



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

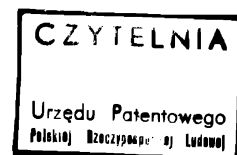
Int. Cl.³ C07C 69/587
A01N 37/06

Zgłoszono: 16.07.80 (P. 225732)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 22.05.81

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1983



Twórcy wynalazku: Czesław Wawrzeńczyk, Zygmunt Przepiórka, Andrzej Zabża,
Maria Kusiak

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Wrocławska,
Wrocław (Polska)

**Sposób wytwarzania estrów alkilowych
kwasu 3,7,11-trimetylo-2,8-dodekadienowego**

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania estrów alkilowych kwasu 3,7,11-trimetylo-2,8-dodekadienowego, o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, na którym R oznacza grupę metylową lub grupę etylową albo grupę izopropylową. Estry te są nowymi związkami chemicznymi, które wykazują aktywność juvenilną, powodującą inhibicję metamorfozy i znajdują zastosowanie do kontroli populacji szkodliwych gatunków owadów.

Sposób według wynalazku polega na tym że surowiec w postaci 3,7-dimetylo-4-okten-1-olu przeprowadza się w tosyłan, który poddaje się reakcji z bromkiem litu, a następnie z acetylooctanem etylu. Po hydrolizie i dekarboksylacji tak wytworzonego ketoestru otrzymuje się keton, który poddaje się reakcji z karboalkoksymetylofosfonianem dwualkilowym o wzorze $(R^1O)_2P(O)CH_2CO_2R$, w którym R oznacza grupę metylową albo grupę etylową albo grupę izopropylową, a R^1 oznacza grupę metylową albo grupę etylową.

Estry wytworzone sposobem według wynalazku mają działanie juvenilne, którego istnienie stwierdzono na podstawie testów biologicznych, przeprowadzonych metodą topikalnej aplikacji na szkodniku bawełny *Dysdercus cingulatus* i szkodniku magazynowym *Tenebrio molitor*. Wyniki testów przedstawia tabela 1.

Tabela 1

Rodzaj estru	Aktywność juvenilna μg/osobnik	
	<i>Dysdercus cingulatus</i> , larwy V stadium	<i>Tenebrio molitor</i> , poczwarki
Metylowy	8,0	8,0
Etylowy	0,8	8,0
Izopropylowy	1,0	0,16

Przedmiot wynalazku jest objaśniony w przykładach wytwarzania estru metylowego, estru etylowego i estru izopropylowego kwasu 3,7,11-trimetylo-2,8-dodekadienowego.

Przykład 1. Do 3,1g (0,02 mola) 3,7-dimetylo-4-okten-1-olu w 15 ml bezwodnej pirydyny dodaje się 4,6g (0,024 mola) p-toluenosulfochloru i miesza się przez 6 godzin, w temperaturze łaźni wody z lodem.

Następnie mieszaninę reakcyjną wylewa się do mieszaniny zawierającej 100 g lodu i 30 ml stężonego kwasu solnego i produkt ekstrahuje się eterem. Ekstrakty przemywa się wodą, po czym suszy bezwodnym siarczanem magnezu. Po odpędzeniu eteru otrzymuje się 5,7 g (0,018 mola) surowego tosyłanu. Tosylan rozpuszcza się w 50 ml acetonu i dodaje 4,4 g (0,05 mola) bromku litu, po czym ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez godzinę, a następnie miesza się w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Mieszaninę poreakcyjną wlewa się do wody z lodem i produkt ekstrahuje się eterem etylowym. Połączone ekstrakty eterowe przemywa się nasyconym roztworem kwaśnego węgla sodowego, a następnie wodą, do uzyskania odczynu obojętnego, po czym suszy bezwodnym chlorkiem wapnia. Pozostałość po odprowadzeniu eteru destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując 2,80 g 1-bromo-3,7-dimetylo-4-oktenu, co stanowi 72% wydajności w stosunku do ilości tosyłanu. Wytworzony związek chemiczny rozpuszcza się w 5 ml bezwodnego dimetyloformamidu i dodaje do sodowej pochodnej acetylooctanu etylu, otrzymanej z 2,3 g (0,018 mola) acetylooctanu etylu i 0,4 g (0,017 mola) wodoru sodu w 15 ml dimetyloformamidu. Całość ogrzewa się na łaźni wodnej przez 24 godziny. Następnie mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się wodą, a produkt reakcji w postaci keto-estru ekstrahuje się eterem naftowym. Do surowego ketoestru dodaje się 50 ml pięcioprocentowego, wodnego roztworu wodorotlenku sodowego i ogrzewa przez 24 godziny w temperaturze 341–345 K. Mieszaninę poreakcyjną rozcieńcza się wodą i produkt ekstrahuje eterem naftowym. Połączone ekstrakty eterowe przemywa się wodą do odczynu obojętnego i suszy bezwodnym siarczanem magnezu. Po odpędzeniu eteru surowy produkt poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, w wyniku czego otrzymuje się 2,0 g (0,01 mola) czystego 6,10-dimetylo-7-undecen-2-onu, o temperaturze wrzenia 359–361 K/4 hPa. Tak wytworzony keton w 10 ml czterohydrofuranu wkrapla się do zawiesiny sodowej pochodnej karbometoksymetylofosfonianu dwumetylowego, otrzymanej z 0,36 g (0,015 mola) wodoru sodu i 2,75 g (0,015 mola) karbometoksymetylofosfonianu dwumetylowego, w 100 ml bezwodnego czterohydrofuranu. Całość ogrzewa się na łaźni wodnej, mieszając przez 12 godzin. Mieszaninę reakcyjną oziębia się i rozcieńcza wodą, a produkt reakcji ekstrahuje eterem naftowym. Roztwory eterowe przemywa się wodą i suszy bezwodnym siarczanem magnezu. Po odpędzaniu rozpuszczalnika, pozostałość poddaje się preparatywnej chromatografii kolumnowej, stosując jako wypełnienie silikazel i eluent mieszaniny eterów naftowego i etylowego, w stosunku objętościowym 19 : 1. W wyniku tego następuje oddzielenie produktu reakcji od nieprzereagowanego nadmiaru karbometoksymetylofosfonianu dwumetylowego. Otrzymuje się 2,3 g mieszaniny izomerycznych estrów metylowych kwasu 3,7,11-trimetylo-2,8-dodekadienowego, zawierającej 68% wagowych izomeru 2E, 8E i 32% wagowych izomeru 2Z, 8E, co stwierdzono metodą chromatografii gazowo-cieczowej.

Przykład II. W celu wytworzenia estru etylowego kwasu 3,7,11-trimetylo-2,8-dodekadienowego, postępuje się identycznie jak opisano w przykładzie pierwszym, do momentu wytworzenia 6,10-dimetylo-7-undecen-2-onu. Keton ten poddaje się następnie reakcji z karboetoksymetylofosfonianem dwumetylowym, analogicznie jak opisano w przykładzie pierwszym, z tą różnicą, że reakcję prowadzi się w dimetoksyetanie. Z otrzymaną mieszaniną reakcyjną postępuje się w sposób opisany w przykładzie pierwszym, w wyniku czego uzyskuje się 2,4 g mieszaniny izomerycznych estrów etylowych kwasu 3,7,11-trimetylo-2,8-dodekadienowego, zawierającej 74% wagowych izomeru 2E, 8E i 26% wagowych izomeru 2Z, 8E.

Przykład III. Ester izopropylowy kwasu 3,7,11-trimetylo-2,8-dodekadienowego otrzymuje się w sposób analogiczny jak opisano w przykładzie drugim, z tą różnicą, że 6,10-dimetylo-7-undecen-2-on poddaje się reakcji z karboizopropoksymetylofosfonianem dwumetylowym. W wyniku tego otrzymuje się 2,2 g mieszaniny izomerycznych estrów izopropylowych kwasu 3,7,11-trimetylo-2,8-dodekadienowego, zawierającej 75% wagowych izomeru 2E, 8E i 25% wagowych izomeru 2Z, 8E.

Stałe fizykochemiczne i spektralne, wytworzonych w powyższych przykładach realizacji wynalazku, związków chemicznych przedstawia tabela 2.

Tabela 2

Rodzaj estru	Temperatura wrzenia [K/1,33 hPa]	PMR (δ , ppm)	IR [cm^{-1}]
Metylowy	375–377	1,55[(CH ₃) ₂ C—, d, J = 7Hz, 6H]	
		1,22[—CH(CH ₃)—, d, J = 7Hz, 3H]	3040/w/
		2,11[—C(CH ₃)=CH—, s, 3H, izomer 2Z, 8E]	1725/s/
		2,37[s, 3H, —C(CH ₃)=CH—, izomer 2E, 8E]	1650/m/
		3,87(s, 3H, —CO ₂ CH ₃)	970/s/
		5,47(m, 2H, —CH=CH—)	860/m/
		5,81[m, 1H, —C(CH ₃)=CH—]	
Etylowy	383–385	1,12[d, J = 7Hz, 6H, (CH ₃) ₂ CH—]	3040/w/
		1,22[d, J = 7Hz, 3H, —CH(CH ₃)—]	1720/s/
		1,5 (t, J = 7Hz, 3H, —CO ₂ —CH ₂ —CH ₃)	1650/s/
		2,1[s, 3H, —C(CH ₃)=CH—, izomer 2Z, 8E]	970/s/
		2,37[s, 3H, —C(CH ₃)=CH—, izomer 2E, 8E]	860/m/
		4,27 (q, J = 7Hz, 2H, —CO ₂ —CH ₂ —CH ₃)	
		5,45 (m, 2H, —CH=CH—)	
		5,72[s, 1H, —C(CH ₃)=CH—]	
Izopropylowy	389–391	1,16[d, J = 7Hz, 6H, (CH ₃) ₂ CH—]	3040/w/
		1,25[d, J = 7Hz, 3H, —CH(CH ₃)—]	1715/s/
		1,51[d, J = 7Hz, 6H, —CO ₂ CH(CH ₃) ₂]	1640/s/
		2,11[s, 3H, —C(CH ₃)=CH—, izomer 2Z, 8E]	
		2,37[s, 3H, —C(CH ₃)=CH—, izomer 2E, 8E]	870/m/
		5,18[sep., 1H, J = 7Hz, —CO ₂ CH(CH ₃) ₂]	
		5,48 (m, 2H, —CH=CH—)	
		5,77[s, 1H, —C(CH ₃)=CH—]	

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania estrów alkilowych kwasu 3,7,11-trimetylo-2,8-dodekadienowego, o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, na którym R oznacza grupę metylową albo grupę etylową albo grupę izopropylową, **znamienny tym**, że 3,7-dimetylo-4-okten-1-ol przeprowadza się w tosyłan, który poddaje się reakcji z bromkiem litu, a następnie z acetylooctanem etylu, po czym tak wytworzony ketoester poddaje się hydrolizie i dekarboksylacji, a otrzymany keton poddaje się reakcji z karboalkoksy-metylofosfonianem dwualkilowym o wzorze (R¹O)₂P(O)CH₂CO₂R, w którym R ma podane wyżej znaczenie, a R¹ oznacza grupę metylową albo grupę etylową.

120 008

