-OR$ (VI)
általános képletű vegyületek – amely képletben R jelentése alkil-, cikloalkil-, halogén-alkil- vagy 9-hidroxi-dodec-10-enil-csoport –, valamint ezek előállítására szolgáló eljárás képezi. A vegyületek intermedierként szolgálnak a 8,10-dodekadienolok előállításában, amelyek feromonkészítmények hatóanyagaként hasznosíthatók.

HU 220 087 B

A találmány tárgyát

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

általános képletű vegyületek – amely képletben R jelentése 1–8 szénatomos alkil-, 3–6 szénatomos cikloalkil-, 1–8 szénatomos halogén-alkil- vagy 9-hidroxi-dodec-10-enil-csoport –, valamint ezek előállítására szolgáló eljárás képezi.

A (VI) általános képletű vegyületek intermedierként szolgálnak az

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

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

általános képletű 8,10-dodekadienolok előállításában, amely utóbbiak feromonkészítmények hatóanyagaként hasznosíthatók. A feromonkészítményeket az alma jelentős kártevőjeként ismert almamoly (Cydia pomonella) irtására használják.

Az almamoly ellen eddig a szokásos, nem specifikus módszerekkel, azaz rovarölők (inszekticidek) alkalmazásával védekeztek. Csak az almamoly szexuális csalogató illatanyagának azonosítása után lehetett erre a célra specifikus módszert alkalmazni (lásd Roeloffs és munkatársai, DE–A 21 23 434). Ismert, hogy a lepkék párzásra kész nőstény egyedei környezetükbe szexuális csalogató illatanyagokat (feromonokat) bocsátanak ki. Ugyanennek a hím egyedei pedig ennek az illatanyagnak a segítségével találják meg a nőstény egyedeket.

A feromonoknak a növényvédelemben való alkalmazására a párkeresés megzavarásának módszere a leghatékonyabb. Ezt a légtérnek a szexuális, csalogató illatanyagokkal vagy hasonló hatású vegyületekkel való telítésével végezzük. Ez zavarja a hím lepkéket a nőstény egyedek megtalálásában. Ezáltal megakadályozzuk az állatok párosodását. A megvédeni kívánt haszonnövény teljes életterében nagyobb mennyiségű csalogató illatanyagot oszlatunk el, hogy a hímek mindenütt az illatanyag jelenlétét érezhessék, és ezáltal megzavarhassuk normális tájékozódási képességüket. A módszer előnye a szelektivitásában rejlik, ami azt jelenti, hogy a célba nem vett fajokat, ezek között is a hasznos rovarokat megkíméljük.

A feromonkészítmények hatóanyagaként alkalmazott 8,10-dodekadienol (Ia) képletű 8E,10E-, (Ib) képletű 8E,10Z-, (Ic) képletű 8Z,10E- és (Id) képletű 8Z,10Z-sztereoizomerjéből álló elegyének előállítása úgy történik, hogy a (VI) általános képletű vegyület – a képletben R a fenti jelentésű – terminális hidroxilcsoportját védő csoportot sav jelenlétében lehasítjuk, és egyidejűleg a 8- és 9-helyzetű szénatomok között vízeliminációval olefinkötést képezünk.

A találmány szerinti (VI) általános képletű dodekadienol intermedierben R jelentése előnyösen

- legfeljebb 8 szénatomos alkilcsoport, így főleg metil-, etil-, propil-, izopropil-, butil-, szek-butil-, izobutil- és 1,1-dimetil-propil-csoport,
- legfeljebb 6 szénatomos cikloalkilcsoport, így főleg ciklopropil-, ciklobutil-, ciklopentil-, ciklohexilcsoport, és
- legfeljebb 8 szénatomos halogén-alkil-csoport, így főleg azok, amelyek terminális szénatomja fluor-, klór- vagy brómatommal egyszer vagy kétszer szubsztituált, egyenes szénláncú alkilcsoport, így 2-fluor-etil-, 3-fluor-propil-, 4-fluor-butil-, 5-fluor-pentil-, 6-fluor-hexil-, 7-fluor-heptil-, 8-fluor-oktil-, 2-klór-etil, 3-klór-propil-, 4-klór-butil-, 5-klór-pentil-, 6-klór-hexil-, 7-klór-heptil-, 8-klór-oktil-, 2-bróm-etil-, 3-bróm-propil-, 4-bróm-butil-, 5-bróm-pentil-, 6-bróm-hexil-, 7-bróm-heptil-, 8-bróm-oktil-, 2,2-difluor-etil-, 3,3-difluor-propil-, 4,4-difluor-butil-, 5,5-difluor-pentil-, 6,6-difluor-hexil-, 7,7-difluor-heptil-, 8,8-difluor-oktil-, 2,2-diklór-etil-, 3,3-diklór-propil-, 4,4-diklór-butil-, 5,5-diklór-pentil-, 6,6-diklór-hexil-, 7,7-diklór-heptil-, 8,8-diklór-oktil-, 2,2-dibróm-etil-, 3,3-dibróm-propil-, 4,4-dibróm-butil-, 5,5-dibróm-pentil-, 6,6-dibróm-hexil-, 7,7-dibróm-heptil-, 8,8-dibróm-oktil-csoport.

A találmány tárgyát képezi továbbá a (VI) általános képletű dodekanol intermedierek előállítására szolgáló eljárás is. A (VI) általános képletű dodekanol intermediert Henze és munkatársai [J. Org. Chem. *7*, 326 (1942)] szerinti módszerrel, az ismert

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

általános képletű acetálokból [Tetrahedron Letters *18*, 1467 (1975)] – amelyek képletében Hal jelentése halogénatom, és R jelentése a fentiekben meghatározott – kiindulva állítjuk elő.

A találmány szerinti eljárásban az (V) általános képletű acetált krotonaldehiddel, magnézium jelenlétében reagáltatjuk, szokásosan –20 °C-tól 80 °C-ig, előnyösen 0 °C-tól 40 °C-ig terjedő hőmérsékleten.

A reakcióhoz alkalmas oldószerek az alifás szénhidrogének, így pentán, hexán, ciklohexán és petroléter, az aromás szénhidrogének, így a toluol, o-, m- és p-xilol, a halogénezett szénhidrogének, így a metilén-diklorid, kloroform és a klór-benzol, az éterek, így a dietil-éter, diizopropil-éter, terc-butil-metil-éter, dioxán, anizol és a tetrahidrofurán, a nitrilek, így az acetonitril és a propionitril, a ketonok, így az aceton, metil-etil-keton, dietil-keton és a terc-butil-metil-keton, az alkoholok, így a metanol, etanol, propanol, izopropanol, butanol és a terc-butanol, valamint a dimetil-szulfoxid és a dimetil-formamid, különösen előnyösek az éterek, így a dietil-éter és a tetrahidrofurán.

A reakcióhoz a fenti oldószerek elegyeit is alkalmazhatjuk. A magnéziumot a reakcióelegyhez általában ekvimoláris mennyiségben, forgácsként adjuk hozzá, ezt azonban akár 0,1–100, előnyösen 0,1–50, főleg 0,1–20 mólszázalékos feleslegben is alkalmazhatjuk.

Az (V) általános képletű acetált és a krotonaldehidet általában ekvimoláris arányban reagáltatjuk egymással. A reakció kitermelése szempontjából azonban előnyös lehet a krotonaldehidet az (V) általános képletű acetálra vonatkoztatva 0,1–50, előnyösen 0,1–20, főleg 0,1–10 mólszázalékos feleslegben alkalmazni.

A reakcióelegyeket a szokásos módon dolgozzuk fel, például vízzel kirázzuk, a fázisokat szétválasztjuk, és adott esetben a kapott nyersterméket kromatográfiásan tisztítjuk. A közti- és a végtermékek részben színtelen vagy enyhén barnás, viszkózus olajként válnak le, amelyeket vákuumban, mérsékelten emelt hőmérsékleten az illékony komponensektől megszabadítunk vagy

tisztítunk. Amennyiben a közti- és végtermékeket szilárd anyagokként nyerjük, úgy a tisztításuk átkristályosítással vagy digerálással is történhet.

1. példa

1-Etoxi-1-(9-hidroxi-dodec-l0-enil-oxi)-etán előállítása

2 l tetrahidrofuránban 260 g 1-etoxi-1-(8-klóroktil-oxi)-etánhoz és 35 g magnéziumhoz –10 °C-on, lassan, a szokásos módon hozzáadunk 77 g krotonaldehidet. Ezután a reakcióelegyet –10 °C-on, 1 órán át keverjük, majd 2 l telített amónium-klorid-oldattal hidrolizáljuk, és a szerves fázist elválasztjuk. A vizes fázist toluollal többször extraháljuk, az egyesített szerves fázist nátrium-szulfáttal megszárítjuk és bepároljuk. A kapott nyersterméket 1 mbar nyomáson és 190 °C hőmérsékleten molekulárdesztillációval tisztítva 259 g 85%-os tisztaságú, cím szerinti vegyületet nyerünk (kitermelés 80%).

Az 1. példával analóg módon állíthatjuk elő azokat a (VI) általános képletű vegyületeket, amelyek képletében az R metil-, etil-, propil-, izopropil-, butil-, izobutil-, pentil-, hexil-, ciklohexil- és 9-hidroxi-dodec-l0-enil-csoport.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. (VI) általános képletű alkenolok, a képletben R jelentése 1–8 szénatomos alkil-, 3–6 szénatomos cikloalkil-, 1–8 szénatomos halogén-alkil- vagy 9-hidroxi-dodec-10-enil-csoport.

2. Eljárás (VI) általános képletű alkenolok – amely képletben R jelentése az 1. igénypont szerinti – előállítására, *azzal jellemezve,* hogy (V) általános képletű acetált – amely képletben
Hal jelentése halogénatom, és
R jelentése az 1. igénypont szerinti –
magnézium jelenlétében krotonaldehiddel reagáltatjuk.