

MAGYAR
NÉPKÖZTARSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

SZOLGÁLATI TALÁLMÁNY

Bejelentés napja: 1981. V. 15.

(1358/81.)

Közzététel napja: 1982. IX. 28.

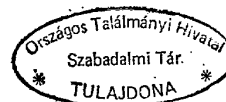
Megjelent: 1985. III. 30.

181328

Nemzetközi osztályozás:

NSZO₃:

C 07 C 33/02



Feltalálók:

dr. Szántay Csaba vegyészmérnök 20%, dr. Novák Lajos vegyészmérnök 20%,
dr. Majoros Béla vegyészmérnök 20%, dr. Kis-Tamás Attila vegyészmérnök 14%,
Jurák Ferenc vegyészmérnök 13%, Ujváry István vegyészmérnök 13%, Budapest

Szabadalmaz:

EGYT Gyógyszervegyészeti Gyár,
Budapest

Eljárás 7(E),9(Z)-alkadienol-származékok előállítására

1

2

A találmány tárgya eljárás az európai szőlőmoly (Lobesia botrana) hímjeire szexuális csalogató hatást kifejtő, (I) képletű 7(E),9(Z)-alkadienol-származékok előállítására. A képletben R_1 1–4 szénatomos alkil-

csoporthoz, R_2 hidrogénatomhoz vagy 1–4 szénatomos acil-csoportot jelent. Az európai szőlőmoly (Lobesia botrana) Közép- és Dél-Európa szőlőkultúrájának elterjedt kártevője. Szexuális csalogató anyagát, a 7(E),9(Z)-dodekadienil-acetátot (I, $R_1 = C_2H_5$, $R_2 = CH_3CO$) korábban izolálták (Buser, H. R. és munkatársai: Z. Naturforsch., C. 29, 781 (1974)), majd szintetizálták és sikeresen alkalmazzák rajzáselőrejelzésre és védekezésre [3 845 108. sz. USA szabadalmi leírás; Descoins, C. és munkatársai: C. R. Acad. Sci., Ser. D. 279, 904 (1974); Biwer, G. és munkatársai: C. R. Acad. Sci., Ser. D. 280, 1469 (1975)]. A többi (I) általános képletű vegyület előállításáról a szakirodalom nem tesz említést.

A 7(E),9(Z)-dodekadienil-acetát szintetikus előállítására több eljárás is ismeretes. W. Roelofs és munkatársai (1 74 374. sz. magyar szabadalom) a bróm-acetaldehid dietilacetáljából és szuberinsavból kiindulva 11 lépésben állították elő, oly módon, hogy a bróm-acetaldehid acetáljából trietil-foszfáttal foszfonátot képeztek, majd savas hidrolízissel formil-metil-foszfonátot kaptak, amelyből ciklohexil-aminnal a foszfonát iminszármazékát állították elő. A szintézis másik ágán szuberinsavból metanollal metil-hidrogén-oktadionátot képeztek, majd a vegyületet

higany(II)-oxiddal és brómmal kezelve metil-(7-bróm-heptanoátot) kaptak. Az utóbbiból piridin-N-oxiddal metil-6-formil-hexanoátot állítottak elő, amit a fenti foszfonátból nátriumhidriddel képzett anionnal reagáltattak. A termékből savas hidrolízissel nyert metil[8-formil-7(E)-oktanoátot] a trifetil-propil-foszónium-sóból nátrium-(metil-szulfonilmetilid)-del képezett foszforánnal reagáltatva metil-[7(E),9(Z)-dodekadienoátot] kaptak, amelyet litium-alumínium-hidriddel redukálva 7(E),9(Z)-dodekadien-1-olt állítottak elő. Az utóbbit ecetsavanhidrid/piridin eleggyel acilezve kaptak a célvegyületet, amelyet preparatív gázkromatográfiával választottak el a mellette 20 súly% alatti mennyiségben képződő sztereoizomerjétől [7(E),9(E)-dodekadienil-acetát]. A szintézis a reakciólépések nagy száma, a drága reagensek (pl. litium-alumínium-hidrid, piridin-N-oxid) és a költséges preparatív gázkromatográfiai eljárás miatt nem gazdaságos.

J. N. Labovitz és munkatársai (Tetrahedron L. 1975, 4209) a 7(E),9(Z)-dodekadienil-acetát előállítását 1-butinból oldották meg. Az 1-butinból metil-magnézium-bromiddal 1-butinil-magnézium-bromidot képeztek, amelyet akril-aldehiddel reagáltatva 1-heptén-4-in-3-olt kaptak. A vegyületet trimetil-ortoacetáttal melegítve a metil-[4(E)-nonen-6-inoát] és a metil-[4(Z)-nonen-6-inoát] 4 : 1 súlyarányú elegyet nyerték, amelyet – elválasztás nélkül – litium-alumínium-hidriddel redukálva a 4(E)-nonen-6-in-1-ol és a 4(Z)-nonen-6-in-1-ol elegyvé alakítottak.

181328

Az utóbbiakból p-toluol-szulfonsavkloriddal a tozilátokat kapták, amelyeket 1-bróm-4(E)-nonen-6-in és 1-bróm-4(Z)-nonen-6-in elegyével alakítottak. A brómvegyületeket dilítium-tetraklór-kuprát jelenlétében 3-[(1-etoxi)-etoxi]-propil-lítiummal reagáltatták, majd savas hidrolízis után a szintézisben szükséges 7(E)-dodecen-9-in-1-olt frakcionált kristályosítással választották el a 7(Z) konfigurációjú sztereoizomerjétől. Az alkoholból trimetil-szilil-kloriddal szilil-étert képeztek, amelyet bisz(3-metil-2-butil)-boránnal reagáltatva, ecetsavas kezelés után a 7(E),9(Z)-dodecen-1-olt kapták. A vegyület ecetsavanhidriddel végzett acilezése a 7(E),9(Z)-dodekadienil acetátot adta. A szintézis a drága reaktánsok (pl. lítium-alumíniumhidrid, dialkil-borán, trimetil-szilil-klorid) és a speciális reakciókörülményeket igénylő reakciólépések miatt nem gazdaságos.

E. Negishi és A. Abramovitch (Tetrahedron L., 1977, 411) kiindulási vegyületként 2-oktin-1-olt használtak. A vegyületet az 1,3-diamino-propán káliumsóival ún. „acetilén zipper” reakciónak alávetve 7-oktin-1-olt kaptak, amelyet ecetsavanhidriddel acileztek. Az acetátot bisz(3-metil-2-butil)-boránnal kezelve 8-acetoxi-1-oktenil-bisz(3-metil-2-butil)-boránt kaptak, amelyet az 1-butin lítium sójával reagáltatva, majd jóddal, nátrium-acetáttal, hidrogén-peroxiddal kezelve a 7(E)-dodecen-9-in-1-ol acetátját állították elő. A vegyület szén-szén hármas kötésére diziamil-boránt adicionálva, majd ecetsavval, azt követően hidrogén-peroxiddal kezelve 7(E),9(Z)-dodekadienil acetátot nyertek. A szintézis a drága kiindulási anyagok és reaktánsok (diziamil-borán, alkil-lítium) alkalmazása miatt nem gazdaságos.

C. Descoins és munkatársai (Bul. Soc. Chim. France, 1977, 941) a 7(E),9(Z)-dodekadienil-acetátot 1-ciklopropil-2-pentin-1-olból szintetizálták. A karbinolt dikobalt-oktakarbonillal komplexálták, majd hidrogén-bromid-cink-bromid rendszerrel 1-bróm-3(E)-okten-5-inné rendezték át. A bromidot részök jelenlétében 4-tetrahidropiranil-oxi-butilklorid magnézium vegyületével reagáltatva a 7(E)-dodecén-9-in-1-ol tetrahidropiranil-éterét kapták, amelyet savval katalizált reakcióban 7(E)-dodecen-9-in-1-ollá hidrolizáltak. Az utóbbit katalitikus hidrogénezéssel 7(E),9(Z)-dodekadién-1-ollá redukálták, majd a redukált termék acilezése útján jutottak a célvegyülethez.

C. Descoins és munkatársai egy másik eljárásukhoz 1-hepten-4-in-3-olt használtak kiindulási anyagul. A vegyületet trietil-ortoacetáttal reagáltatva etil-[4(E)-nonen-6-in-oátot] kaptak, amelyet lítium-alumínium-hidriddel redukálva 4(E)-nonen-6-in-ollá alakítottak. Az alkoholt tozilezték, majd a tozilátból lítium-bromiddal 1-bróm-4(E)-nonen-6-int állítottak elő. A brómvegyületet kapcsolták az 1-[1-(etoxi)-etoxi]-2-bróm-etán magnézium vegyületével. A képződött 7(E)-nonen-6-in-1-olt ecetsavanhidriddel acilezték, majd az acetátot dialkil-boránnal redukálva kapták a célvegyületet.

C. Descoins és munkatársainak fenti két eljárása költséges és nehezen hozzáférhető kiindulási anyagból és reaktánsokból állítja elő a kívánt vegyületet, így nem gazdaságos.

2

Ujabban a 7(E),9(Z)-dodekadienil-acetát előállítására G. Cassani és munkatársai (Tetrahedron L. 1980, 3497) közöltek eljárást. A szintézisben 2(E),4(Z)-heptadien-1-olból indultak ki, amelyet ecetsav-kloriddal acileztek, majd az acetátot kapcsolták az 1-hidroxi-5-klór-pentán tetrahidropiranil-éteréből képzett magnéziumvegyületekkel dilítium-tetraklór-kuprát jelenlétében. A reakcióban képződött 7(E),9(Z)-dodekadién-1-ol tetrahidropiranil-éterét ecetsav-klorid/ecetsav eleggyel alakították 7(E),9(Z)-dodekadienil-acetáttá. A szintézis a nagyon költséges kiindulási anyag miatt nem előnyös.

Kutatásaink során célul tűztük ki az (I) általános képletű, értékes rovarcsalogató hatású vegyületek egyszerű, gazdaságosabb és könnyen megvalósítható előállítási eljárásának kidolgozását.

Az találtuk, hogy az (I) általános képletű vegyületek gazdaságosan előállíthatók oly módon, hogy

a) valamely (II) általános képletű nonánalszármazékot – a képletben R_2 jelentése a fent megadott – célszerűen apoláros oldószerben, katalitikus mennyiségű sav jelenlétében alifás alkohollal reagáltatunk, a kapott (III) általános képletű dialkoxi-nonán-származékot – a képletben R_3 és R_4 egymástól függetlenül 1–5 szénatomos alkilcsoportot vagy együttesen etilencsoportot jelent, R_2 jelentése a fent megadott – halogénnel reagáltatunk, előnyösen aprotikus oldószerben, -10°C és $+25^\circ\text{C}$ közötti hőmérsékleten, a kapott (IV) általános képletű 2-halogén-1,1-dialkoxi-nonán-származékot – a képletben R_2 , R_3 és R_4 jelentése a fent megadott – bázissal az (V) általános képletű nonénszármazékká – a képletben R_2 , R_3 és R_4 jelentése a fent megadott – alakítjuk előnyösen oldószerben, a nonénszármazékot savval kezeljük, a kapott (VI) általános képletű nonénalszármazékot – a képletben R_2 jelentése a fent megadott – bázis jelenlétében a (VII) általános képletű alkil-trifenilfoszfónium-halogeniddal reagáltatjuk – a képletben R_1 jelentése a fent megadott, X^- halogenid-iont jelent – apoláros vagy dipoláros oldószerben, inertgáz-atmoszférában, végül kívánt esetben a kapott (I) általános képletű vegyületet a reakcióelegytől elkülönítjük; vagy

b) valamely (III) általános képletű dialkoxi-nonán-származékot – a képletben R_3 és R_4 egymástól függetlenül 1–5 szénatomos alkilcsoportot vagy együttesen etilencsoportot jelent, R_2 jelentése a fent megadott – halogénnel reagáltatunk, előnyösen aprotikus oldószerben, -10°C és $+25^\circ\text{C}$ közötti hőmérsékleten, a kapott (IV) általános képletű 2-halogén-1,1-dialkoxi-nonénszármazékot – a képletben R_2 , R_3 és R_4 jelentése a fent megadott – bázissal az (V) általános képletű nonénszármazékká – a képletben R_2 , R_3 és R_4 jelentése a fent megadott – alakítjuk előnyösen oldószerben, a nonénszármazékot savval kezeljük, a kapott (VI) általános képletű nonénalszármazékot – a képletben R_2 jelentése a fent megadott – bázis jelenlétében a (VII) általános képletű alkil-trifenil-foszfónium-halogeniddal reagáltatjuk – a képletben R_1 jelentése a fent megadott, X^- halogenidiont jelent – apoláros vagy dipoláros oldószerben, inertgáz-atmoszférában, végül kívánt esetben a kapott (I) általános képletű vegyületet a reakcióelegytől elkülönítjük; vagy

c) valamely (IV) általános képletű 2-halogén-1,1-dialkoxinonán-származékot – a képletben R_2 , R_3 és R_4 jelentése a fent megadott – bázissal az (V) általános képletű nonénszármazékká – a képletben R_2 , R_3 és R_4 jelentése a fent megadott – alakítjuk előnyösen oldószerben, a nonénszármazékot savval kezeljük, a kapott (VI) általános képletű nonénál-származékot savval kezeljük, a kapott (VI) általános képletű nonénál-származékot – a képletben R_2 jelentése a fent megadott – bázis jelenlétében a (VII) általános képletű alkil-trifenil-foszfónium-halogenid-del reagáltatjuk – a képletben R_1 jelentése a fent megadott, X^- halogenidiont jelent – apoláros vagy dipoláros oldószerben, inertgáz-atmoszférában, végül kívánt esetben a kapott (I) általános képletű vegyületet a reakcióelegytől elkülönítjük; vagy

d) valamely (V) általános képletű nonénszármazékot – a képletben R_2 , R_3 és R_4 jelentése a fent megadott – savval kezelünk, a kapott (VI) általános képletű nonénál-származékot – a képletben R_2 jelentése a fent megadott – bázis jelenlétében a (VII) általános képletű alkil-trifenil-foszfónium-halogenid-del reagáltatjuk – a képletben R_1 jelentése a fent megadott, X^- halogenidiont jelent – apoláros vagy dipoláros oldószerben, inertgáz-atmoszférában, végül kívánt esetben a kapott (I) általános képletű vegyületet a reakcióelegytől elkülönítjük; vagy

e) valamely (VI) általános képletű nonénál-származékot – a képletben R_2 jelentése a fent megadott – bázis jelenlétében a (VII) általános képletű alkil-trifenil-foszfónium-halogenid-del reagáltatjuk – a képletben R_1 jelentése a fent megadott, X^- halogenidiont jelent – apoláros vagy dipoláros oldószerben, inertgáz-atmoszférában, végül kívánt esetben a kapott (I) általános képletű vegyületet a reakcióelegytől elkülönítjük.

A (II) általános képletű kiindulási vegyületek ismertek és ismert módon állíthatók elő (például az oleil-alkohol megfelelő acil-származékának ozonolízisével: B. Helferich, W. Schäfer: Ber. dtch, Chem. Ges. 57, 1914 (1924), vagy az $R_2=H$ -jelentésű (II) általános képletű vegyület előállítása céljából az ezt követő hidrolízissel.

A (III) általános képletű dialkoxi-nonán-származék előállításához használt alifás alkohol célszerűen metanol, etanol vagy etilén-glikol. A reagáltatást katalitikus mennyiségű sav jelenlétében végezzük, célszerűen apoláros oldószerben (pl. aromás szénhidrogénben). Lejátszódik a reakció külön oldószer alkalmazása nélkül is, az alifás alkohol feleslegében. A keletkező (III) általános képletű származékot nem szükséges kipreparálni.

A (IV) általános képletű 2-halogén-1,1-dialkoxi-nonán-származék előállítása előnyösen aprotikus oldószerben (pl. halogénezett szénhidrogénben, előnyösen kloroformban) történik. A halogénezést célszerűen elemi brómmal végezzük.

A (IV) általános képletű 2-halogén-1,1-dialkoxi-nonénszármazékból bázissal, előnyösen nátrium-metiláttal, nátrium-(metil-szulfínil-metilid)-del vagy kálium-terc.-butiláttal, célszerűen oldószerben (például alifás alkoholban vagy dimetil-szulfidban) hidrogén-halogenidre kihalasztva az (V) általános képletű vegyület keletkezik, amelyből vízben vagy

alifás ketonban, mint oldószerben savval (célszerűen p-toluolszulfonsavval vagy ásványi savval) képeződik a (VI) általános képletű vegyületet.

A (VI) és (VII) általános képletű vegyületek reakciójánál alkalmazott bázis előnyösen nátrium-(metil-szulfínil-metilid), kálium-terc.-butilát vagy bisz(trimetil-szilil)-nátrium-amid lehet. A reagáltatást előnyösen aprotikus oldószerben (így például benzolban, dimetil-szulfidban) vagy dipoláros oldószerben (például dimetil-szulfidban) végezzük. A reakciót oxigénmentes közegben játszhatjuk le, célszerűen nitrogénben vagy argonban, 0°C és az oldószer forráspontja közötti hőmérsékleten.

A keletkező (I) általános képletű vegyület a reakcióelegytől ismert módszerekkel (pl. desztilláció) különíthető el.

Eljárásunkat az alábbi példákkal szemléltetjük, anélkül, hogy igényünk ezekre korlátoznánk:

Az analízis-adatokat minden esetben súly%-ban, a kromatografáláshoz használt futtatóelegy összetételét térfogat%-ban adjuk meg.

1. példa

7(E),9(Z)-Dodekadienil-acetát előállítása
[(I): $R_1=C_2H_5$, $R_2=-C-CH_3$]



A) 9-Acetoxi-1,1-dimetoxi-nonán
(III: $R_2=-C-CH_3$, $R_3=R_4=CH_3$)



20,0 g (0,1 mól) 9-acetoxi-nonánál
(II: $R_2=-C-CH_3$)



150 ml száraz metil-alkoholban feloldunk, majd 20 g kalcium-klorid hozzáadása után az elegyet tíz óráig át szobahőmérsékleten állni hagyjuk. A metil-alkohol feleslegét vákuumban ledesztilláljuk. A visszamaradt olajos anyagot éterben feloldjuk (200 ml), az éteres oldatot vízzel mossuk, magnézium-szulfáttal szárítjuk és az oldószer ledesztilláljuk.

Termelés: 23,3 g (95%).

$R_f = 0,65$ (benzol : metanol 10 : 1).

Analízis: $C_{13}H_{26}O_4$ (246,34)

számított: C = 63,38%, H = 10,64%,
talált: C = 63,1%, H = 10,1%

IR(NaCl): 2900, 2850, 1740, 1460, 1385, 1360, 1230, 1110, 1030 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: 1,3 (14H, mc, 7CH_2), 1,92 (3H, s, COCH_3), 3,15 (6H, s, 2 OCH_3), 3,95 (2H, t, $J = 8 \text{ Hz}$, OCH_2), 4,2 (1H, mc, CH-O).

B) 9-Acetoxi-2-bróm-1,1-dimetoxi-nonán előállítása
(IV: $R_2=-C-CH_3$, $R_3=R_4=CH_3$)



24,6 g (0,1 mól) 9-acetoxi-1,1-dimetoxi-nonánt
(III: $R_2 = \text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, $R_3 = R_4 = \text{CH}_3$) 30 ml száraz kloroformban oldunk, majd az oldatot 0–3 °C közötti

hőmérsékletre hűtjük, és erős keverés közben hozzáadagoljuk 16,8 g (5,6 ml, 0,105 mól) bróm 30 ml száraz kloroformmal készült oldatát, olyan sebességgel, hogy az elegy hőmérséklete 3 °C alatt maradjon.

A reakcióelegyet további fél órán át 0–3 °C közötti hőmérsékleten keverjük, majd 40 ml hűtött száraz metanollal hígítjuk és 15 g nátrium-acetát 130 ml vízzel készült 0 °C-ra hűtött oldatába öntjük. Az oldathoz annyi nátriumhidrogén-karbonátot adunk, hogy kémhatása semleges legyen. A kloroformos fázist elválasztjuk, a vizes fázist kétszer, összesen 50 ml kloroformmal extraháljuk. Az egyesített kloroformos extraktumokat magnézium-szulfáttal szárítjuk, az oldószer ledesztilláljuk és a visszamaradt olajat oszlopkromatográfiával tisztítjuk (Kieselgel 60; benzol-metanol 10 : 2).

Termelés: 24,5 g (76%).

Rf = 0,7 (hexán : etilacetát 10 : 2,5).

IR(NaCl): 1740, 1460, 1360, 1220, 1160, 1090, 1050, 940 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: δ 1,35 (12H, mc, 6 CH_2), 2,0 (3H, s, COCH_3), 3,4 (6H, s, 2 OCH_3), 3,42 (1H, mc, CH), 4,0 (2H, t, $J = 7$ Hz, OCH_2), 4,35 (1H, d, $J = 6$ Hz, CH).

Ms: M^+ 326, 324 (1%), m/e 295 (16), 293 (16), 213 (22), 170 (5), 153 (17), 121 (38), 95 (13), 93 (12), 89 (48), 75 (100), 71 (72), 61 (14), 55 (14), 47 (37).

C) 9-Acetoxi-1,1-dimetoxi-2-nonén előállítása
(V: $R_2 = \text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, $R_3 = R_4 = \text{CH}_3$)

6,50 g (0,02 mól) 9-acetoxi-2-bróm-1,1-dimetoxi-nonán (IV: $R_2 = \text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, $R_3 = R_4 = \text{CH}_3$) 10 ml száraz dimetil-szulfoxidban készült 5 °C-ra hűtött oldatát 1,9 g (0,03 mól) nátrium-metilát 5 ml száraz dimetil-szulfoxidban készült szuszpenziójához adjuk olyan ütemben, hogy az elegy hőmérséklete 10 °C fölé ne emelkedjen. A reakcióelegyet tíz percig 10 °C alatt keverjük, majd 20 ml 0 °C-ra hűtött telített sóoldatra öntjük és az oldatot 50 ml hűtött éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumot 0 °C-ra hűtött 10%-os sósavval (10 ml), telített nátrium-hidrogén-karbonáttal (10 ml), vízzel mossuk, magnézium-szulfáttal szárítjuk és az étert ledesztilláljuk.

Termelés: 4,1 g (84%).

Rf = 0,68 (hexán : etilacetát 10 : 1,5).

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: δ 1,35 (8H, mc, 4 CH_2), 2 (3H, s, COCH_3), 2,1 (2H, mc, CH_2), 3,35 (6H, s, 2 OCH_3), 4,0 (2H, t, $J = 7$ Hz), 4,4 (1H, d, $J = 6$ Hz, CHO), 5–6 (2H, m, $\text{CH}=\text{CH}$).

D) 9-Acetoxi-2(E)-nonenal előállítása
(VI: $R_2 = \text{C}(\text{O})\text{CH}_3$)

10,0 g (0,041 mól) 9-acetoxi-1,1-dimetoxi-2-nonén (V: $R_2 = \text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, $R_3 = R_4 = \text{CH}_3$) 50 ml száraz acetonnal készült oldatához 0,1 g p-toluol-szulfonsavat adunk és az oldatot tíz percig 5 °C alatti hőmérsékleten keverjük. Az oldószeret vákuumban ledesztilláljuk, a maradékot éterben oldjuk és az éteres oldatot vízzel, telített nátrium-hidrogén-karbonáttal oldattal, ismét vízzel mossuk, magnézium-szulfáttal szárítjuk, majd az oldószeret vákuumban ledesztilláljuk.

Termelés: 6,66 g (82%).

Rf = 0,55 (hexán : etilacetát 10 : 2,5).

Analízis: $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (198,25).

számított: C = 66,64%, H = 9,15%,
talált: C = 66,5%, H = 9,0 %

IR(NaCl): 1740, 1695, 1640, 1460, 1380, 1360, 1230, 1140, 1090, 1040, 960 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: δ 1,4 (8H, mc, 4 CH_2), 2,0 (3H, s, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 2,3 (2H, mc, CH_2), 3,98 (2H, t, $J = 7$ Hz, OCH_2), 6,0 (1H, dd, $J_{3,2} = 16$ Hz, $J_{1,2} = 10$ Hz, $J_{4,2} = 1$ Hz, H-2), 6,85 (1H, dt, $J_{3,4} = 10$ Hz, $J_{3,2} = 16$ Hz, $J_{3,1} = 1$ Hz, H-3), 9,4 (1H, d, $J = 8$ Hz, CHO).

Ms: M^+ 198 (2), m/e 137 (5), 123 (3), 109 (3), 93 (27), 79 (21), 73 (27), 70 (83), 67 (56), 55 (45), 41 (100).

E) 7(E),9(Z)-Dodekadienil-acetát előállítása
(I; $R_1 = \text{C}_2\text{H}_5$, $R_2 = \text{C}(\text{O})\text{CH}_3$)

18,3 g (0,1 mól) bisz-trimetil-szilil-nátrium-amid és 43,2 g (2,1 mól) trifenil-propil-foszfónium-jodid (VII: $R_1 = \text{CH}_3\text{CH}_2$, $X = \text{J}$) 500 ml száraz benzolban készült szuszpenzióját nitrogénatmoszférában fél órán át szobahőmérsékleten keverjük, majd egy órán át refluxáljuk. A reakcióelegyet szobahőmérsékletre hűtjük és hozzácsépegtetjük 19,8 g (0,1 mól) 9-acetoxi-2(E)-nonenal (VI: $R_2 = \text{C}(\text{O})\text{CH}_3$) 50 ml száraz benzolban készült oldatát. Az elegyet szobahőmérsékleten tíz órán át keverjük, majd jeges vízzel öntjük. Az oldatot háromszor, összesen 500 ml pentánnal extraháljuk, az egyesített extraktumokat 10%-os kénsavval, vízzel, telített nátrium-hidrogén-karbonáttal, ismét vízzel mossuk, magnézium-szulfáttal szárítjuk és az oldószer ledesztilláljuk. A maradékot 200 ml pentánban felvesszük, a kivált csapadékot szűrjük és az oldószer ledesztillálása után visszamaradt olajos anyagot oszlopkromatográfiával tisztítjuk (Kieselgel 60, benzol : metanol 10 : 0,2).

Termelés: 10,1 g (45%).

Rf = 0,9 (hexán : etilacetát 10 : 2,5).

Az anyag a GC és nagyinyomású folyadékkromatográfiás vizsgálat alapján 98% feletti tisztaságú, 1% alatti mennyiségben tartalmazhat 7(E),9(E)-izomert.

GC: Rt = 4,5 perc (PYE UNICEM 105, 1 m, 65 2,6 m, 10% SE 54, Chromosorb W, $t = 189^\circ$).

LC: $t_R = 7$ perc (Du Pont 830, 3 m, 3 mm, Par-lisil 10, eluens: 2% metilén-klorid tartalmú i-oktán).

Analízis: $C_{14}H_{24}O_2$ (224,33)

Számított: C = 74,95%, H = 10,78%,
Talált: C = 74,8%, H = 10,8%

IR(NaCl): 1730, 1640, 1460, 1440, 1380, 1360, 1230, 1030, 980, 940 cm^{-1} .

1H -NMR($CDCl_3$): δ 0,99 (3H, t, $J = 7,5$ Hz, CH_3), 1,35 (8H, mc, 4 CH_2), 2,04 (3H, s, $COCH_3$), 2,15 (4H, mc, 2 CH_2), 4,05 (2H, t, $J = 6,5$ Hz, OCH_2), 5,32 (1H, dt, $J_{6,7} = 8$ Hz, $J_{7,8} = 11$ Hz, H-7), 5,60 (1H, dt, $J_{9,10} = 14$ Hz, $J_{10,11} = 7$ Hz, H-10), 5,85 (1H, dd, $J_{7,8} = 11$ Hz, $J_{8,9} = 10,5$ Hz, H-8), 6,20 (1H, m, $J_{9,10} = 14$ Hz, $J_{8,9} = 10,5$ Hz, $J_{9,11} = 1$ Hz, H-9).

Ms: M^+ 224 (28), m/e 164 (12), 163 (4), 149 (3), 136 (7), 135 (16), 123 (3), 122 (8), 121 (23), 109 (6), 108 (18), 107 (16), 105 (3), 97 (3), 96 (20), 95 (45), 94 (24), 93 (36), 91 (13), 83 (8), 82 (44), 81 (36), 80 (26), 79 (67), 77 (19), 68 (22), 67 (100), 66 (8), 61 (7), 55 (39).

2. Példa

7(E),9(Z)-Dodekadienil-acetát előállítása
(I, $R_1 = CH_3 - CH_2$, $R_2 = -C - CH_3$)



A) 9-Acetoxy-nonanál etilén ketáljának előállítása

(III: $R_2 = -C - CH_3$, $R_3 + R_4 = CH_2 - CH_2$)



20,0 g (0,1 mól) 9-acetoxy-nonanál (II: $R_2 = -C - CH_3$), 6,9 g (0,11 mól) etilén-glikol és 0,2 g

p -toluol-szulfonsav 150 ml száraz benzolban készült oldatát vízleválasztó feltétellel ellátott lombikban három órán át forraljuk. A reakcióelegyet $10^\circ C$ -ra hűtjük, hűtött telített nátrium-hidrogén-karbonáttal, majd vízzel mossuk, magnézium-szulfáttal szárítjuk és az oldószer ledesztillálása után a maradékot vákuumban ledesztilláljuk.

Termelés: 20,0 g (82%).

Fp.: $128 - 130^\circ C/0,3$ mm.

IR(NaCl): 1740, 1460, 1435, 1360, 1230, 1120, 1030 cm^{-1} .

1H -NMR(CCl_4): δ 1,3 (14H, mc, 7 CH_2), 1,96 (3H, s, $COCH_3$), 3,8 (4H, mc, 2 OCH_2), 3,95 (2H, t, $J = 7$ Hz, OCH_2), 4,7 (1H, t, $J = 5$ Hz, CH).

B) 9-Acetoxy-2-bróm-nonanál etilén ketáljának előállítása

(IV: $R_2 = -C - CH_3$, $R_3 + R_4 = CH_2 - CH_2$)



24,4 g (0,1 mól) 9-acetoxy-nonanál etilén-ketál (III: $R_2 = -C - CH_3$, $R_3 + R_4 = CH_2 - CH_2$) 30 ml



száraz kloroformban készült oldatát $0 - 3^\circ C$ közé hűtjük, majd 16,8 g (5,6 ml, 0,015 mól) bróm 30 ml 65

száraz kloroformmal készült hűtött oldatát csepegtetjük hozzá, hűtés és keverés közben, olyan sebességgel, hogy az elegy hőmérséklete $+3^\circ C$ fölé ne emelkedjen. Az elegyet fél órán át $0 - 3^\circ C$ közötti hőmérsékleten keverjük, majd 15 g nátrium-acetát 150 ml vízzel készült, $0^\circ C$ -ra hűtött oldatába öntjük. Az oldathoz annyi szilárd nátrium-hidrogén-karbonátot adunk, hogy semleges kémhatású legyen. Az alsó kloroformos fázist elválasztjuk, a vizes fázist kétszer, összesen 50 ml kloroformmal extraháljuk, majd az egyesített extraktumokat magnézium-szulfáttal szárítjuk. Az oldószer ledesztilláljuk és a visszamaradt olajat kisnyomású oszlopkromatográfiával tisztítjuk (Kieselgél 60, hexán : etilacetát 10 : 1,5).

Termelés: 23,6 g (73%).

Rf = 0,75 (benzol : metanol 10 : 2).

0,6 (hexán : etilacetát 10 : 2,5).

IR(NaCl): 1740, 1550, 1460, 1360, 1230, 1140, 1100, 1030 cm^{-1} .

1H -NMR(OCL_4): δ 1,35 (12H, mc, 6 CH_2), 1,96 (3H, s, $COCH_3$), 3,3 (1H, mc, CH), 3,9 (6H, mc, 3 OCH_2), 4,8 (1H, d, $J = 5$ Hz, CH).

25 C) 9-Acetoxy-2-nonenál etilén ketáljának előállítása

(V: $R_2 = -C - CH_3$, $R_3 + R_4 = CH_2 - CH_2$)



30

6,46 g (0,02 mól) 9-acetoxy-2-bróm-nonanál etilén ketál (IV: $R_2 = -C - CH_3$, $R_3 + R_4 = CH_2 - CH_2$) 10 ml



35 száraz dimetilszulfoxidban készült oldatát 1,7 g (0,03 mól) nátrium-metilát 5 ml száraz dimetilszulfoxiddal készült, lehűtött szuszpenzióhoz adjuk, keverés közben, olyan ütemben, hogy az elegy hőmérséklete $10^\circ C$ fölé ne emelkedjen. To-

vábbi tíz perc keverés után a reakcióelegyet 20 ml lehűtött telített sóoldatba öntjük és az oldatot 50 ml éterrel kirázzuk. Az éteres fázist lehűtött 10%-os sósavval, vízzel, telített nátrium-hidrogén-karbonát oldattal, ismét vízzel mossuk, magnézium-szulfáttal szárítjuk és az oldószeret vákuumban ledesztilláljuk.

Termelés: 4,4 g (91%).

Rf = 0,65 (hexán : etilacetát 10 : 2,5).

IR(NaCl): 1740, 1460, 1360, 1230, 1140, 1040, 950 cm^{-1} .

1H -NMR(CCl_4): δ 1,35 (8H, mc, 4 CH_2), 1,98 (3H, s, $COCH_3$), 3,8 (4H, mc, 2 OCH_2), 3,95 (2H, t, $J = 6$ Hz, OCH_2), 4,9-6 (3H, mm, CH, $CH=CH$).

Ms: M^+ 242 (1%), m/e 198 (2), 170 (5), 157 (7), 137 (41), 110 (9), 99 (5), 75 (89), 74 (55), 73 (64), 55 (54), 43 (100).

D) 9-Acetoxy-2(E)-nonenal előállítása

(VI: $R_2 = -C - CH_3$)



24,2 g (0,1 mól) 9-acetoxy-2-nonenál etilén-ketál (V: $R_2 = -C - CH_3$, $R_3 + R_4 = CH_2 - CH_2$) és 0,2 g p -to-



luol-szulfonsav 100 ml száraz acetonban készült oldatát 5 °C-on tíz percen át kevertetjük. Az oldószert vákuumban ledestilláljuk, a visszamaradt olajat 100 ml hideg éterben feloldjuk. Az éteres oldatot vízzel, telített nátrium-hidrogén-karbonáttal, ismét 5 vízzel mossuk, magnézium-szulfáttal szárítjuk és az oldószert vákuumban ledestilláljuk.

Termelés: 17,8 g (90%), az 1/D. példában leírttal megegyező termék.

E) 7(E),9(Z)-Dodekadienil-acetát előállítás
(I, $R_1 = C_2H_5$, $R_2 = -C-CH_3$)



4,5 g (0,15 mól) 80%-os nátrium-hidridet adunk 80 ml száraz dimetil-szulfoxidhoz és az elegyet 70 °C-on egy órán át, argon alatt kevertetjük. Le-
hűtés után 44 g (0,1 mól) trifenil-propil-foszfónium jodid (VII: $X = J$) 80 ml száraz dimetil-szulfoxidban készült szuszpenzióját adjuk hozzá és az elegyet fél órán át 50 °C-on kevertetjük. Lehűtés után 19,8 g (0,1 mól) 9-acetoxi-2(E)-nonenal (VI: $R_2 = -C-CH_3$)



10 ml száraz dimetil-szulfoxidban készült oldatát adjuk és az elegyet szobahőmérsékleten négy órán át keverjük. A reakcióelegyet jeges vízre öntjük, négyszer, összesen 400 ml hexánnal extraháljuk. Az egyesített hexános extraktumokat vízzel, 10%-os sósavval, ismét vízzel mossuk, magnézium-szulfáttal szárítjuk és az oldószert ledestilláljuk. A maradékot oszlopkromatografálással tisztítjuk (Kieselgel 60, hexán : etilacetát 10 : 1).

Termelés: 7,18 g (32%), az 1/E. példában leírttal minden tulajdonságában megegyező termék.

3. példa

9-Acetoxi-2(E)-nonenal előállítás
(VI: $R_2 = -C-CH_3$)



A) 9-Hidroxi-2-bróm-1,1-dimetoxi-nonán előállítás
(IV: $R_2 = H$, $R_3 = R_4 = CH_3$)

24,6 g (0,1 mól) 9-acetoxi-1,1-dimetoxi-nonán (III: $R_2 = -C-CH_3$) 40 ml száraz kloroformban



készült oldatához keverés közben 20,8 g (7 ml, 0,13 mól) bróm 30 ml száraz kloroformmal készült oldatát csepegtetjük. Az elegyet szobahőmérsékleten fél órán át keverjük, majd 0–3 °C közé hűtjük és 40 ml száraz metil-alkoholt adunk hozzá. A reakcióelegyet 14 g nátrium-acetát 130 ml vízzel készült hűtött oldatához öntjük, majd szilárd nátrium-hidrogén-karbonát adagolásával semlegesítjük. A kloroformos fázist elválasztjuk, a vizes fázist kétszer, összesen 50 ml kloroformmal extraháljuk és az egyesített kloroformos extraktumot magnézium-szulfáttal szárítjuk. Az oldószert ledestilláljuk után visszamaradt

olajat kisnyomású oszlopkromatografálással tisztítjuk (Kieselgel 60, benzol : metanol 10 : 0,8).

Termelés: 22,6 g (81%).

$R_f = 0,55$ (benzol : metanol 10 : 2).

Analízis: $C_{11}H_{23}O_3Br$ (283,21)

Számított: C = 46,65%, H = 8,18%,
Br = 28,22%,
Talált: C = 47,1%, H = 7,9%,
Br = 27,0%.

IR(NaCl): 3350, 1460, 1160, 960 cm^{-1} .

1H -NMR(CCl_4): δ 1,35 (12H, mc, 6 CH_2), 3,4 (6H, s, 2 OCH_3), 3,52 (2H, t, $J = 6$ Hz, OCH_2), 4,35 (1H, d, $J = 6$ Hz, CH).

B) 9-Hidroxi-1,1-dimetoxi-2-nonén előállítás
(V: $R_2 = H$, $R_3 = R_4 = CH_3$)

28,3 g (0,1 mól) 9-hidroxi-2-bróm-1,1-dimetoxi-nonán (IV: $R_2 = H$, $R_3 = R_4 = CH_3$) 40 ml száraz dimetilszulfoxidban készült lehűtött oldatát adjuk 13,5 g (0,25 mól) nátrium-metilát 25 ml száraz dimetil-szulfoxidban készült oldatához olyan gyorsan, hogy az elegy hőmérséklete 5 °C fölé ne emelkedjen. A reakcióelegy hőmérsékletét 15 °C-ra emeljük és az oldatot tíz percen át keverjük. Az elegyet 300 ml telített sóoldatba öntjük, éterrel (300 ml) extraháljuk, majd az éteres oldatot 10%-os sósavval, vízzel, nátrium-hidrogén-karbonát oldattal, ismét vízzel mossuk, magnézium-szulfáttal szárítjuk és az oldószert vákuumban ledestilláljuk, majd a maradékot oszlopkromatografálással tisztítjuk (Kieselgel 60, benzol : metanol 10 : 0,4).

Termelés: 14,4 g (72%).

Analízis: $C_{11}H_{22}O_3$ (202,3)

Számított: C = 65,31%, H = 10,96%,
Talált: C = 65,0 %, H = 11,1 %.

IR(NaCl): 3300, 1460, 1360, 1120, 1040 cm^{-1} .

1H -NMR(CCl_4): δ 1,35 (8H, mc, 4 CH_2), 2,1 (2H, mc, CH_2), 3,15 (6H, s, 2 OCH_3), 3,5 (2H, mc, OCH_2), 4,55 (1H, d, $J = 6$ Hz, CH), 5–6 (2H, m, $CH=CH$).

C) 9-Hidroxi-2(E)-nonenal előállítás
(VI: $R_2 = H$)

20,2 g (0,1 mól) 9-hidroxi-1,1-dimetoxi-nonén (V: $R_2 = H$, $R_3 = R_4 = CH_3$) és 0,2 g p-toluol-szulfonsav 100 ml száraz acetonban készült oldatát szobahőmérsékleten hat percen át keverjük. Az oldószert vákuumban ledestilláljuk, a maradékot 100 ml éterben feloldjuk és az éteres oldatot vízzel, 5%-os nátrium-hidrogén-karbonát oldattal, ismét vízzel mossuk, magnézium-szulfáttal szárítjuk, majd az oldószert vákuumban ledestilláljuk.

Termelés: 14,7 g (94%).

$R_f = 0,3$ (benzol : metanol 10 : 1,5).

Analízis: $C_9H_{16}O_2$ (156,22)

Számított: C = 69,19%, H = 10,33%,
Talált: C = 69,0%, H = 10,1 %.

IR(NaCl): 3350, 1690, 1620, 1460, 1420, 1250, 1120, 1030 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: 1,4 (8H, mc, 4 CH_2), 2,3 (2H, mc (CH_2), 2,5 (1H, m, deutériumra cserélhető, OH), 3,45 (2H, t, $J = 6$ Hz, OCH_2), 6,0 (1H, dd, $J_{3,2} = 16$ Hz, $J_{1,2} = 10$ Hz, $J_{4,2} = 1$ Hz, H-2), 6,85 (1H, dt, $J_{3,4} = 10$ Hz, $J_{3,2} = 16$ Hz, $J_{3,1} = 1$ Hz, H-3), 9,4 (1H, d, $J = 6$ Hz, CHO).

D) 9-Acetoxi-2(E)-nonenal előállítása
(VI: $\text{R}_2 = -\text{C}-\text{CH}_3$)



1,56 g (0,01 mól) 9-hidroxi-2(E)-nonenált (VI: $\text{R}_2 = \text{H}$) feloldunk 5 ml száraz piridinben, majd az oldathoz keverés közben hozzáadunk 1,12 g (0,011 mól) ecetsavanhidridet. A reakcióelegyet egy órán át szobahőmérsékleten keverjük, majd 10 ml diklór-metánt adunk és az elegyet 10 ml jeges vízre öntjük. Az alsó szerves fázist elválasztjuk, a vizes részt 10 ml diklór-metánnal kirázzuk és az egyesített szerves extraktumokat 5%-os sósavval, vízzel, 5%-os nátrium-hidrogén-karbonát oldattal, ismét vízzel mossuk, magnézium-szulfáttal szárítjuk, majd az oldószeret vákuumban ledesztilláljuk.

Termelés: 1,8 g (91%), az 1/D. példában leírttal megegyező termék.

4. példa

9-Hidroxi-2(E)-nonenal előállítása
(VI: $\text{R}_2 = \text{H}$)

A) 9-Hidroxi-2-nonenal etilén-ketáljának előállítása
(V: $\text{R}_2 = \text{H}$, $\text{R}_3 + \text{R}_4 = \text{CH}_2 - \text{CH}_2$)

13,5 g (0,25 mól) nátrium-metilát 25 ml száraz dimetilszulfoxiddal készült, 0 °C-ra hűtött oldathoz 28,1 g (0,1 mól) 9-hidroxi-2-bróm-nonenál etilén-ketál (IV: $\text{R}_2 = \text{H}$, $\text{R}_3 + \text{R}_4 = \text{CH}_2 - \text{CH}_2$) 40 ml száraz dimetil-szulfoxiddal készült oldatát adjuk, erős keverés közben, olyan ütemben, hogy az elegy hőmérséklete 5 °C alatt maradjon. A reakcióelegy hőmérsékletét 15 °C-ra emeljük és 10 perc keverés után 300 ml telített sóoldatra öntjük. Az oldatot 200 ml éterrel extraháljuk, az éteres oldatot hideg 10%-os sósavval, vízzel, 5%-os nátrium-hidrogén-karbonát oldattal, ismét vízzel mossuk, magnézium-szulfáttal szárítjuk, majd az oldószeret vákuumban ledesztilláljuk.

Termelés: 18,4 g (92%).

IR(NaCl): 3350, 1460, 1380, 1120, 1040, 940 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: 1,35 (8H, mc, 4 CH_2), 2,1 (2H, m, CH_2), 3,5 (2H, t, $J = 6$ Hz, OCH_2), 3,8 (4H, mc, 2 OCH_2).

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: 4,9–6,1 (2H, m, $\text{CH}=\text{CH}$).

Ms: M^+ 200 (4), m/e 183 (2), 169 (8), 156 (3), 110 (27), 99 (6), 85 (6), 67 (42), 43 (100).

B) 9-Hidroxi-2(E)-nonenal előállítása
(VI: $\text{R}_2 = \text{H}$)

20,0 g (0,1 mól) 9-hidroxi-2-nonenal-etilén-ketál (V: $\text{R}_2 = \text{H}$, $\text{R}_3 + \text{R}_4 = \text{CH}_2 - \text{CH}_2$) és 0,2 g p-toluol-szulfonsav 100 ml száraz acetonban készült oldatát szobahőmérsékleten húsz percen át keverjük. Az oldószeret vákuumban ledesztilláljuk, a maradékot 100 ml éterben feloldjuk, majd az éteres oldatot vízzel, 5 súly%-os nátrium-hidrogén karbonáttal, ismét vízzel mossuk. Az oldatot magnézium-szulfáttal szárítjuk és az oldószer ledesztillálása után visszamaradt anyagot oszlopkromatografálással tisztítjuk.

Termelés: 11,7 g (75%), a 3/C. példában leírt anyaggal megegyező termék.

5. példa

7(E),9(Z)-Dodekadienol előállítása
(I, $\text{R}_1 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}_2 = \text{H}$)

A) 1,1-dimetoxi-9-hidroxi-3-nonén előállítása
(V, $\text{R}_2 = \text{H}$, $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{CH}_3$)

13,5 g (0,25 mól) nátrium-metilát 25 ml száraz dimetilszulfoxidban készült oldathoz keverés és hűtés (0–5 °C) közben hozzáadunk 28,3 g (0,1 mól) 1,1-dimetoxi-2-bróm-9-hidroxi-nonánt (IV, $\text{R}_2 = \text{H}$, $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{CH}_3$). A hőmérsékletet 15 °C-ig emeljük és tíz perc után az elegyet 300 ml telített sóoldatra öntjük. Az oldatot háromszor, összesen 400 ml éterrel extraháljuk, az extraktumot 10 súly%-os hideg sósavval (20 ml), telített nátrium-hidrogén-karbonáttal és vízzel mossuk, magnézium-szulfáttal szárítjuk, majd az oldószeret ledesztilláljuk.

A maradék további tisztítás nélkül felhasználható a következő lépésben.

Rf = 0,5 (benzol : metanol 4 : 0,8).

IR(NaCl): 3360, 2880, 1630, 1460, 1440, 1350, 1110, 1040, 960 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: δ 1,35 (8H, m), 2,1 (2H, m), 2,4 (1H, s, D_2O -val cserélhető), 3,15 (6H, s), 3,5 (2H, m), 4,55 (1H, d, $J = 5$ Hz), 5,35 (2H, m).

B) 9-Hidroxi-2-nonenal előállítása
(VI, $\text{R}_2 = \text{H}$)

20,2 g (0,1 mól) 1,1-dimetoxi-9-hidroxi-3-nonént feloldunk 100 ml száraz acetonban és 0,2 g p-toluol-szulfonsav hozzáadása után az elegyet szobahőmérsékleten 20 percen át keverjük. Az oldószeret ledesztilláljuk és a maradékot feloldjuk 100 ml éterben. Az éteres oldatot mossuk vízzel, 5 súly%-os nátrium-hidrogén-karbonáttal, vízzel, majd magnézium-szulfáttal szárítjuk. Az oldószeret ledesztilláljuk és a maradékot 0,1 mm-es vákuumban 40 °C-os vízfürdőn melegítve szárítjuk.

Termelés: 14,7 g (94%); Rf = 0,3 (benzol + metanol 4 : 0,8).

IR(NaCl): 3300, 2900, 2850, 1680, 1620, 1440, 1260, 730 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: δ 1,4 (8H, m), 2,3 (2H, m), 2,35 (1H, s, D_2O -val cserélhető), 3,55 (2H, t,

J = 7 Hz), 6,0 (1H, dxdxt, Jd = 18 Hz, Jd = 11 Hz, Jt = 2 Hz), 6,7 (1H, dxd, Jd = 18 Hz, Jd = 8 Hz), 9,4 (1H, d, Jd = 8 Hz).

Analízis: C₉H₁₆O₂ (156,22)

Számított: C = 69,19%, H = 10,33%,
Talált: C = 69,00%, H = 10,10%.

C) 7(E),9(Z)-Dodekadienol előállítása
(I, R₁=C₂H₅, R₂=H)

86,4 g (0,2 mól) trifenil-propil-foszfónium jodid (VII, R₁=C₂H₅) 900 ml száraz benzollal készült szuszpenziójához 36,6 g (0,2 mól) bisz(trimetil-szilik)-nátrium amidot adunk és az elegyet fél órán át szobahőmérsékleten keverjük, majd egy órán át refluxaltatjuk. Az oldatot szobahőmérsékletre hűtjük és hozzásepegtetünk 15,6 g (0,11 mól) 9-hidroxi-2-nonenal 50 ml száraz benzolban készült oldatát. A reakcióelegyet 8 órán át keverjük, majd jégre öntjük. A szerves fázist elválasztjuk, a vizes fázist háromszor, összesen 600 ml pentánnal extraháljuk. Az egyesített szerves fázisokat háromszor, összesen 60 ml 10%-os sósavval kirázzuk, telített nátrium-hidrogén-karbonát oldattal, majd vízzel mossuk, magnézium-szulfáttal szárítjuk és az oldószert vákuumban ledesztilláljuk. A maradékot 400 ml pentánban feloldjuk, a kivált trifenil-foszfín-oxidot kiszűrjük és az anyalúgot vákuumban bepároljuk. A maradékot oszlopkromatográfiával tisztítjuk (Kieselgel G, benzol : metanol 10 : 0,2).

Termelés: 7,4 g (41%); R_f = 0,6 (benzol-metanol 0,8).

IR(NaCl): 3300, 2900, 2850, 1650, 1460, 1050, 980, 940 cm⁻¹.

¹H-NMR(CCl₄): δ 0,99 (3H, t, J = 7 Hz), 1,3 (10H, m), 2,1 (4H, m), 2,9 (1H, s, D₂O-val cserél), 3,48 (2H, t, J = 6 Hz), 5,1–6,4 (4H, m).

Analízis: C₁₂H₂₂O (182,30)

Számított: C = 79,06%, H = 12,77%,
Talált: C = 79,00% H = 12,72%.

Szabadalmi igénypontok:

1. Eljárás az (I) általános képletű 7(E),9(Z)-alkadienol-származékoknak – a képletben R₁ 1–4 szénatomos alkilcsoportot, R₂ hidrogénatomot, vagy 1–4 szénatomos acil-csoportot jelent – a (VII) általános képletű alkil-trifenil-foszfónium-halogenid – a képletben R₁ jelentése a fent megadott, X⁻¹ halogenid-iont jelent – felhasználása útján történő előállítására, azzal jellemezve, hogy

a) valamely (II) általános képletű nonánalszármazékot – a képletben R₂ jelentése a fent megadott –, célszerűen apoláros oldószerben, katalitikus mennyiségű sav jelenlétében alifás alkohollal reagáltatunk, a kapott (III) általános képletű dialkoxi-nonán-származékot – a képletben R₃ és R₄ egymástól függetlenül 1–5 szénatomos alkilcsoportot vagy együttesen etilencsoportot jelent, R₂ jelentése a fent megadott – halogénnel reagáltatunk,

előnyösen aprotikus oldószerben, –10 °C és +25 °C közötti hőmérsékleten, a kapott (IV) általános képletű 2-halogén-1,1-dialkoxi-nonán-származékot – a képletben R₂, R₃ és R₄ jelentése a fent megadott – bázissal az (V) általános képletű nonénszármazékká – a képletben R₂, R₃ és R₄ jelentése a fent megadott – alakítjuk, előnyösen oldószerben, a nonénszármazékot savval kezeljük, a kapott (VI) általános képletű nonénalszármazékot – a képletben

10 R₂ jelentése a fent megadott – bázis jelenlétében a (VII) általános képletű alkil-trifenil-foszfónium-halogeniddel reagáltatjuk – a képletben R₁ jelentése a fent megadott, X⁻ halogenidiont jelent – apoláros vagy dipoláros oldószerben, inertgáz-atmoszférában, végül kívánt esetben a kapott (I) általános képletű vegyületet a reakcióelegytől elkülönítjük; vagy

15 b) valamely (III) általános képletű dialkoxi-nonán-származékot – a képletben R₃ és R₄ egymástól függetlenül 1–5 szénatomos alkilcsoportot vagy együttesen etilencsoportot jelent, R₂ jelentése a fent megadott – halogénnel reagáltatunk, előnyösen aprotikus oldószerben, –10 °C és +25 °C közötti hőmérsékleten, a kapott (IV) általános képletű 2-halogén-1,1-dialkoxi-nonán-származékot – a képletben R₂, R₃ és R₄ jelentése a fent megadott – bázissal az (V) általános képletű nonénszármazékká – a képletben R₂, R₃ és R₄ jelentése a fent megadott – alakítjuk előnyösen oldószerben, a nonénszármazékot savval kezeljük, a kapott (VI) általános képletű nonénalszármazékot – a képletben R₂ jelentése a fent megadott – bázis jelenlétében a (VII) általános képletű alkil-trifenil-foszfónium-halogeniddel reagáltatjuk – a képletben R₁ jelentése a fent megadott, X⁻ halogenidiont jelent – apoláros vagy dipoláros oldószerben, inertgáz-atmoszférában, végül kívánt esetben a kapott (I) általános képletű vegyületet a reakcióelegytől elkülönítjük; vagy

30 c) valamely (IV) általános képletű 2-halogén-1,1-dialkoxi-nonán-származékot –, a képletben R₂, R₃ és R₄ jelentése a fent megadott – bázissal az (V) általános képletű nonénszármazékká – a képletben R₂, R₃ és R₄ jelentése a fent megadott – alakítjuk előnyösen oldószerben, a nonénszármazékot savval kezeljük, a kapott (VI) általános képletű nonénalszármazékot – a képletben R₂ jelentése a fent megadott – bázis jelenlétében a (VII) általános képletű alkil-trifenil-foszfónium-halogeniddel reagáltatjuk – a képletben R₁ jelentése a fent megadott, X⁻ halogenidiont jelent – apoláros vagy dipoláros oldószerben, inertgáz-atmoszférában, végül kívánt esetben a kapott (I) általános képletű vegyületet a reakcióelegytől elkülönítjük; vagy

45 d) valamely (V) általános képletű nonénszármazékot – a képletben R₂, R₃ és R₄ jelentése a fent megadott – savval kezelünk, a kapott (VI) általános képletű nonénalszármazékot – a képletben R₂ jelentése a fent megadott – bázis jelenlétében a (VII) általános képletű alkil-trifenil-foszfónium-halogeniddel reagáltatjuk – a képletben R₁ jelentése a fent megadott, X⁻ halogenidiont jelent – apoláros vagy dipoláros oldószerben, inertgáz-atmoszférában, végül kívánt esetben a kapott (I) általános képletű vegyületet a reakcióelegytől elkülönítjük; vagy

60 e) valamely (VI) általános képletű nonénalszármazékot – a képletben R₂ jelentése a fent meg-

adott – bázis jelenlétében a (VII) általános képletű alkil-trifenil-foszfónium-halogeniddel reagáltatjuk – a képletben R_1 jelentése a fent megadott, X^- halogenidiont jelent – apoláros vagy dipoláros oldószerben, inertgáz-atmoszférában, végül kívánt esetben a kapott (I) általános képletű vegyületet a reakcióelegytől elkülönítjük.

2. Az 1. igénypont a) változata szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy a (II) általános képletű nonanalszármazékot – a képletben R_2 jelentése a fent megadott – reagáltatjuk alifás alkoholként etilénlikollal.

3. Az 1. igénypont szerinti a) és b) változat szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy a (III) általános képletű vegyületet – a képletben R_2 jelentése a fent megadott – kloroformban vagy szén-tetrakloridban elemi brómmal reagáltatva alakítjuk át a (IV) általános képletű vegyületté.

4. Az 1. igénypont szerinti a)–c) változat szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy a (IV) általános képletű vegyületet – a képletben R_2 , R_3 és R_4 jelentése a fenti – nátrium-metiláttal, nátrium-(metil-szulfonil-metilid)-del vagy kálium-terc-butiláttal reagáltatva alakítjuk át az (V) általános képletű vegyületté.

5. Az 1. igénypont a)–d) változata szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy az (V) általános képletű – a képletben R_2 , R_3 és R_4 jelentése a fenti – nonénszármazékot acetonos oldatban p-toluolszulfonsavval reagáltatjuk.

6. Az 1. igénypont a)–e) változata szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy a (VI) általános képletű – a képletben R_2 , R_3 és R_4 jelentése a fenti – nonénszármazékot trifenil-propil-foszfóniumjoddal reagáltatva alakítjuk át az (I) általános képletű vegyületté.

1 rajz

A kiadásért felel: a Közgazdasági és Jogi Könyvkiadó igazgatója

84.4297 – Zrínyi Nyomda, Budapest

