

ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A I
(21)	436.769	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	18-4-75	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
74 13649	19-4-74	FRANCIA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	AOIN	

(64) TITULO DE LA INVENCION

UN PROCEDIMIENTO DE SINTESIS ESTEREOESPECIFICA DEL 1-ACETOXI-7E,
9E-DODECADIENO.

(71) SOLICITANTE (S)

AGENCE NATIONALE DE VALORISATION DE LA RECHERCHE (ANVAR).

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

13, Rue Madeleine Michelis, 92522 - NEUILLY S/SEINE, Francia.

(72) INVENTOR (ES)

CHARLES DESCOINS; BERNARD LALANNE-CASSOU; DANIEL SAMAIN, todos de nacionalidad francesa.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1 Esta invención se refiere a un nuevo agente de atracción sexual de insectos depredadores de cultivos, utilizable para la destrucción de éstos, así como a su procedimiento de preparación.

5 La lucha contra los insectos depredadores de los cultivos reviste una importancia económica considerable, debido a los estragos que realizan ciertos insectos depredadores, principalmente, entre otros, la pirausta de la manzana (Laspeyresia pomonella) que es un lepidóptero perjudicial
10 muy extendido en los huertos de manzanos, el gusano rosa de la flor del algodón (larva de la mariposa Pectinophora gossypiella) que provoca daños enormes en los cultivos algodoneros, Eupoecilia ambiguella (Hb) y Lobesia botrana (Schiff.), mariposas cuyas larvas son los principales depredadores de la vid en Europa.

15 Durante largos años, la lucha contra los insectos depredadores de los cultivos ha utilizado como arma sustancias químicas. Compuestos minerales, como el arseniato de plomo, constituyeron la primera generación de insecticidas mientras que la puesta a punto de insecticidas orgánicos como el DDT proporcionó una segunda generación de medios de lucha contra los insectos depredadores de cultivos.

20 Las dos generaciones de insecticidas sucesivamente propuestas de acuerdo con la técnica anterior presentan, sin embargo, el grave inconveniente de ser tóxicos, no solamente para los insectos depredadores contra los que están llamados a luchar sino también contra el ambiente en el que son empleados (suelo, aguas, etc) y, probablemente, según ciertos estudios publicados por organismos internacionales dependientes de la Organización de las Naciones Unidas, contra los
25
30

1 animales y los hombres llamados a consumir los cultivos protegidos por estos insecticidas.

5 Debido a la toxicidad de los insecticidas químicos, debido igualmente a la falta de especificidad de estos insecticidas químicos, que matan no solamente a los insectos perjudiciales sino también a los insectos, pájaros y animales útiles para el equilibrio ecológico, se ha revelado necesario encontrar un nuevo tipo de medios, desprovisto de toxicidad, de lucha contra los insectos depredadores de los cultivos, específicos con respecto a los insectos contra los
10 cuales se desea luchar, que no ejerzan un efecto nefasto sobre el equilibrio ecológico y cuya actividad sea muy intensa.

15 Así, B. Götz pensó, ya en 1939, en utilizar la atracción sexual ejercida sobre los insectos machos por los efluvios emitidos por los insectos hembras, generalmente hembras vírgenes, para atraer a los machos y capturarlos mediante dispositivos apropiados de trampa. Este método, utilizado con éxito por Götz sobre las piraustas de la uva, fué posteriormente aplicado a otras especies y principalmente al
20 Eudemis (Lobesia botrana Schiff.)

25 Sin embargo, para poner en práctica este método, es necesario disponer de cantidades suficientes de hembras de los insectos cuya destrucción se desea. Con este fin, se han propuesto técnicas de cría de insectos con el fin de garantizar un aprovisionamiento suficiente en hembras de las trampas para insectos (véase, principalmente, P. Maison y P. Pargade, Phytoma, 190, 9, 13-1967 y R. Roehrich, Revue de Zoologie Agricole et de Pathologie Végétale, Fasc. 1, 1970).
30 Sin embargo, el hecho de que este método de lucha contra los insectos depredadores de cultivos dependiera de la existencia

1 de criaderos de insectos hembras y requiriera la renovación
frecuente de las hembras de las trampas, ha constituido duran-
te largo tiempo un obstáculo importante al desarrollo de es-
te nuevo método de lucha.

5 Esta es la razón por la cual las investigaciones
se han orientado en primer lugar a la elucidación de los me-
canismos de acción de la atracción sexual ejercida por los
insectos hembras sobre sus machos y después hacia la identifi-
cación de los agentes de atracción sexual y finalmente hacia
10 la síntesis de éstos.

Se sabe que, en el reino animal, la comunicación
entre individuos se realiza por intermedio de los sentidos.
En el mundo de los insectos, el olfato aparece como una for-
ma esencial de transmisión de las informaciones.

15 Desde los trabajos de F.E. Regnier (véase: "Biolo-
gy of Reproduction", 1971, 4, 309 y "Biochem.Appl.Mass.
Spectrom.", 1972, pág. 723, Wallen G.R., Willey Interscience
N.Y., Ed.), los compuestos orgánicos que provocan reacciones
sobre los individuos de una misma especie o especies diferen-
tes se han denominado globalmente sustancias semioquímicas.
20 Cuando estas sustancias modifican el comportamiento de los in-
dividuos de otra especie, se les denomina alomonas (cuando son
favorables a la especie que emite) o kairomonas (cuando son
favorables a la especie que recibe). Cuando estas sustancias
25 tienen únicamente una acción intraspecífica, es decir, quan-
do únicamente provocan reacciones sobre los individuos de una
misma especie, se les denomina feromonas.

Se llaman feromonas (véase el artículo de A.
Rouessac, F. Rouessac y J.P. Morizur, en "Actualité Chimique",
30 Mayo 1973, nº 2), cualquier sustancia producida en una glán-

1 dula exocrina, destinada a provocar en un individuo de la mis-
ma especie una reacción que modificará su comportamiento o
su fisiología. Estas sustancias son consideradas como un ver-
dadero lenguaje de comunicación y de señalización intraespe-
5 cífica.

Se distinguen dos tipos de feromonas: las feromo-
nas de desencadenamiento, que provocan una respuesta inmedia-
ta, después de la recepción, modificando el comportamiento
de los miembros de la especie que han recibido el mensaje y
10 las feromonas de cebadura, que provocan a plazo más o menos
largo una variación en el sistema endocrino del individuo re-
ceptor (sistema reproductor principalmente).

Las feromonas de desencadenamiento se subdividen
en varias categorías: feromonas sexuales, feromonas de reu-
15 nión o agregación, feromonas de marcado de pistas y feromonas
de alarma.

El papel de las feromonas sexuales es favorecer
el encuentro propicio a la copulación intraespecífica y evi-
tan la hibridación en la naturaleza. Agentes de atracción se-
20 xual específicos en el interior de una especie dada, es su
identificación y después su síntesis lo que permite el desa-
rrollo de una "tercera generación" de "insecticidas", las fe-
romonas sexuales o "atrayentes" sexuales.

Así, en la patente francesa nº 2.066.225, se des-
25 cribe una sustancia que ejerce una atracción sexual sobre el
autónomo macho del algodónero. Así, igualmente, C. Descoins
y C.A. Henryk han descrito en Tetrahedron Letters, nº 30,
pág. 2999-3002, 1972, la síntesis del 8-trans-10-trans-dode-
cadien-1-ol que es una feromona sexual que ejerce una acción
30 de atracción sexual sobre el macho de Laspeyresia pomonella

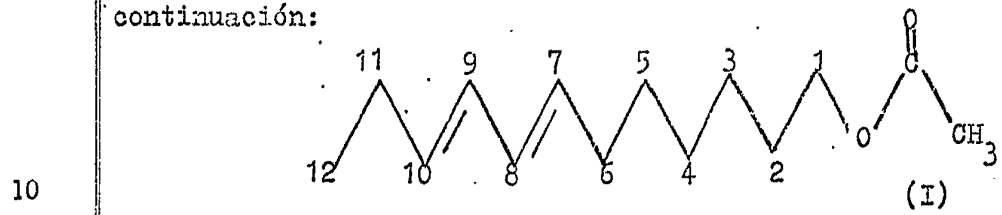
1 que hace estragos en los huertos de manzanas. Recientemente,
Wendell Roelofs y colaboradores (Bulletin de la Société
Entomologique Suisse, Vol. 46 (1973), nº 1-2, págs. 71-73)
5 han identificado un atrayente sexual de la Lobesia botrana
Schiff, uno de los principales insectos depredadores de la
vid, el acetato de 7-trans-9-cis-dodecadienilo-1 y han rea-
lizado su síntesis.

10 Los ensayos a los que se ha procedido tanto en la
laboratorio como en la vinya, han puesto de manifiesto que los
machos sufren una excitación cuando la concentración de la
sustancia en el aire es como mínimo de 10 picogramos pero que
su excitación no se orienta hacia la fuente de emisión de la
sustancia nada más que a partir de 100 picogramos.

15 Es importante mencionar que la secreción feromona-
nal sexual de los insectos y principalmente de las hembras de
Lobesia botrana está constituida por una multiplicidad de
constituyentes de los cuales algunos son más activos que otros
y de los que solamente algunos han sido identificados hasta
la fecha.

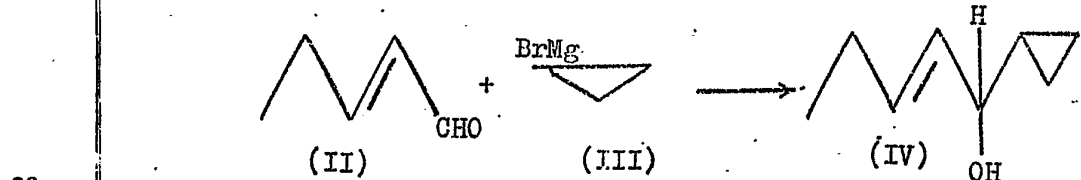
20 Esta invención, por consiguiente, tiene por obje-
to proporcionar un nuevo agente de atracción sexual de los
insectos depredadores de los cultivos, que ejerce una acción
específica selectiva frente al Eudemis de la vid (Lobesia
25 botrana Schiff), a dosis muy pequeñas. Esta invención tiene
por objeto igualmente proporcionar un procedimiento de prepa-
ración por síntesis de este agente, que se distingue por los
excelentes rendimientos que permite obtener y por su renta-
bilidad económica, esencialmente debido al hecho de que la
30 síntesis sólo contiene un pequeño número de etapas y parte
de compuestos simples.

1 Esta invención tiene por objeto un nuevo agente
de atracción sexual de los insectos depredadores de los cul-
tivos, utilizable para la destrucción de éstos, principalmen-
te para la destrucción del Eudemis de la vid (Lobesia botrana
5 Schiff), caracterizado porque está constituido por el 1-ace-
toxi-7E,9E-dodecadieno que responde a la fórmula I dada a
continuación:



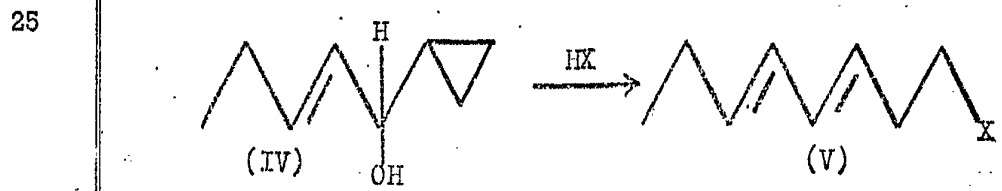
Esta invención tiene igualmente por objeto la sín-
tesis estereoespecífica del 1-acetoxi-7E,9E-dodecadieno de
fórmula I, caracterizada por:

1) durante una primera etapa, se hace reaccionar
15 un haluro de ciclopropilmagnesio de fórmula III con el 2E-
pentenal (de fórmula II) de acuerdo con la reacción siguiente



para obtener el 1-ciclopropil-2E-penten-1-ol de fórmula IV;

2) durante una segunda etapa, se abre el ciclo
ciclopropánico del compuesto de fórmula IV, en presencia de
un hidrácido, para realizar una transposición homoalílica de
Julia-Johnson, de acuerdo con la siguiente reacción:

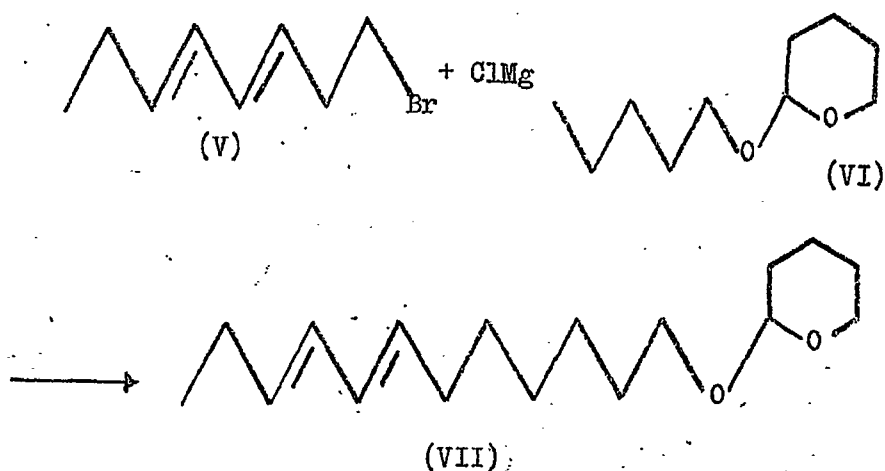


(donde X representa un átomo de halógeno) para obtener un 1-
halo-3E,5E-octadieno de fórmula V;

3) durante una tercera etapa, se hace reaccionar

30

1 con el 1-halo-3E,5E-octadieno de fórmula V el reactivo de
Grignard del 2-(4'-clorobutiloxi)tetrahidropirano de fórmu-
la VI, para obtener el éter tetrahidropiranílico de 7E,9E-do-
decadien-1-ol de fórmula VII, de acuerdo con la siguiente
5 reacción:



15 4) el compuesto de fórmula VII da lugar, por hi-
drólisis, durante una cuarta etapa, al 7E,9E-dodecadien-1-ol
de fórmula VIII:



20 5) el 1-acetoxi-7E,9E-dodecadieno de fórmula I
se obtiene durante una quinta etapa por acetilación de 7E,9E-
dodecadien-1-ol de fórmula VIII con anhídrido acético.

25 Esta invención tiene además por objeto la utili-
zación del 1-acetoxi-7E,9E-dodecadieno como agente que con-
tribuye de forma específica a la destrucción del Eudemis de
la vid (Lobesia botrana Schiff) y de los insectos emparenta-
dos de la tribu de los Olethreutini.

30 Además de las disposiciones precedentes, la inven-
ción comprende también otras disposiciones que se deducen de

1 la descripción que sigue.

Esta invención trata muy especialmente de un nuevo agente de atracción sexual de los insectos depredadores de cultivos de acuerdo con la invención, así como de su procedimiento de preparación conforme a los métodos antes indicados; esta invención considera además las trampas de insectos en las que está incluido el nuevo agente de atracción sexual de esta invención.

10 La invención será descrita de forma más detallada en el complemento de descripción que sigue, que comprende un ejemplo de preparación del nuevo agente de atracción sexual de los insectos depredadores de los cultivos, de acuerdo con la invención.

15 Sin embargo, debe quedar bien entendido que el ejemplo de puesta en práctica del procedimiento de acuerdo con esta invención, descrito en lo que sigue, se da únicamente a título ilustrativo del objeto de la invención pero no constituye en modo alguno una limitación de la misma.

EJEMPLO

20 Primera etapa

Preparación del 1-ciclopropil-2E-penten-1-ol
(fórmula IV)

25 Se añaden gota a gota, a -30°C , 20 g (0,24 moles) de 2E-pentenal en solución en 50 ml de tetrahidrofurano (THF) a una solución de bromuro de ciclopropilmagnesio en THF, preparada a partir de 37 g (0,305 moles) de 1-bromociclopropano, 7,4 g (0,305 moles) de torneaduras de magnesio y 350 ml de THF.

30 Una vez terminada la adición (alrededor de 30 minutos), se deja que la mezcla de reacción alcance los 0°C y

1 se mantiene esta temperatura durante una hora.

Después de hidrolizar (ClNH_4), extraer con éter y secar (SO_4Mg), se evapora el disolvente y se destila el residuo; se obtienen 17,3 g (60 %) de alcohol ciclopropánico, p.e.₁₃ = 78-79°C, cuya fórmula empírica es $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ y cuyo peso molecular es 126.

Las características analíticas del producto obtenido en la primera etapa son las siguientes:

10 C.P.V.: (Carbowax 20M, 4 %, 120°: producto con una pureza superior al 90 %);

I.R. : (película) bandas a: 3350 (OH asociado), 1020 (OH secundario); 1670 ($-\text{C}=\text{C}$); 965 ($-\text{CH}=\text{CH}-$, E), 3040 cm^{-1} (ciclopropano).

15 R.M.N.: (CDCl_3 + TMS), señales a 5,65 ppm (complejo masivo, 2, $-\underline{\text{CH}}=\underline{\text{CH}}-$); 3,35 (triplete, 1, $J = 7$ Hz, $-\text{C}(\underline{\text{H}})-\text{OH}$), 2 (cuadruplete, 2, $J = 7$ Hz, $\text{CH}_3\underline{\text{CH}}_2-$), 1 (triplete, 3, $J = 7$ Hz, $-\underline{\text{CH}}_3$), 0,6-0,1 (complejo masivo, 5, $\underline{\text{H}}$ ciclopropánicos).

20 Segunda etapa

Preparación de 1-bromo-3E,5E-octadieno (fórmula V)

25 Se agitan fuertemente, entre 0 y +5°C, 16 g del alcohol ciclopropánico obtenido en la primera etapa con 100 ml de ácido bromhídrico al 48 %, durante una hora. Entonces se decanta la fase orgánica, se extrae varias veces la fase ácida con pentano y se reúnen las fracciones orgánicas. Estas se lavan después con agua, con bicarbonato sódico saturado y con cloruro sódico saturado. Después de secar y evaporar cuidadosamente el pentano, la destilación del residuo da 18,7 g de bromuro (80 %), p.e.₁₃ = 83-84°C.

30 Fórmula empírica: $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Br}$. P.M. = 189.

1 Las características analíticas del 1-bromo-3E,5E-octadieno obtenido son las siguientes:

C.P.V.: (5 % F.F.A.P. sobre cromatógrafo de gases G HP 80/100 mallas, 3 m 1/8")

5 Isómero: 3E,5E: 90 %

Isómero: 3Z,5E: 10 %

I.R. : (película) bandas a 1660-1620 (-C=C-), 995 (-CH=CH-CH=CH-, E-E), 945 cm^{-1} (-CH=CH-CH=CH-, E-Z)

10 R.M.N.: (CDCl_3 , TMS) 6,5-5,3 ppm (complejo masivo, 4, -CH=CH-CH=CH-), 3,38 (triplete, 2, $J = 7$ Hz, -CH₂Br), 2,67 (triplete, 2, $J = 7$ Hz, =CH-CH₂-CH₂Br), 2,08 (cuadruplete, 2, $J = 7$ Hz, -CH₂-CH₃), 1 (triplete, 3, $J = 7$ Hz, -CH₂-CH₃).

15 Tercera etapa


A. Preparación del 2-(4'-cloropentiloxi)tetrahidropirano

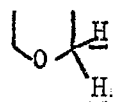
20 A 48 g (0,44 moles) de 4-cloro-butanol-1, enfriados a 10°C y conteniendo 0,15 ml de ácido clorhídrico concentrado, se añaden poco a poco 42,5 g (0,505 moles) de dihidropirano recién destilado, evitando que la temperatura pase de 20°C. Una vez terminada la adición, se deja durante media hora a 10°C y después durante 3 horas a la temperatura ambiente. Se diluye la mezcla de reacción con 150 ml de éter, se lava la solución orgánica con sosa glacal 2N y con una solución de cloruro sódico saturado, se seca sobre sulfato magnésico, se evapora el disolvente y se destila.

25 Se obtienen 78,6 g (98 %) de éter piranílico, p. e. 0,05 = 72-73°C, de fórmula empírica $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Cl}$ y peso molecular 182,5.

30

(éter piranílico).

R.M.N.: (CDCl₃, TMS) 6,25-5,5 ppm (complejo masivo, 4, -CH=CH-CH=CH-), 4,55 (singlete, 1, ) 4-3,1

(complejo masivo, 4, CH₂-O y ) 1 (triplete, 3, J = 7 Hz, -CH₃),

Cuarta etapa

Preparación del 7E,9E-dodecadien-1-ol (fórmula VIII)

Se hidrolizan a 50-60°C, durante 2 horas, 18 g. (0,07 moles) del éter piranílico obtenido en la Tercera etapa del procedimiento mediante una solución de 2 g de ácido para-toluensulfónico en 200 ml de metanol y 20 ml de agua.

Después de evaporar el metanol, el residuo se recoge en agua y luego se extrae varias veces con éter. Las soluciones etéreas se lavan con agua, con bicarbonato sódico saturado y con cloruro sódico saturado y después se secan sobre sulfato magnésico. Después de evaporar el disolvente, la destilación del residuo da 11,5 g (90 %) de alcohol, p.e. 0,01 = 93°C. El compuesto responde a la fórmula empírica C₁₂H₂₂O y su peso molecular es 182.

Sus características analíticas son las siguientes:

C.P.V.: (E.G.S. 3 % sobre cromatógrafo de gases G, D.M.C.S., 6 m, 180°):

isómero 7E,9E: 90 %

isómero 7Z,9E: 6 %

isómeros no determinados: 4 %.

El producto se recrystaliza en pentano a -20°C y da el isómero 7E,9E con una pureza superior al 99 %, p.f. = 16°C

I.R.: (película) bandas a 3350 (OH asociado), 1630 (-C=C-), 990 (-CH=CH-CH=CH-, E-E), 1060 (OH primario).

1 R.M.N.: (CDCl₃ + TMS) 6,5-5,2 (complejo masivo, 4, -CH=CH-CH=CH-), 3,58 (triplete, 2, J = 7 Hz, -CH₂-OH), 2,1 (cuadruplete, 2, J = 7 Hz, -CH₂-CH₃), 1 (triplete, 3, J = 7 Hz, -CH₃).

5 Quinta etapa

Preparación de 1-acetoxi-7E,9E-dodecadieno (fórmula I)

10 Se disuelven 4 g (0,025 moles) del alcohol obtenido durante la primera etapa en 4 g de piridina y se acetilan con una solución de 5,01 g (0,05 moles) de anhídrido acético en 4 g de piridina, a la temperatura ambiente, durante 3 horas.

15 La mezcla de reacción se vierte en agua, se extrae la fase acuosa con pentano y la solución pentánica se lava con agua, con bicarbonato sódico y con cloruro sódico saturado.

Después de secar sobre sulfato magnésico y evaporar el disolvente, se obtienen 4 g (70 %) del acetato, p.e._{0,01} = 88°C, cuya fórmula empírica es C₁₄H₂₄O₂ y cuyo peso molecular es 224.

20 Sus características analíticas son las siguientes:
C.P.V.: E.G.S. 3 %, cromatógrafo de gases G, D.M.C.S., 6 m, 1/8", 180°C: producto único al 98 %.

Indice de Kovats: 2340

25 I.R: (película) bandas a 1740 cm⁻¹ (C=O del éster), 1240 (acetato), 980 (-CH=CH-CH=CH-)

R.M.N.: 6,5-5,2 ppm (multiplete, 4, protones vinílicos), 4 (triplete, 3, J = 7 Hz, -CH₂-O), 2 (singlete, 3, OCO-CH₃), 1 (triplete, 3, J = 7 Hz, -CH₂-CH₃).

30 Picos de masa a 164, 135, 121, 107, 95, 82, 67, 55 y 43.

La actividad de atracción sexual del 1-acetoxi-7E,

1 9E-dodecadieno obtenido de acuerdo con esta invención frente
al macho de Lobesia botrana (Schiff) ha sido comprobada me-
diante ensayos de eficacia de los que damos cuenta a conti-
nuación:

5 - Los ensayos se han efectuado con machos proceden-
tes de una cría en medio artificial del tipo descrito por
G. Guennelon, C. Sender, F. D'Arcier y H. Audemard en Ann.
Zool.Ecol.Anim., 2, 1970, 51-57. El olfactómetro utilizado es
10 del tipo descrito por Sower y colaboradores en "Ann.Entomol.
Soc.Amer." 66, 1973, 184-187, para Sitotraga cerealella
(Olivier).

15 Se opera cada vez bajo débil intensidad luminosa,
con un caudal de aire de 5 l/hora y durante el periodo de re-
ceptividad máxima de los machos, es decir, 2 horas antes de
iniciarse el periodo oscuro para los insectos sometidos a un
fotoperiodo de días largos (16 horas de día por 8 horas de
noche). Se utilizan 10 machos para cada ensayo y se repite
el mismo ensayo varias veces con la misma sustancia pero so-
bre machos diferentes.

20 Cuando se somete a una corriente de aire cargado
de los efluvios del atrayente sexual emitido por su hembra o
de los de una sustancia sintética que mimetiza a este atrayen-
te, el macho del Eudemis presenta una sucesión de comporta-
25 mientos característicos, cuyo desarrollo es función de la
concentración en sustancia o sustancias atrayentes.

30 El insecto levanta las antenas, se yergue sobre
las patas y se pone a andar, primero al azar y después cada
vez más en dirección a la fuente emisora. Esta marcha orien-
tada va acompañada a continuación de un zumbido caracterís-

1 tico de las alas, seguido de devaginaciones rítmicas de la
armadura genital. Después el insecto echa a volar presentando una anemotaxia positiva (hacia la fuente emisora) y manteniendo sus válvulas genitales separadas. Finalmente, llegado a las proximidades de la fuente, el insecto se posa y busca la copulación.

5 De hecho, esta serie comportamental no es absolutamente continua, presenta un carácter intermitente y con frecuencia se superponen las diferentes fases. No obstante, el nivel general de excitación del insecto no deja de aumentar desde la primera secuencia hasta la última.

10 En el transcurso de los ensayos de eficacia, se ha determinado la cantidad mínima de sustancia capaz de provocar una reacción de orientación en vuelo, acompañada de la abertura de los picos genitales.

15 Cuando se ha observado una reacción positiva a este nivel, se ha determinado igualmente la cantidad mínima de la misma sustancia capaz de desencadenar solamente la secuencia inicial de la serie comportamental anteriormente descrita, secuencia inicial que solo traduce la excitación preliminar al comportamiento sexual (reacción de despertar) pero no presenta una especificidad suficiente para afirmar a continuación si la sustancia ensayada es un atrayente sexual o no.

20 Finalmente, para comparar la actividad de la sustancia de la invención frente al atrayente emitido por la hembra virgen, se han extraído con cloruro de metileno los dos últimos segmentos abdominales de estas hembras (segmentos que contienen las glándulas secretoras) y se ha expresado en equivalente hembra (E.H.) la concentración de estos extractos.

25 Los resultados obtenidos se encuentran en la si-

1 siguiente tabla:

Compuesto ensayado	Umbral de concentración que determina:	
	la excitación	la orientación
5 1-Acetoxi-7E,9E-dodecadieno	1 pg	10 pg
Extracto de hembras vírgenes (de 2 días de edad)	$1 \cdot 10^{-4}$ E.H.	$1 \cdot 10^{-3}$ E.H.

10 De lo que antecede se deduce que la feromona sexual constituida por el 1-acetoxi-7E,9E-dodecadieno ejerce su actividad de atrayente sexual a unas dosis mínimas 10 veces menores que las necesarias en el caso del acetato de 7-trans-9-cis-1-dodecadienilo.

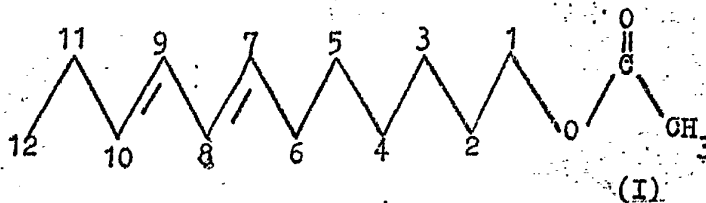
En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

15

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de síntesis estereoespecífica del 1-acetoxi-7E,9E-dodecadieno de fórmula I,

20



25

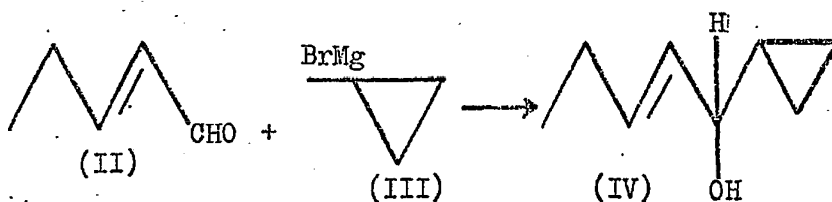
utilizable para la destrucción de aquéllos, principalmente para la destrucción del Eudemis de la vid (Lobesia botrana Schiff), caracterizado por:

30

a) durante una primera etapa, hacer reaccionar un haluro de ciclopropilmagnesio de fórmula III con 2E-pentenal (de fórmula II) de acuerdo con la reacción:

M 6

1

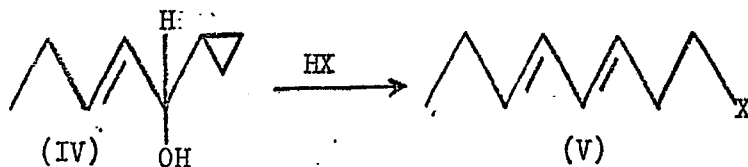


5

para obtener el 1-ciclopropil-2E-penten-1-ol de fórmula IV;

b) durante una segunda etapa, abrir el ciclo ciclopropánico del compuesto de fórmula IV, en presencia de un hidrácido, para realizar una transposición homoalílica de Julia-Johnson, de acuerdo con la siguiente reacción:

10

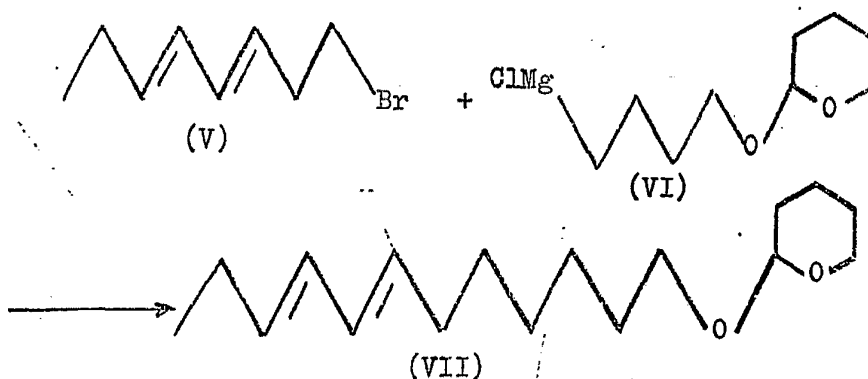


(donde X representa un átomo de halógeno) para obtener un 1-halo-3E,5E-octadieno de fórmula V;

15

c) durante una tercera etapa, hacer reaccionar con el 1-halo-3E,5E-octadieno de fórmula V el reactivo de Grignard de 2-(4'-clorobutiloxi)tetrahidropirano de fórmula VI, para obtener el éter tetrahidropiránico del 7E,9E-dodecadien-1-ol de fórmula VII, de acuerdo con la siguiente reacción:

20

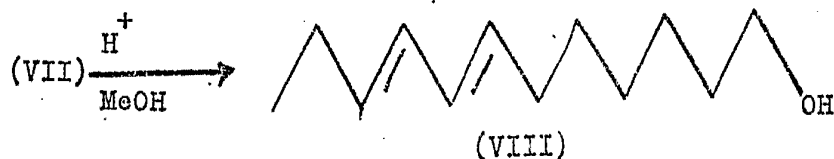


25

d) durante una cuarta etapa, hidrolizar el compuesto de fórmula VII para formar el 7E,9E-dodecadien-1-ol de fórmula VIII:

30

ME



5 e) en una quinta etapa, obtener el 1-acetoxi-7E,9E-dodecadieno de fórmula I por acetilación del 7E,9E-dodecadien-1-ol de fórmula VIII con anhídrido acético.

10 2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO DE SINTESIS ESTEREOESPECIFICA DEL 1-ACETOXI-7E,9E-DODECADIENO.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de diecinueve páginas mecanografiadas.

15 Madrid 18 de abril de 1975
BERNARDO UNGRIA
P-P.

15

20

25

30