



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

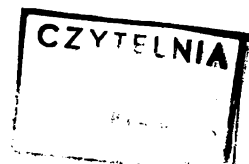
Int. Cl.³ C07C 69/74
//A01N 49/00

Zgłoszono: 84 01 11 (P. 245708)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 84 11 19

Opis patentowy opublikowano: 1986 05 30



Twórcy wynalazku: Czesław Wawrzeńczyk, Andrzej Zabża

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

Sposób wytwarzania nowych α , β -nienasyconych estrów alkilowych o aktywności juvenilnej

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych juvenoidów α , β -nienasyconych estrów alkilowych o ogólnym wzorze 1, przedstawionym na rysunku, na którym R oznacza grupę etylową albo izopropylową.

Związki te znajdują zastosowanie do kontroli populacji owadów, a zwłaszcza szkodnika bawełny *Dysdercus cingulatus*.

Istota wynalazku polega na tym, że 5-/3- α -hydroksyizopropyl-1-cyklopentyl-/-2-pentanon poddaje się dehydratacji, po czym wytworzony 5-/3-izopropylideno-1-cyklopentyl-/-2-pentanon poddaje się katalitycznemu uwodornieniu do 5-/3-izopropyl-1-cyklopentyl-/-2-pentanonu, który dalej poddaje się reakcji z dietylofosfonooctanem alkilowym o ogólnym wzorze 2 przedstawionym na rysunku, na którym R oznacza grupę etylową lub izopropylową. Korzystnie jest prowadzić proces dehydratacji przy pomocy POCl_3 zaś uwodornienie 5-/3-izopropylideno-1-cyklopentyl-/-2-pentanonu w obecności katalizatora palladowego osadzonego na węglu aktywnym lub siarczanie baru.

Przykład I. Do 2,1 g (0,01 mola) 5-/3-hydroksyizopropyl-1-cyklopentyl-/-2-pentanonu w 35 ml bezwodnego eteru etylowego dodaje się przy chłodzeniu lodem i mieszaniu najpierw 20 ml bezwodnej pirydyny, a następnie 4 ml POCl_3 . Całość miesza się przy chłodzeniu przez 48 godzin, a następnie wlewa się mieszaninę poreakcyjną do lodu. Produkt ekstrahuje się eterem etylowym. Ekstrakty eterowe przemywa się 5% roztworem HCl i wodą, a następnie suszy bezwodnym MgSO_4 . Po odparowaniu rozpuszczalnika i destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem pozostałości otrzymuje się 1,7 g (0,0089 mola) 5-/3-izopropyl-1-cyklopentyl-/-2-pentanonu.

Tak wytworzony nienasycony keton rozpuszcza się w 50 ml absolutnego etanolu, wprowadza się do roztworu 0,5 g 5% palladu osadzonego na węglu aktywnym, pozostawia mieszaninę pod wodorem przez 12 godzin. Następnie z mieszaniny poreakcyjnej odsąca się katalizator a przesącz podgęszcza. Pozostałość po odparowaniu eteru, destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując 1,7 g (0,0085 mola) nasyconego ketonu, 5-/3-izopropyl-1-cyklopentyl-/-2-pentanonu/, co stanowi 96% wydajności w stosunku do nienasyconego ketonu i 85% wydajności w stosunku do hydroksyketonu.

Tak wytworzony keton wprowadza się do sodowej pochodnej fosfonianu utworzonego z 2,25 g (0,01 mola) dietylofosfonooctanu etylowego i 0,24 g (0,01 mola) NaH w 30 ml dimetyloformamidu. Mieszaninę ogrzewa się na łaźni wodnej o temperaturze 80°C przez 8 godzin, a następnie rozcieńcza wodą i produkt ekstrahuje się eterem etylowym. Ekstrakty eterowe przemycia się wodą i suszy bezwodnym MgSO₄. Pozostałość po oddestylowaniu rozpuszczalnika poddaje się najpierw chromatografii kolumnowej stosując jako wypełnienie silikożel, a następnie jako eluent mieszaninę 24 części objętościowych eteru naftowego i 1 części eteru etylowego, a następnie destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 1,65 g estru etylowego kwasu 3-metylo-6-/3-izopropyl-1-cyklopentyl-/-2-heksenowego, co stanowi 73% wydajności w stosunku do nasyconego ketonu i 62% w stosunku do wyjściowego surowca, hydroksyketonu. Wytworzony ester jest mieszaniną składającą się z 79% wagowych izomeru 2E i 21% wagowych izomeru 2Z.

Przykład II. Prowadząc reakcje i oczyszczając ich produkty identyczne jak to opisano w przykładzie I, z 2,1 g (0,01 mola) 5-/3- α -hydroksyizopropyl-1-cyklopentyl-/-2-pentanonu uzyskuje się w procesie dehydracji 1,7 g (0,0088 mola) 5-/3-izopropylideno-1-cyklopentyl-/-2-pentanon, który poddaje się katalitycznemu uwodornieniu przy zastosowaniu jako katalizatora palladu osadzonego na węglu aktywnym.

Uzyskany w wyniku uwodornienia nasycony keton-5-/3-izopropyl-1-cyklopentyl-/-2-pentanon w ilości 1,7 g (0,0088 mola) poddaje się reakcji z 2,4 g (0,01 mola) dietylofosfonooctanu izopropylowego wobec 0,24 g (0,01 mola) NaH. Otrzymuje się 1,85 g estru izopropylowego kwasu 3-metylo-6-/3-izopropyl-1-cyklopentyl-/-2-heksenowego, co stanowi 75% wydajności w stosunku do nasyconego ketonu i 62% w stosunku do wyjściowego hydroksyketonu. Tak wytworzony ester jest mieszaniną 86% wagowych izomeru 2E i 14% wagowych izomeru 2Z.

Stałe fizyczne i spektralne otrzymanych α , β -nienasyconych estrów przedstawione są w tabeli.

T a b e l a

Podstawnik R	Temp. wrz. °C/Pa	¹ HNMR / δ ,ppm/	JR /cm ⁻¹ /	Aktywność juvenilna w stosunku do Dys- dercus cingulatus μ g/osobnika
1	2	3	4	5
-CH ₂ CH ₃	112-114/1,33 · 10 ²	1,16/d, J=6Hz, 6H, /CH ₃ / ₂ CH-/, 1,54/t, J=7Hz, 3H, -OCH ₂ CH ₃ /, 2,14/d, J=1,5Hz, -/CH ₃ /C=CH-, izomer 2Z/, 2,4/d, J=5Hz, -/CH ₃ /C=CH-, izomer 2E/, 4,35/q, J=7Hz, 2H, -OCH ₂ CH ₃ /, 5,84/m, 1H, -/CH ₃ /C=CH-/	1720/s/ 1645/s/ 1380/s/ 1220/s/ 1150/s/	0,16
-CH/CH ₃ / ₂	122-124/1,33 · 10 ²	1,16/d, J=6Hz, 6H, /CH ₃ / ₂ CH-/, 1,51/d, J=6Hz, 6H, -OCH/CH ₃ / ₂ /, 2,14/d, J=1,5Hz, -/CH ₃ /C=CH-, izomer 2Z/ 2,39/d, J=1,5Hz, -/CH ₃ /C=CH-, izomer 2E/ 5,22/sep, J=6Hz, 1H-OCH/CH ₃ / ₂ /, 5,81/m, 1H, -/CH ₃ /C=CH/.	1710/s/ 1650/s/ 1380/s/ 1230/s/ 1150/s/ 1110/s/	0,2

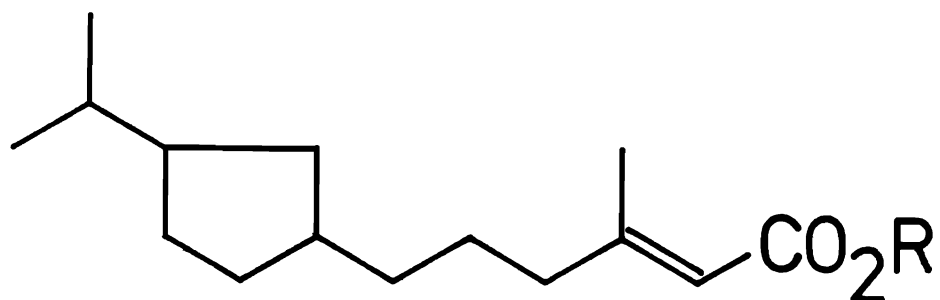
Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania nowych α , β -nienasyconych estrów alkilowych o ogólnym wzorze 1, przedstawionym na rysunku, na którym R oznacza grupę etylową albo izopropylową o aktywności juvenilnej, **znamienny tym**, że 5-/3- α -hydroksyizopropyl-1-cyklopentyl-/-2-pentanon poddaje się dehydracji a wytworzony w jej wyniku 5-/3-izopropylideno-/-1-cyklopentyl-/-2-pentanon uwadarnia się katalitycznie do 5-/3-izopropyl-1-cyklopentyl-/-2-pentanonu, który następnie

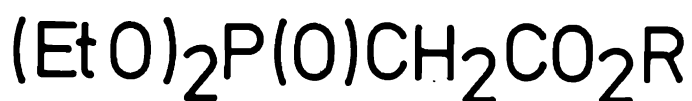
poddaje się reakcji kondensacji z dietylofosfonoctanem alkilowym o ogólnym wzorze 2, przedstawionym na rysunku, na którym R oznacza grupę etylową lub izopropylową.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces dehydracji prowadzi się przy użyciu POCl_3 .

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces uwadarniania prowadzi się w obecności katalizatora palladowego osadzonego na węglu aktywnym lub siarczanie baru.



WZÓR 1



WZÓR 2