

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

261274

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
A 01 N 27/00

(22) Přihlášeno 15 06 87
(21) PV 4379-87.C

(40) Zveřejněno 15 06 88

(45) Vydáno 15 06 89

(75)
Autor vynálezu

JONAS JAROSLAV RNDr. CSc., BRNO, SLANINA PAVEL, LELEKOVICE,
MAZAL CTIBOR RNDr., OTNICE

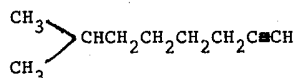
(54) 7-Methyl-1-oktin a způsob jeho přípravy

7-metyl-1-oktin se připravuje reakcí 1-brom-5-metylhexanu s acetylidem lithným v dimetylformamidu nebo reakcí 1-brom-5-metylhexanu s acetylidem sodným v kapalném amoniaku nebo ve směsi kapalného amoniaku a dimetylformamidu nebo v jiných dipolárních aprotických rozpouštědlech. 7-metyl-1-oktin se používá pro přípravu 2-metyl-7,8-oktadecinu - klíčového mezi-produktu při syntéze pohlavního feromonu bekyně velkohlavé - disparluru.

Předmět vynálezu se týká 7-metyl-1-oktinu a způsobu jeho přípravy.

Jedním z moderních prostředků pro komplexní ochranu lesů proti bekyni mnišce je Disparlur (cis-2-metyl-7,8-epoxyoktadekan) - pohlavní feromon bekyně velkohlavé (*Portheria dispar* L.). Disparlur je, mezi jinými, připravován metodami acetylenové chemie přes klíčový mezi-produkt 2-metyl-7,8-oktadecin, vznikající při reakci 1-brom-7-metyloktanu s 1-lithio-1-dodecinem (Shamshurin A. A., Rekhter M. A., Vlad L. A.: Khim. Prir. Soedin. 9 (4), 545 (1973); Eiter K.: Angew. Chem. 84 (2), 67 (1972)). Nyní bylo zjištěno (Jonas. J., Slanina P., Humpa O., Mazal C.: Chem. listy - připraveno k zaslání redakci), že lze připravit 7-metyl-1-oktin a použít jej pro přípravu 2-metyl-7,8-oktadecinu s výhodami jak pro celkový výtěžek, tak pro efektivní čištění.

Podle vynálezu byl nalezen 7-metyl-1-oktin vzorce I,



I

který umožňuje připravit s vysokým výtěžkem a jednoduše vyčistit 2-metyl-7,8-oktadecin, klíčový meziprodukt při syntéze pohlavního feromonu bekyně velkohlavé - disparluru. Sloučeninu vzorce I lze připravit reakcí 1-brom-5-metylhexanu s acetylidem lithným v dimethylformamidu nebo reakcí 1-brom-5-metyldexanu s acetylidem sodným v kapalném amoniaku nebo ve směsi kapalného amoniaku a dimethylformamidu nebo v dimetylsulfoxidu nebo ve směsi dimetylsulfoxidu a tetrahydrofuranu nebo ve směsi tetrahydrofuranu a dimethylformamidu nebo ve směsi tetrahydrofuranu a hexametylfosfortriamidu.

P ř í k l a d 1

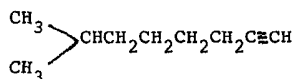
Do směsi acetylidu sodného a kapalného amoniaku, připravené zaváděním acetylenu do roztoku 13,5 g sodíku ve 400 ml kapalného amoniaku, bylo přidáno 200 ml dimethylformamidu a přikapáno 89,6 g 1-brom-5-metylhexanu v 70 ml dimethylformamidu. Směs byla míchána 1 hodinu, nechána stát přes noc, zředěna 1,5 l vody; organická fáze byla oddělena, vodná fáze byla extrahována 3x150 ml dietylétheru, spojené organické fáze byly sušeny síranem hořečnatým a destilovány. Bylo tak získáno 45,3 g (72,2 %) 7-metyl-1-oktinu (sloučenina vzorce I), t.v. 39 až 41 °C/10 mm, n_D^{20} 1,422 1. ^1H NMR (C_2HCl_3): delta 0,70 (d, 6H), delta 2,52 (s, 1H), delta 3,31 (t, 2H); IR spektrum: 3 280, 2 120, 630 cm^{-1} .

P ř í k l a d 2

Do směsi acetylidu lithnatého a dietylétheru, připravené zaváděním acetylenu do roztoku n-butyllithia (připraveného z 10,7 g lithia a 82,2 g 1-brombutanu v 500 ml dietylétheru), byl přidán roztok 107,5 g 1-brom-5-metylhexanu v 350 ml dimethylformamidu, dietyléther byl oddestilován za normálního tlaku a reakční směs míchána přes noc. Po zředění 1,5 l vody byla oddělena organická vrstva, vodná byla extrahována 3x150 ml petroletheru a spojené organické vrstvy byly sušeny síranem hořečnatým. Destilací bylo získáno 40,0 g (53,4 %) 7-metyl-1-oktinu (sloučenina vzorce I), t.t. 49 až 50 °C/15 mm, n_D^{20} 1 421 8.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. 7-metyl-1-oktin vzorce I



I

2. Způsob přípravy sloučeniny vzorce I podle bodu 1 vyznačený tím, že se na 1-brom-5-metylhexan působí acetylidem sodným v kapalném amoniaku nebo ve směsi kapalného amoniaku

a dimethylformamidu nebo v dimetylsulfoxidu nebo ve směsi dimetylsulfoxidu a tetrahydrofuranu nebo ve směsi tetrahydrofuranu a dimethylformamidu nebo ve směsi tetrahydrofuranu a hexymethylfosfortriamidu.

3. Způsob přípravy sloučeniny vzorce I podle bodu 1 vyznačený tím, že se na 1-brom-5-methylhexan působící acetylidem lithným v dimethylformamidu.