

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 784 269**

51 Int. Cl.:

C07C 21/19 (2006.01)

C07C 69/24 (2006.01)

C07C 67/11 (2006.01)

C07C 17/20 (2006.01)

C07C 17/263 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2015** **E 15200349 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2020** **EP 3037403**

54 Título: **Procedimiento de producción de haluro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo haluro y de propionato de 7-metil-3-metileno-7-octenilo**

30 Prioridad:

25.12.2014 JP 2014262612

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

23.09.2020

73 Titular/es:

SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (100.0%)
6-1, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-0004, JP

72 Inventor/es:

KINSHO, TAKESHI;
ISHIBASHI, NAOKI y
YUMOTO, YOSHIYUKI

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 784 269 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción de haluro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo haluro y de propionato de 7-metil-3-metileno-7-octenilo

Antecedentes de la invención5 **1. Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de propionato de 7-metil-3-metileno-7-octenilo, que es, por ejemplo, un componente principal de la feromona sexual de Quadraspidiotus perniciosus (Comstock) (nombre genérico: Piojo de San José).

10 **2. Descripción de la técnica relacionada**

Las feromonas sexuales de los insectos son sustancias biológicamente activas que normalmente son secretadas por individuos femeninos y tienen la función de atraer a los individuos masculinos. Una pequeña cantidad de la feromona sexual muestra una fuerte actividad de atracción. La feromona sexual ha sido ampliamente usada como medio para predecir la aparición de insectos o para determinar la propagación regional (invasión de un área específica) y como medio para controlar una plaga de insectos. Como los medios para controlar las plagas de insectos, son ampliamente

15 puestos en práctica los procedimientos de control denominados trampa masiva, cebar y matar (otro nombre: atraer y matar), cebar e infectar (otro nombre: atraer e infectar), e interrupción del apareamiento. Para usar la feromona sexual, es exigida la producción económica de una cantidad requerida del producto de feromona para la investigación básica y también para su aplicación.

20 Quadraspidiotus perniciosus (nombre genérico: Piojo de San José, en adelante abreviado en la presente memoria "SJS") está ampliamente distribuido en el mundo, daña a los árboles frutales y ornamentales, especialmente a los árboles frutales de hoja caduca, y por lo tanto es una plaga de insectos económicamente crítica. En cuanto a la feromona sexual de SJS, tres compuestos de propionato de 7-metil-3-metileno-7-octenilo, propionato de (Z)-3,7-dimetil-2,7-octadienilo, y propionato de (E)-3,7-dimetil-2,7-octadienilo han sido identificados como los componentes activos por Gieselmann *et al.* (J. Chem. Ecol., 5, 891 (1979)).

25 Estos compuestos de feromonas sexuales de SJS son isómeros entre sí, y existe una demanda de un procedimiento de producción selectiva de cada compuesto para estudios biológicos básicos y estudios agronómicos. También existe una fuerte demanda de un procedimiento de producción eficaz capaz de suministrar una cantidad suficiente del producto de feromonas con propósitos de su aplicación y uso práctico.

30 Los ejemplos de la síntesis de propionato de 7-metil-3-metileno-7-octenilo, que es el componente principal de la feromona sexual de SJS, incluyen las siguientes Síntesis (a) a (f):

Síntesis (a) que comprende la adición de un reactivo de organocuprato a alquino como una reacción clave, por Anderson *et al.* (J. Chem. Ecol., 5, 919 (1979));

Síntesis (b) que comprende una etapa de homologación de un carbono de un compuesto de éster de β -ceto, 7-metil-3-oxo-7-octenoato, por Weiler *et al.* (Can. J. Chem., 71, 1955 (1993));

35 Síntesis (c) que comprende isomerización de la posición fotoquímica de un doble enlace de un éster α,β -insaturado a un éster β,γ -insaturado como una reacción clave, por Weeden *et al.* (Tet. Lett., 27, 5555 (1986));

Síntesis (d) que comprende la formación de exo-metileno como una reacción clave por la reducción de cloruro alílico obtenido por cloración que incluye la isomerización de un doble enlace trisustituido, por Zhang *et al.* (Chinese Chemical Letters, 2, 611 (1991), y Huaxue Tongbao, 40, (1994));

40 Síntesis (e) por alquilación de un dianión de 3-metil-3-buten-1-ol, por Anderson *et al.* (J. Chem. Ecol., 5, 919 (1979)) y Chong *et al.* (J. Org. Chem., 66, 8248 (2001)); y

Síntesis (f) que es una síntesis no selectiva a través de una mezcla de cloruro alílico, por Veselovskii *et al.* (Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya, 3, 513 (1990)).

45 El documento de K.H. Yong, J.M. Chong *et al.*, J. Org. Chem. 2001, 66, 8248-8251 y el documento de patente GB 2111501A se refieren ambos a la alquilación del dianión de metil-3-buten-1-ol.

Sumario de la invención

Estos procedimientos sintéticos desafortunadamente implican numerosas dificultades para sintetizar selectivamente propionato de 7-metil-3-metileno-7-octenilo en un alto rendimiento a escala industrial. Por ejemplo, las dificultades surgen del uso de reactivos que son costosos o difíciles de manipular a escala industrial, incluyendo un reactivo de organolitio tal como n-butilio y metilitio en las Síntesis (b) y (e), hidruro de litio y aluminio (LAH) en las Síntesis (a), (b) y (d), una cantidad estequiométrica de un reactivo de organocuprato en la Síntesis (a), un reactivo de Tebbe en la

50

Síntesis (b) y cloruro de sulfurilo en la Síntesis (f). En la vía sintética en la que un doble enlace es isomerizado intencionalmente incluso por la isomerización fotoquímica en la Síntesis (c) o la isomerización a través del cloruro alílico en la Síntesis (d), desafortunadamente son formados isómeros no deseados en pequeñas cantidades como subproductos y, por lo tanto, es necesario eliminarlos incluso si la isomerización es lograda con una selectividad comparativamente alta. La síntesis en la Síntesis (f), en la que isómeros no deseados son mezclados con un intermediario sintético, también conlleva problemas importantes porque un compuesto diana es difícil de separar de sus isómeros y el rendimiento es menor. En las Síntesis (a) a (f), los intermediarios y un compuesto diana son aislados o purificados mediante diversos tipos de cromatografía, que son difíciles de realizar a escala industrial. Como ha sido descrito anteriormente, se considera que a través de las síntesis existentes es muy difícil de obtener económicamente una cantidad suficiente del producto a escala industrial.

En vista de las circunstancias mencionadas, uno de los objetos de la presente invención es proporcionar un procedimiento de producción simple, selectivo y eficaz para suministrar una cantidad suficiente de propionato de 7-metil-3-metileno-7-octenilo, que es, por ejemplo, un componente importante de la feromona sexual de SJS, siendo el componente requerido para estudios biológicos, estudios agronómicos, aplicación y uso real y similares.

Como un resultado de los estudios intensivos, los inventores de la presente invención han descubierto que por la selección de reactivos y condiciones que pueden ser logrados fácilmente a escala industrial, una reacción de acoplamiento de un nucleófilo que tiene 5 átomos de carbono con un electrófilo que tiene 5 átomos de carbono y que tiene un átomo de halógeno como X puede producir un compuesto diana, haluro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo que tiene 10 átomos de carbono con una alta selectividad, y el haluro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo puede ser convertido en un compuesto diana, propionato de 7-metil-3-metileno-7-octenilo, que es un componente principal de la feromona sexual de SJS, y han completado la presente invención.

En un aspecto de la presente invención, es proporcionado un procedimiento de producción de un haluro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo de acuerdo con la reivindicación 1.

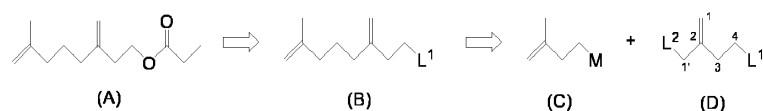
En otro aspecto de la presente invención, es proporcionado un procedimiento de producción de propionato de 7-metil-3-metileno-7-octenilo de acuerdo con la reivindicación 2.

De acuerdo con la presente invención, propionato de 7-metil-3-metileno-7-octenilo puede ser sintetizado selectiva y eficazmente a través de un intermedio útil, un haluro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo, a partir de dos bloques de construcción que tienen cada uno 5 átomos de carbono que pueden ser sintetizados de manera comparativamente fácil como materias primas.

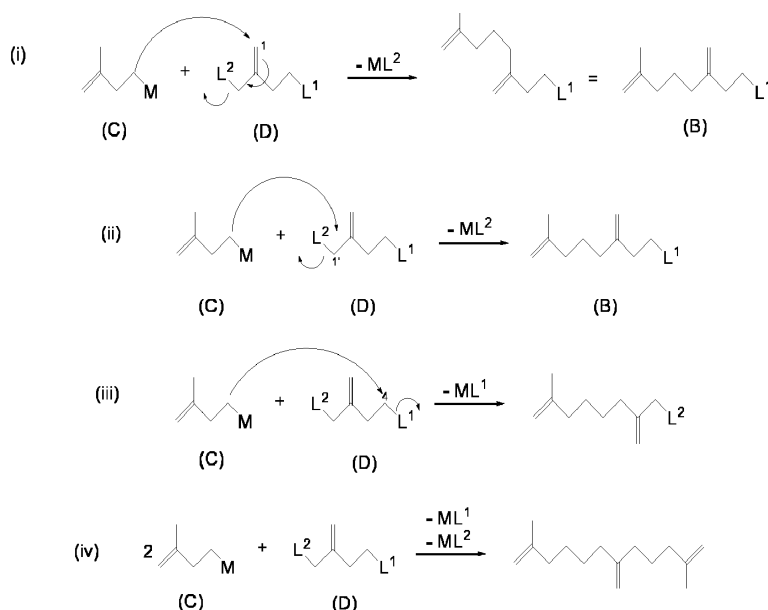
Descripción detallada de las realizaciones preferentes

Los inventores de la presente invención han considerado la siguiente vía sintética para sintetizar propionato de 7-metil-3-metileno-7-octenilo (A), que es un componente principal de la feromona sexual de SJS. En otras palabras, si puede ser sintetizado un compuesto (B) que tenga un grupo saliente L^1 en la posición 1, tal como un haluro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo como un intermedio, se considera que el compuesto (B) puede ser convertido en un compuesto diana de propionato (A) a través de la reacción S_N2 (reacción por sustitución nucleófila bimolecular) para reemplazo del grupo saliente L^1 por un propionato. También se considera desde el punto de vista de la fácil disponibilidad y la eficacia en función de los costos de las materias primas que el intermedio (B) que tiene 10 átomos de carbono puede ser sintetizado de manera directa y eficaz si dos bloques de construcción que tienen 5 átomos de carbono cada uno en la ecuación de reacción a continuación pueden ser usados para formar un enlace, es decir, si un nucleófilo (C) y un electrófilo (D) que tienen dos grupos salientes L^1 y L^2 y que tienen 5 átomos de carbono pueden ser sometidos a una reacción de acoplamiento de manera que L^2 sea eliminado.

En la siguiente ecuación de reacción, las flechas huecas representan la transformación en un análisis retrosintético, L^1 y L^2 representan grupos salientes, M representa un resto catiónico, y los pequeños caracteres numéricos adjuntos a los carbonos del compuesto (D) representan los números de posición de los carbonos.



En el análisis retrosintético, los sitios de reacción del compuesto electrófilo (D) con capacidad de formar un enlace carbono-carbono con el compuesto nucleófilo (C) pueden ser los carbonos en la posición 1, la posición 1' y la posición 4. A continuación es mostrado el esquema de reacción (i) en el que se hace reaccionar el carbono en la posición 1 del compuesto (D), el esquema de reacción (ii) en el que se hace reaccionar el carbono en la posición 1', el esquema de reacción (iii) en el que se hace reaccionar el carbono en la posición 4, y el esquema de reacción (iv) en el que se hacen reaccionar los dos carbonos en la posición 1 o 1' y en la posición 4.



5

10

En el esquema de reacción (i), una reacción de sustitución que implica un reordenamiento alílico, denominado reacción S_N2' es llevada a cabo en el carbono en la posición 1. En el esquema de reacción (ii), se produce un ataque nucleófilo en el carbono en la posición 1' para dar lugar a la reacción S_N2 , y L^2 es eliminado para dar el producto (B). Por consiguiente, en cada esquema, se espera obtener el mismo producto diana (B) mediante la eliminación de L^2 .

15

Por el otro lado, en el esquema de reacción (iii), se supone que un ataque nucleófilo se produce en el carbono en la posición 4 y L^1 es eliminado para dar un producto que tiene 10 átomos de carbono y difiere del intermedio diana (B). En el esquema de reacción (iv), se supone que se producen dos reacciones de acoplamiento que implican la eliminación tanto de L^1 como de L^2 para dar un producto que tiene 15 átomos de carbono y difiere del intermedio diana (B).

20

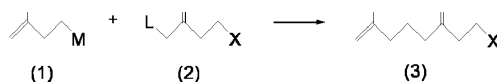
Como es descrito anteriormente, con respecto a la reacción de acoplamiento (la reacción en el carbono en la posición 1 o en la posición 1') en la que es eliminado el grupo saliente L^2 del compuesto (D) como electrófilo, y la reacción de acoplamiento (la reacción en el carbono en la posición 4) en la que es eliminado el grupo saliente L^1 , preferentemente y selectivamente sólo es permitida la continuación de la reacción de acoplamiento anterior para el propósito. En la estrategia sintética, L^1 y L^2 en el compuesto (D) difieren en la relación posicional de sustitución con respecto al doble enlace. Más específicamente, L^2 está en una posición alílica, mientras que L^1 está en una posición homoalílica. Por lo tanto, se ha considerado que la selectividad puede ser lograda seleccionando los tipos de L^1 , L^2 y M, y las condiciones de reacción.

25

Como resultado de los repetidos estudios en base a la consideración anterior, es lograda una síntesis eficaz que tiene una alta selectividad prevista.

30

De acuerdo con la invención, un haluro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo (3) puede ser sintetizado por una reacción de acoplamiento entre un nucleófilo (1) y un electrófilo (2), representado en la siguiente ecuación de reacción. En la ecuación de reacción, M representa un resto catiónico, X representa un átomo halógeno y L representa un grupo saliente. El átomo halógeno incluye cloro, bromo y yodo.



35

El nucleófilo (1) puede ser ejemplificado con un reactivo organometálico que contiene un elemento metálico del grupo I o del grupo II o un elemento metálico de transición.

40

Los ejemplos del reactivo organometálico que contienen un elemento metálico del grupo I o grupo II preferentemente incluyen un reactivo de organolitio tal como 3-metil-3-butenilitio, y un reactivo de organomagnesio tal como un reactivo de Grignard y un haluro de 3-metil-3-butenil-magnesio desde el punto de vista de la reactividad, la selectividad, la facilidad de preparación, y similares.

El reactivo organometálico que contiene un elemento de metal de transición puede ser preparado mediante una reacción de intercambio de metales usando una cantidad estequiométrica (1 mol) o más de un compuesto de metal

- de transición por mol del reactivo de organolitio o del reactivo de organomagnesio, o puede ser producido in situ a partir del reactivo de organolitio o del reactivo de organomagnesio en presencia de un catalizador compuesto de metal de transición. Los ejemplos del compuesto de metal de transición pueden incluir un compuesto de metal de transición que contenga cobre, hierro, níquel, paladio, cinc, plata o similares. Es particularmente preferente un compuesto de
- 5 cobre tal como cloruro de cobre (I), bromuro de cobre (I), yoduro de cobre (I), cianuro de cobre (I), óxido de cobre (I), cloruro de cobre (II), bromuro de cobre (II), yoduro de cobre (II), cianuro de cobre (II), óxido de cobre (II) y tetraclorocrato de dilutio (Li_2CuCl_4). La cantidad del compuesto de metal de transición es de una cantidad catalítica (0,0001 a 0,999 mol) a una cantidad estequiométrica (1 mol), o a una cantidad en exceso (mayor que 1 mol pero no superior a 100 mol). Es particularmente preferente una cantidad catalítica del compuesto de metal de transición.
- 10 Específicamente, el resto catiónico M en el nucleófilo (1) particularmente preferentemente es Li, MgQ, ZnQ, Cu, CuQ, o CuLiQ , en que Q representa un átomo halógeno o un grupo 3-metil-3-butenilo.
- El reactivo organometálico usado como el nucleófilo (1) es preparado típicamente de manera habitual a partir del 4-halo-2-metil-1-buteno correspondiente. El 4-halo-2-metil-1-buteno es preferentemente 4-bromo-2-metil-1-buteno o 4-yodo-2-metil-1-buteno, siendo cada uno líquido a temperatura normal, en términos de manipulabilidad y costos.
- 15 X en el electrófilo (2) es preferentemente un átomo de halógeno, particularmente preferentemente un átomo de bromo o un átomo de cloro desde el punto de vista de la selectividad en la reacción de acoplamiento para mantener deseablemente X sin reaccionar, la facilidad de síntesis y la reactividad de la conversión al compuesto de feromona SJS diana en la etapa siguiente.
- 20 L en el electrófilo (2) puede ser seleccionado adecuadamente de grupos salientes con capacidad de experimentar una reacción de acoplamiento con el nucleófilo (1). Los grupos salientes de acuerdo con L son un átomo de halógeno; un grupo alcoxi que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, tal como un grupo metoxi y un grupo etoxi; un grupo aciloxi tal como un grupo acetoxi, un grupo propioniloxi, un grupo cloroacetiloxi, un grupo dicloroacetiloxi, un grupo tricloroacetiloxi y un grupo trifluoroacetiloxi; un grupo alcanosulfoniloxi tal como un grupo metansulfoniloxi, un grupo trifluorometanosulfoniloxi y un grupo trifluorobutanesulfoniloxi; y un grupo arenosulfoniloxi tal como un grupo bencenosulfoniloxi, un grupo p-toluenosulfoniloxi y un grupo naftalenosulfoniloxi. Entre estos grupos salientes, L es
- 25 preferentemente un átomo de halógeno o un grupo aciloxi, particularmente preferentemente un átomo de cloro, un átomo de bromo o un grupo acetiloxi en términos de selectividad en la reacción de acoplamiento para deseablemente hacer reaccionar L, y facilidad de síntesis.
- Específicamente, el electrófilo (2) puede ser diversos compuestos en combinación de X y L y es particularmente
- 30 preferentemente 4-cloro-2-clorometil-1-buteno ($\text{X}=\text{L}=\text{Cl}$), 2-bromometil-4-cloro-1-buteno ($\text{X}=\text{Cl}$, $\text{L}=\text{Br}$), 2-bromometil-4-bromo-1-buteno ($\text{X}=\text{L}=\text{Br}$), 2-clorometil-4-bromo-1-buteno ($\text{X}=\text{Br}$, $\text{L}=\text{Cl}$), acetato de 4-cloro-2-metilenobutilo ($\text{X}=\text{Cl}$, $\text{L}=\text{OCOCH}_3$), o acetato de 4-bromo-2-metilenobutilo ($\text{X}=\text{Br}$, $\text{L}=\text{OCOCH}_3$). Aunque los detalles serán descritos en los Ejemplos, en la reacción de acoplamiento, 1 4-cloro-2-clorometil-1-buteno ($\text{X}=\text{L}=\text{Cl}$) y 2-bromometil-4-bromo-1-buteno ($\text{X}=\text{L}=\text{Br}$) pueden ser usados como sustratos preferentes, lo que sugiere que el grupo saliente en la posición de alilo
- 35 se hace reaccionar antes que uno en la posición de homoalilo cuando los grupos salientes son los mismos. Además, 2-clorometil-4-bromo-1-buteno ($\text{X}=\text{Br}$, $\text{L}=\text{Cl}$) puede ser usado como sustrato preferente, lo que sugiere que el grupo cloro en la posición de alilo se hace reaccionar antes que el grupo bromo en la posición homoalilo, aunque un grupo bromo suele tener una mayor reactividad que un grupo cloro como grupo saliente de una reacción de sustitución con un nucleófilo. Estos son mencionados específicamente para apoyar la validez de la estrategia sintética de la presente invención.
- 40 Entre estos, el dihaluro puede ser obtenido sometiendo el grupo hidroxilo de 1-(2-haloetil)ciclopropanol a sulfonación para obtener un sulfonato tal como sulfonato de 1-(2-haloetil)ciclopropil metano y p-toluenosulfonato de 1-(2-haloetil)ciclopropilo; y tratando el sulfonato con una sal de haluro con acidez de Lewis para someterlo a una reacción que incluya reordenamiento de ciclopropil-alilo (Kulinkovich *et al.*, Synthesis, 2005, 1713). Además, el dihaluro
- 45 obtenido es altamente valioso para fines industriales dado que puede ser convertido en dihaluro que tiene diferentes átomos de halógeno o en un derivado de acetoxi correspondiente.
- El electrófilo (2) tal como el 4-halo-2-halometil-1-buteno puede ser aislado y después usado para la reacción de acoplamiento con el nucleófilo (1), pero la mezcla de reacción obtenida por el tratamiento del sulfonato con el haluro que tiene acidez de Lewis puede ser usada directamente para la reacción de acoplamiento con el nucleófilo (1) en un
- 50 solo recipiente.
- La reacción de acoplamiento del nucleófilo (1) con el electrófilo (2) es llevada a cabo típicamente en un disolvente con enfriamiento o calentamiento opcional, por ejemplo.
- Las cantidades de nucleófilos (1) y de electrófilos (2) usadas para la reacción de acoplamiento pueden ser
- 55 seleccionadas libremente tomando en consideración los tipos de sustratos, las condiciones, el rendimiento de la reacción y la rentabilidad, tal como los precios de los intermedios. El nucleófilo (1) preferentemente es usada en una cantidad de 0,2 a 10 mol, más preferentemente de 0,5 a 2 mol, incluso más preferentemente de 0,8 a 1,5 mol en relación con 1 mol del electrófilo (2).

Los ejemplos del disolvente a usar para la reacción de acoplamiento preferentemente incluyen éteres tal como éter dietílico, éter di-n-butílico, éter t-butílico metílico, éter ciclopentil metílico, tetrahidrofurano y 1,4-dioxano. El disolvente puede ser un disolvente mixto de uno o más éteres con uno o más hidrocarburos seleccionados de hexano, heptano, benceno, tolueno, xileno y cumeno; y disolventes polares apóticos tal como N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilpropionamida, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMI), dimetilsulfóxido (DMSO) y triamida hexametilfosfórica (HMPA). La cantidad del disolvente no está particularmente limitada. La cantidad del disolvente es preferentemente de 0,1 partes a 1.000.000 partes, más preferentemente 1 parte a 100.000 partes, incluso más preferentemente 10 partes a 10.000 partes en relación con 100 partes del electrófilo (2).

Como el catalizador a ser usado para la reacción de acoplamiento, puede ser usada una sal de litio tal como cloruro de litio, bromuro de litio y yoduro de litio en una cantidad de 0,0001 a 5 mol con relación a 1 mol del electrófilo (2).

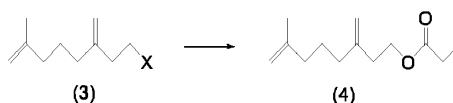
La temperatura de reacción durante la reacción de acoplamiento es preferentemente de -78°C a la temperatura de punto de ebullición de un disolvente, más preferentemente de -10°C a 100°C. El tiempo de reacción puede ser seleccionado libremente y preferentemente es optimizado siguiendo el progreso de la reacción mediante cromatografía de gases (GC) o cromatografía en capa fina (TLC). Típicamente, el tiempo de reacción es preferentemente de 5 minutos a 240 horas.

Si el intermedio diana, haluro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo (3) obtenido mediante la reacción de acoplamiento mencionada anteriormente tiene suficiente pureza, el producto en bruto puede ser sometido a la etapa siguiente sin tratamiento, o puede ser purificado mediante un procedimiento seleccionado adecuadamente entre los procedimientos de purificación usados habitualmente en la síntesis orgánica, tal como destilación y diversos tipos de cromatografía. La destilación es particularmente preferente desde el punto de vista de la rentabilidad industrial.

De acuerdo con la invención, el haluro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo (3) también puede ser obtenido mediante una reacción de halogenación para conversión del grupo hidroxilo de 7-metil-3-metileno-7-octeno-1-ol en un átomo halógeno. En este caso, la reacción de halogenación puede ser llevada a cabo mediante diversos procedimientos conocidos de conversión de un alcohol en un haluro.

De acuerdo con la invención, con respecto al haluro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo (3), bromuro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo (X=Br) también puede ser sintetizado mediante una reacción de intercambio de halógeno de cloruro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo (X=Cl), mientras que yoduro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo (X=I) también puede ser sintetizado mediante una reacción de intercambio de halógenos de cloruro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo (X=Cl) o bromuro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo (X=Br). Esta reacción de intercambio halógeno puede ser llevada a cabo por un procedimiento conocido, por ejemplo, en el que un haluro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo como la materia prima es calentado en un disolvente junto con una sal de haluro que tiene el mismo resto aniónico que el haluro diana. La conversión de un haluro en otro haluro puede ser llevada a cabo por adelantado antes de la etapa siguiente. Alternativamente, la conversión puede ser llevada a cabo in situ simultáneamente con la etapa posterior, como es descrito más adelante.

A continuación es descrita la reacción de formación de éster que consiste en convertir el haluro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo (3) obtenido anterior en un compuesto diana, propionato de 7-metil-3-metileno-7-octenilo (4). En la ecuación de reacción, X representa un átomo de halógeno.



La reacción de formación de éster es llevada a cabo típicamente calentando el haluro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo (3) junto con una sal de ácido propiónico en un disolvente.

Los ejemplos de la sal de propionato pueden incluir propionato de litio, propionato de sodio, propionato de potasio, propionato de magnesio, propionato de calcio, el propionato de amonio, propionato de tetraquilamonio y propionato de tetraquilfosfonio. La cantidad de la sal de propionato puede ser libremente seleccionada tomando en consideración diversas condiciones y es preferentemente de 0,2 a 100 mol, más preferentemente de 1 a 20 mol, incluso más preferentemente de 1 a 10 mol con relación a 1 mol del haluro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo (3).

Los ejemplos del disolvente a usar para la reacción de formación de éster incluyen ácido propiónico; anhídrido propiónico; ésteres de ácido propiónico tal como propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de n-propilo, propionato de n-decilo y propionato de bencilo; éteres tal como éter dietílico, éter de di-n-butilo, éter metílico de t-butilo, éter metílico de ciclopentilo, tetrahidrofurano y 1,4-dioxano; hidrocarburos tal como hexano, heptano, benceno, tolueno, xileno y cumeno; disolventes polares apóticos tal como N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilpropionamida, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMI), dimetilsulfóxido (DMSO) y triamida hexametilfosfórica (HMPA). El disolvente es usado solo o en combinación de dos o más. La cantidad de disolvente no está particularmente limitada. La cantidad de disolvente es preferentemente 0,1 partes a 1.000.000 partes, más preferentemente 1 parte a

100.000 partes, incluso más preferentemente 10 partes a 10.000 partes con relación a 100 partes del haluro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo (3).

Cuando es usado cloruro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo o bromuro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo como el haluro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo (3) en la reacción de formación de éster, una sal de yoduro tal como yoduro de litio, yoduro de sodio, yoduro de potasio, yoduro de magnesio, yoduro de calcio, yoduro de amonio, yoduro de tetraquilamonio y yoduro de tetraquilfosfonio pueden ser añadida al sistema de reacción, preferentemente en una cantidad de 0,0001 a 5 mol con relación a 1 mol del haluro (3), para que la reacción pueda ser llevada a cabo a través del yoduro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo formado in situ.

En la reacción de formación de éster, preferentemente también puede ser añadida una sal de plata tal como nitrato de plata en una cantidad de 0,0001 a 5 mol con relación a 1 mol del haluro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo (3) y el ión haluro resultante puede ser cristalizado y precipitado como una sal de plata (haluro de plata) para acelerar la reacción.

La temperatura de reacción durante la reacción de formación de éster es preferentemente 0°C a la temperatura de punto de ebullición de un disolvente, más preferentemente de 20 a 100°C. El tiempo de reacción puede ser seleccionado libremente y preferentemente es optimizado siguiendo el progreso de la reacción mediante cromatografía de gases (GC) o cromatografía en capa fina (TLC). Típicamente, el tiempo de reacción es preferentemente de 5 minutos a 240 horas.

Como una reacción secundaria de la reacción de formación de éster, una reacción de eliminación de un haluro de hidrógeno se produce de forma competitiva, y es formado 7-metil-3-metileno-1,7-octadieno como un subproducto. Para reducir la reacción de eliminación y aumentar la reacción de sustitución prevista (reacción de formación de éster), preferentemente son seleccionadas diversas condiciones de reacción.

El compuesto diana, propionato de 7-metil-3-metileno-7-octenilo (4), obtenido por la reacción de formación de éster anterior, puede ser aislado mediante un procedimiento adecuadamente seleccionado a partir de procedimientos de purificación normalmente usados en la síntesis orgánica, tal como destilación y diversos tipos de cromatografía. La destilación es particularmente preferente desde el punto de vista de la rentabilidad industrial.

Como ha sido descrito con anterioridad, es proporcionado un procedimiento simple y eficaz para producción de propionato de 7-metil-3-metileno-7-octenilo, que es un producto de la feromona sexual de SJS, para el suministro de productos en una cantidad suficiente para su aplicación y uso.

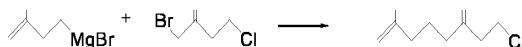
Ejemplos

La presente invención es descrita a continuación en más detalle con referencia a los Ejemplos.

En la siguiente descripción, como la pureza de las materias primas y productos son usados los valores obtenidos por análisis de cromatografía de gases (GC) y son expresados como % GC.

Ejemplo 1: síntesis 1 de cloruro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo

Como es mostrado en la siguiente ecuación de reacción, se hace reaccionar bromuro de 3-metil-3-butenil-magnesio con 2-bromometil-4-cloro-1-buteno para producir cloruro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo.



Bajo una atmósfera de nitrógeno, son añadidos gota a gota una mezcla de 34,0 g de bromuro de 3-metil-3-butenilo (99,3% GC), 8,5 g de 1,2-dibromoetano a ser usada para la activación de magnesio, y 300 ml de tetrahidrofurano a una mezcla de 6,64 g de magnesio y 10 ml de tetrahidrofurano para preparar un reactivo de Grignard, bromuro de 3-metil-3-butenil-magnesio. Durante agitación bajo una atmósfera de nitrógeno, el reactivo de Grignard es añadido gota a gota a una mezcla enfriada con hielo de 24,8 g de 2-bromometil-4-cloro-1-buteno, 160 mg de yoduro de cobre (I), 240 mg de fosfito de trietilo y 250 ml de tetrahidrofurano durante 30 minutos en los que la temperatura es mantenida a 25°C o menos. La mezcla de reacción es agitada durante 1 hora mientras es aumentada la temperatura de la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente. Después, la mezcla de reacción es enfriada nuevamente con hielo, y sometida a la adición de una solución acuosa saturada de cloruro de amonio para detener la reacción. La fase orgánica es separada y después sometida a un tratamiento común de lavado, secado y concentración para obtener 29,3 g de cloruro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo (78% GC, rendimiento 98%).

Cloruro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo

Aceite amarillento

IR (D-ATR): ν = 3074, 2966, 2937, 1649, 1451, 889 cm^{-1} .
 ^1H -RMN (500 MHz, CDCl_3): δ =1,54-1,62 (2H, m), 1,72 (3H, s), 1,99-2,05 (4H, m), 2,49 (2H, t, J=7 Hz), 3,61 (2H, t, J=7,5 Hz), 4,68 (1H, tipo s), 4,72 (1H, tipo s), 4,82 (1H, tipo s), 4,87 (1H, tipo s) ppm.

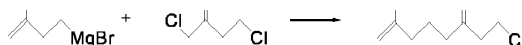
^{13}C -RMN (125 MHz, CDCl_3): δ = 22,32, 25,49, 33,32, 37,26, 39,06, 42,76, 110,05, 111,63, 145,52, 145,56 ppm.

GC-MS (EI, 70 eV): 68 (pico base), 81, 95, 109, 119, 129, 144, 157, 172 (M^+).

GC-MS (CI, isobutano): 69, 81, 95, 109, 123, 137 (pico base), 145, 159, 173 [$(\text{M} + \text{H})^+$].

Ejemplo 2: síntesis 2 de cloruro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo

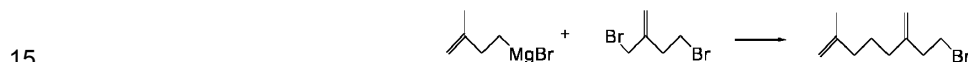
- 5 Como es mostrado en la siguiente ecuación de reacción, se hace reaccionar bromuro de 3-metil-3-butenil-magnesio con 4-cloro-2-clorometil-1-buteno para producir cloruro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo.



- 10 La reacción es llevada a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que son usados 7,30 g de 4-cloro-2-clorometil-1-buteno (94% GC) en lugar de 2-bromometil-4-cloro-1-buteno para producir 9,71 g de cloruro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo (88% GC, rendimiento cuantitativo). El producto es igual que el producto del Ejemplo 1.

Ejemplo 3: síntesis 1 de bromuro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo

Como es mostrado en la siguiente ecuación de reacción, se hace reaccionar bromuro de 3-metil-3-butenil-magnesio con 4-bromo-2-bromometil-1-buteno para producir bromuro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo.



La reacción es llevada a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que son usados 7,46 g de 4-bromo-2-bromometil-1-buteno en lugar de 2-bromometil-4-cloro-1-buteno para producir 10,42 g de bromuro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo (90,2% GC, rendimiento cuantitativo).

Bromuro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo

- 20 Aceite amarillento

IR (D-ATR): ν = 3075, 2968, 2936, 1647, 1447, 889 cm^{-1} .

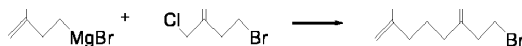
^1H -RMN (500 MHz, CDCl_3): δ = 1,54-1,62 (2H, m tipo quinteto), 1,72 (3H, s), 1,98-2,06 (4H, m), 2,58 (2H, t, $J=8$ Hz), 3,46 (2H, t, $J=7,5$ Hz), 4,68 (1H, tipo s), 4,72 (1H, tipo s), 4,81 (1H, tipo s), 4,87 (1H, tipo s) ppm.

^{13}C -RMN (125 MHz, CDCl_3): δ = 22,34, 25,47, 30,92, 35,16, 37,26, 39,33, 110,07, 111,59, 145,51, 146,32 ppm.

- 25 GC-MS (EI, 70 eV): 27, 41, 53, 68, 81 (pico base), 95, 109, 121, 137, 160, 175, 188, 201, 216 (M^+).

Ejemplo 4: síntesis 2 de bromuro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo

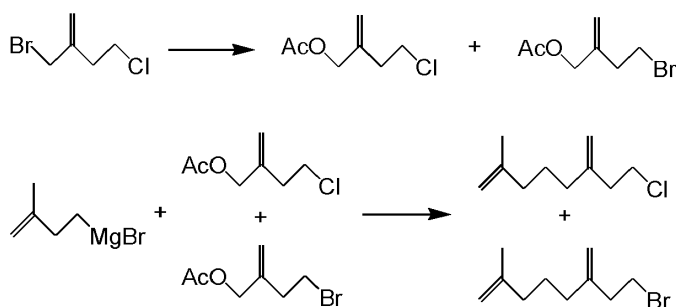
Como es mostrado en la siguiente ecuación de reacción, se hace reaccionar bromuro de 3-metil-3-butenil-magnesio con 2-clorometil-4-bromo-1-buteno para producir bromuro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo.



- 30 La reacción es llevada a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que son usados 2,79 g de 2-clorometil-4-bromo-1-buteno en lugar de 2-bromometil-4-cloro-1-buteno para producir 3,75 g de bromuro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo (88% GC, rendimiento cuantitativo). El producto es igual que el del Ejemplo 3.

Ejemplo 5: síntesis de mezcla de cloruro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo y bromuro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo

- 35 Como es mostrado en la siguiente ecuación de reacción, una mezcla de acetato de 2-metileno-4-clorobutilo y acetato de 2-metileno-4-bromobutilo es obtenida a partir de 2-bromometil-4-cloro-1-buteno en la etapa 5-1, y después es obtenida una mezcla de cloruro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo y bromuro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo a partir de la mezcla de acetato de 2-metileno-4-clorobutilo y acetato de 2-metileno-4-bromobutilo en la etapa 5-2.

**Etapa 5-1**

Bajo una atmósfera de nitrógeno, una mezcla de 43,2 g de 2-bromometil-4-cloro-1-buteno, 30,0 g de acetato de sodio y 100 g de N,N-dimetilacetamida es agitada a 85°C durante 140 minutos. La mezcla de reacción es enfriada, después es vertida en agua y extraída con n-hexano. La solución de hexano es sometida a un proceso de lavado, secado y concentración para obtener 46,85 g de una mezcla de acetato de 2-metileno-4-clorobutilo y acetato de 2-metileno-4-bromobutilo a 57:43 como un producto bruto. Después, los productos son destilados a presión reducida para obtener fracciones que contienen acetato de 2-metileno-4-clorobutilo y acetato de 2-metileno-4-bromobutilo en proporciones de mezcla de 87:13 a 11:89. El rendimiento de acetato de 2-metileno-4-clorobutilo es de 55,4%, el rendimiento de acetato de 2-metileno-4-bromobutilo es de 33% y el rendimiento total de dos compuestos es de 88%.

Acetato de 2-metileno-4-clorobutilo (74,1% GC)

Aceite incoloro

IR (D-ATR): $\nu = 1741, 1654, 1440, 1374, 1228, 1029, 915 \text{ cm}^{-1}$.
 $^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 2,08$ (3H, s), $2,54$ (2H, t, $J=7,3 \text{ Hz}$), $3,63$ (2H, t, $J=7,3 \text{ Hz}$), $4,53$ (2H, s), $5,06$ (1H, tipo s), $5,18$ (1H, tipo s) ppm.

$^{13}\text{C-RMN}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 20,84, 36,26, 42,22, 66,50, 115,73, 140,00, 170,53 \text{ ppm}$.

GC-MS (EI, 70 eV): 27, 43 (pico base), 53, 71, 83, 102, 120, 133, 147, 162 (M^+).

Acetato de 2-metileno-4-bromobutilo (81,2% GC)

Aceite incoloro

IR (D-ATR): $\nu = 1741, 1655, 1437, 1374, 1228, 1030, 914 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 2,08$ (3H, s), $2,64$ (2H, t, $J=7 \text{ Hz}$), $3,48$ (2H, t, $J=7,3 \text{ Hz}$), $4,54$ (2H, s), $5,05$ (1H, tipo s), $5,18$ (1H, tipo s) ppm.

$^{13}\text{C-RMN}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 20,86, 30,11, 36,48, 66,36, 115,69, 140,69, 170,54 \text{ ppm}$.

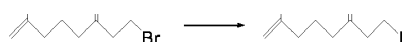
GC-MS (EI, 70 eV): 29, 43 (pico base), 55, 72, 84, 126, 144, 168.

Etapa 5-2

La reacción es llevada a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que son usados 7,88 g de una mezcla de acetato de 2-metileno-4-clorobutilo y acetato de 2-metileno-4-bromobutilo (cloruro de 34,1% GC, bromuro de 61,9% CG) en lugar de 2-bromometil-4-cloro-1-buteno para producir 8,95 g de una mezcla de cloruro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo y bromuro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo (cloruro de 28,6% CG, bromuro de 51,4% CG, rendimiento de 95%). El producto es una mezcla del producto del Ejemplo 1 y del producto del Ejemplo 3.

Ejemplo 6: síntesis de yoduro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo

Como es mostrado en la siguiente ecuación de reacción, el yoduro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo es obtenido de bromuro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo.



Bajo una atmósfera de nitrógeno, una mezcla de 9,20 g de bromuro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo (90,2% GC) obtenida en el ejemplo 3, 10,0 g de yoduro de sodio y 300 ml de acetona es agitada bajo reflujo durante 90 minutos y es agitada en forma adicional a temperatura ambiente durante 15,5 horas. La mezcla de reacción es vertida en agua y extraída con n-hexano. La solución de hexano es sometida a un proceso de lavado, secado y concentración para obtener 10,82 g de yoduro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo (90,1% GC, rendimiento de 97%).

Yoduro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo

Aceite incoloro

IR (D-ATR): $\nu = 3074, 2966, 2935, 1647, 1444, 1170, 889 \text{ cm}^{-1}$.

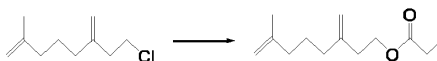
5 ^1H -RMN (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1,54\text{-}1,62$ (2H, m), 1,72 (3H, s), 2,01 (4H, t, $J=7,7 \text{ Hz}$), 2,59 (2H, t, $J=8 \text{ Hz}$), 3,24 (2H, t, $J=7,7 \text{ Hz}$), 4,68 (1H, tipo s), 4,72 (1H, tipo s), 4,80 (1H, tipo s), 4,87 (1H, tipo s) ppm.

^{13}C -RMN (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 3,56, 22,35, 25,48, 34,90, 37,29, 40,36, 110,07, 111,21, 145,52, 147,85 \text{ ppm}$.

GC-MS (EI, 70 eV): 27, 41, 67, 81 (pico base), 95, 109, 137, 155, 208, 264 (M^+).GC-MS (CI, isobutano): 69, 81, 95, 109, 123, 137 (pico base), 209, 223, 237, 251, 265 [$(\text{M}+\text{H})^+$].

10 **Ejemplo 7: síntesis 1 de propionato de 7-metil-3-metileno-7-octenilo**

Como es mostrado en la siguiente ecuación de reacción, el propionato de 7-metil-3-metileno-7-octenilo es obtenido de cloruro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo.



15 Bajo una atmósfera de nitrógeno, una mezcla de 28,8 g de cloruro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo (78% GC) obtenida en el Ejemplo 1, 19,0 g de propionato de sodio, 0,8 g de yoduro de sodio y 300 ml de N,N-dimetilformamida es agitada a una temperatura de 80 a 110°C durante 8 horas y después es agitada en forma adicional a temperatura ambiente durante 14 horas. La mezcla de reacción es vertida en agua y extraída con n-hexano. La solución de hexano es sometida a un proceso de lavado, secado y concentración para obtener un producto crudo. Después, el producto bruto es destilado a presión reducida para obtener 1,94 g de 7-metil-3-metilen-1,7-octadieno (99% GC, rendimiento 11%)

20 como un subproducto a través de la reacción de eliminación y 20,14 g de propionato de 7-metil-3-metileno-7-octenilo (95% GC, rendimiento 74%) como el compuesto diana.

7-Metil-3-metileno-1,7-octadieno

Aceite incoloro

IR (D-ATR): $\nu = 3777, 2970, 2937, 1650, 1595, 1449, 1374, 991, 889 \text{ cm}^{-1}$.

25 ^1H -RMN (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1,61\text{-}1,69$ (2H, m), 1,73 (3H, s), 2,06 (2H, t, $J=7,7 \text{ Hz}$), 2,21 (2H, tipo t, $J=8 \text{ Hz}$), 4,71 (2H, tipo d, $J=13 \text{ Hz}$), 5,01 (2H, tipo d, $J=8 \text{ Hz}$), 5,06 (1H, tipo d, $J=11 \text{ Hz}$), 5,24 (1H, d, $J=18 \text{ Hz}$), 6,38 (1H, dd, $J=10,7, 17,5 \text{ Hz}$) ppm.

^{13}C -RMN (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 22,37, 26,06, 30,90, 37,62, 109,96, 113,10, 115,64, 138,94, 145,72, 146,32 \text{ ppm}$.

GC-MS (EI, 70 eV): 27, 41, 68, 79 (pico base), 93, 107, 121, 136 (M^+).

30 **Propionato de 7-metil-3-metileno-7-octenilo**

Aceite incoloro

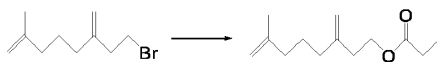
IR (D-ATR): $\nu = 3075, 2981, 2938, 1739, 1645, 1462, 1375, 1349, 1182, 1084, 889 \text{ cm}^{-1}$.

35 ^1H -RMN (500 MHz, CDCl_3): $\delta=1,12$ (3H, t, $J=7,6 \text{ Hz}$), 1,53-1,61 (2H, m), 1,71 (3H, s), 1,97-2,06 (4H, m), 2,31 (2H, q, $J=7,6 \text{ Hz}$), 2,33 (2H, tipo t, $J=7 \text{ Hz}$), 4,17 (2H, t, $J=7,1 \text{ Hz}$), 4,67 (1H, tipo s), 4,70 (1H, tipo s), 4,77 (1H, tipo s), 4,81 (1H, tipo s) ppm.

^{13}C -RMN (125 MHz, CDCl_3): $\delta=9,10, 22,32, 25,51, 27,56, 34,95, 35,86, 37,29, 62,73, 109,96, 111,18, 145,44, 145,60, 174,41 \text{ ppm}$.

GC-MS (EI, 70 eV): 29, 41, 57 (pico base), 68, 79, 93, 107, 121, 136, 210 (M^+).**Ejemplo 8: síntesis 2 de propionato de 7-metil-3-metileno-7-octenilo**

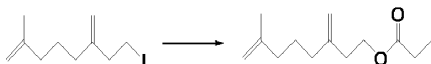
40 Como es mostrado en la siguiente ecuación de reacción, propionato de 7-metil-3-metileno-7-octenilo es obtenido de bromuro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo.



Bajo una atmósfera de nitrógeno, una mezcla de 3,70 g de bromuro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo (88% GC) obtenido en el Ejemplo 4, 2,50 g de propionato de sodio y 30 ml de N,N-dimetilacetamida es agitada a 92°C durante 2,5 horas. La mezcla de reacción es enfriada, después es vertida en agua y extraída con éter dietílico. La solución de éter dietílico es sometida a un proceso de lavado, secado y concentración para obtener un producto bruto. El producto bruto es una mezcla de 7-metil-3-metilen-1,7-octadieno (14% GC, rendimiento 24%) y propionato de 7-metil-3-metileno-7-octenilo (85% GC, rendimiento 85%).

Ejemplo 9: síntesis 3 de propionato de 7-metil-3-metileno-7-octenilo

Como es mostrado en la siguiente ecuación de reacción, propionato de 7-metil-3-metileno-7-octenilo es obtenido de yoduro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo.



Bajo una atmósfera de nitrógeno, una mezcla de 10,0 g de yoduro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo (90,1% GC) obtenido en el ejemplo 6, 8,00 g de propionato de sodio y 50 ml de N,N-dimetilacetamida es agitada a 90°C durante 4 horas. La mezcla de reacción es enfriada, después es vertida en agua y extraída con éter dietílico. La solución de éter dietílico es sometida a un proceso de lavado, secado y concentración para obtener un producto bruto. El producto bruto es una mezcla de 7-metil-3-metilen-1,7-octadieno (26% GC, rendimiento 44%) y propionato de 7-metil-3-metileno-7-octenilo (65% GC, rendimiento 70%).

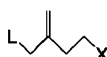
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de un haluro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo, que comprende la etapa de: someter un nucleófilo representado por la Fórmula (1):



(1)

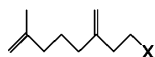
en la que M representa un resto catiónico,
y un electrófilo representado por la Fórmula (2):



(2)

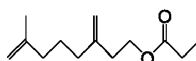
en la que X representa un átomo halógeno y L representa un grupo saliente,
en la que L es un átomo halógeno, un grupo alcóxico que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, un grupo aciloxi,
un grupo alcanosulfoniloxi o un grupo arenosulfoniloxi,

a una reacción de acoplamiento para obtener el haluro de 7-metil-3-metileno-7-octenilo representado por la Fórmula (3):



(3)

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende además la etapa de: someter el 7-metil-3-metileno-7-octenil haluro (3) a una reacción de propioniloxilación para obtener el propionato de 7-metil-3-metileno-7-octenilo representado por la Fórmula (4):



(4)