



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 23.05.73 (P. 196164)

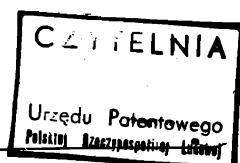
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 11.09.76

Opis patentowy opublikowano: 15.09.1978

MKP C07c 61/18
C07c 69/74

Int. Cl.² C07C 61/18
C07C 69/74



Twórcy wynalazku: Marian Kocór, Wiesław Sobótka, Roman Sterzycki
Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk Instytut Chemii
Organicznej, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania 1-karboksy-2-metylo-2-(4,8-dwumetylononadien-3,7-ylo) cyklopropanu lub jego estrów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 1-karboksy-2-metylo-2-(4,8-dwumetylononadien-3,7-ylo) cyklopropanu lub jego estrów.

Związki otrzymane sposobem według wynalazku są nowe i nie opisane w literaturze. Wykazują one aktywność hormonomimetyczną w stosunku do owadów, zwłaszcza pluskwiaków, chrząszczy i dwuskrzydłych. Aktywność ta objawia się zaburzeniami w ich rozwoju, a niekiedy działaniem letalnym.

Sposobem według wynalazku 1-karboksy-2-metylo-2-(4,8-dwumetylononadien-3,7-ylo) cyklopropan otrzymuje się na drodze dwuetapowego utleniania 1-hydroksymetylo-2-metylo-2-(4,8-dwumetylononadien-3,7-ylo) cyklopropanu.

Pierwszy etap utleniania prowadzi się w środowisku chlorku metylenu za pomocą kompleksu trójtlenek chromu—pirydyna, wytwarzanego w środowisku reakcji, lub za pomocą aktywnego tlenku manganu w rozpuszczalnikach niepolarnych lub słabo polarnych. W etapie tym otrzymuje się 1-formylo-2-metylo-2-(4,8-dwumetylononadien-3,7-ylo)cyklopropan. Drugi etap utleniania do związku 1-karboksyowego przeprowadza się za pomocą tlenku srebra w zasadowym środowisku rozpuszczalnika organicznego zmieszanego z wodą. Jako rozpuszczalnik organiczny nadaje się najlepiej 1,2-dwumetoksyetan lub etanol. Otrzymany w tych warunkach 1-karboksy-2-metylo-2-(4,8-dwumetylononadien-3,7-ylo) cyklopropan, jeżeli jest to pożą-

2

dane można przeprowadzić w ester jedną z konwencjonalnych metod. W przypadku wytwarzania estru metylowego powyższego związku korzystne jest prowadzenie estyfikacji za pomocą dwuacometanu w roztworze eterowym. Poniższy przykład ilustruje bliżej sposób według wynalazku.

Przykład. Do roztworu pirydyny (0,95 g, 12 milimoli) w chlorku metylenu (15 ml) dodano drobno sproszkowany trójtlenek chromu (0,6 g, 6 milimoli), mieszano 15 minut. Następnie dodano 1-hydroksymetylo-2-metylo-2-(4,8-dwumetylononadien-3,7-ylo) (cyklopropan 236 mg 1 milimol) w chlorku metylenu (2 ml) i mieszano jeszcze 15 minut. Roztwór zdekantowano z nad osadu i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, następnie pozostałość rozpuszczono w eterze, przemyto nasyconym roztworem kwaśnego węglanu sodu i solanką, suszono bezwodnym siarczanem magnezu i po odparowaniu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymano surowy 1-formylo-2-metylo-2-(4,8-dwumetylononadien-3,7-ylo)cyklopropan (187 mg).

IR_{film}: 2720 cm⁻¹ (w) —C—H; 1700 cm⁻¹ (s) —C=O—H; 1660 cm⁻¹ (przeg.) C=C; 1030 cm⁻¹ (w) cyklopropan. NMR_{CCl4} (lock na CHCl₃) (δ, ppm): 1,00 (m, 1H); 1,20 (s, 3H); 1,55 (s, 6H); 1,65 (s, 3H); 1,98 (m, 6H); 5,05 (m, 2H); 9,40 (d, 1H).

Do roztworu 1-formylo-2-metylo-2-(4,8-dwumetylononadien-3,7-ylo)cyklopropanu (93 mg, 0,4 milimola)

w etanolu (5 ml) dodano azotan srebra (115 mg, 0,68 milimola) a następnie dodawano intensywnie mieszając 4N NaOH (0,4 ml). Mieszano 48 godzin, odsączono ciemny osad, przesącz zakwaszono roztwieńczonym kwasem solnym do pH 4, ekstrahowano eterem, ekstrakt przemywano solanką i suszono bezwodnym siarczanem magnezu.

Po odparowaniu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem pozostało 75 mg bezbarwnego oleju o ostrym zapachu, który stanowi 1-karboksy-2-metylo-2-(4,8-dwuetylononadien-3,7-ylo)-cyklopropan. IR_{film}: 3500—2400 cm⁻¹ (s) —COOH; 1700 cm⁻¹ (s) —COOH; 1200 cm⁻¹ (s) —COOH; 1045 cm⁻¹ (w) cyklopropan. NMR_{CCl₄} (δ, ppm): 0,95 (m, 1H); 1,26 (s, 3H); 1,60 (s, 6H); 1,67 (s, 3H); 1,97 (m, 6H); 5,06 (m, 2H).

Estryfikacja kwasu nadmiarem eterowego roztworu dwuazometanu dała bezbarwny olej o temperaturze wrzenia 115—120 (0,3 Torr. IR_{film}: 1725

cm⁻¹ (s) —C(=O)—OCH₃; 1650 cm⁻¹ (w) C=C; 1265 cm⁻¹ (m), 1195 cm⁻¹ (s), 1175 cm⁻¹ (s) —C(=O)—OCH₃;

1045 cm⁻¹ (w) cyklopropan. NMR_{CCl₄} (δ, ppm): 1,15 (s, 3H); 3,52 (w, 3H); 4,99 (m, 2H). Analiza elementarna; dla wzoru C₁₇H₂₈O₂; obliczono 77,22% C 10,67% H; otrzymano 77,22% C, 10,68% H.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania 1-karboksy-2-metylo-2-(4,8-dwumetylononadien-3,7-ylo)-cyklopropanu lub jego estrów, **znamienny tym**, że 1-hydroksymetylo-2-metylo-2-(4,8-dwumetylononadien-3,7-ylo)-cyklopropan poddaje się dwuetapowemu utlenianiu, przy czym pierwszy etap utleniania prowadzi się za pomocą kompleksu CrO₃ — pirydyna w środowisku chlorku metylenu, lub za pomocą aktywnego tlenku manganu w rozpuszczalnikach niepolarnych lub słabo polarnych, a otrzymany 1-formylo-2-metylo-2-(4,8-dwumetylononadien-3,7-ylo)cyklopropan utlenia w drugim etapie za pomocą tlenku srebra w zasadowym środowisku rozpuszczalnika organicznego z wodą do pochodnej 1-karboksyłowej, którą ewentualnie estryfikuje się w znany sposób.