



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

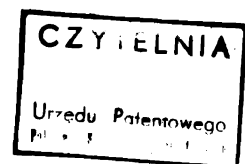
Zgłoszono: 30.03.81 (P. 230424)

Pierwszeństwo: 16.12.80 Węgry

Zgłoszenie ogłoszono: 24.12.81

Opis patentowy opublikowano: 25.11.1985

Int. Cl.<sup>3</sup> C07C 69/587



**Twórcy wynalazku:** Lajos Novák, Csaba Szántay, Attila Kis-Tamas, Ferenc Jurák, István Ujvári, Gábor Baán, János Rohály

**Uprawniony z patentu:** Egyt Gyógyszervegyészeti Gyár, Budapeszt (Węgry)

### Sposób wytwarzania pochodnych kwasu 2,6,10-trójmetyloundekadieno-1,3-karboksylowego-1

1

Przedmiotem wynalazku jest nowy sposób wytwarzania pochodnych kwasu 2,6,10-trójmetyloundekadieno-1,3-karboksylowego-1. Związki wytwarzane sposobem według wynalazku są objęte ogólnym wzorem 1, w którym R<sup>1</sup> oznacza atom wodoru lub niższą grupę alkoksylową, a Z<sup>1</sup> oznacza atom wodoru, albo R<sup>1</sup> i Z<sup>1</sup> razem tworzą wiązanie podwójne, Z<sup>2</sup> i Z<sup>3</sup> oznaczają atomy wodoru lub razem tworzą grupę etylenową, zaś R<sup>2</sup> i R<sup>3</sup> stanowią jednakowe lub różne, niższe grupy alkilowe, pod warunkiem, że w przypadku gdy Z<sup>2</sup> i Z<sup>3</sup> tworzą grupę etylenową, to R<sup>1</sup> oznacza atom wodoru, R<sup>2</sup> oznacza rodnik metylowy i R<sup>3</sup> oznacza rodnik etylowy.

Niektóre związki o ogólnym wzorze 1, np. 10-metoksy-2,6,10 - trójmetyloundekadieno - 1,3 - karboksylan-1 izopropylowy (następnie zwany Methopren) i 2,6,10-trójmetyloundekadieno-1,3-karboksylan-1 etylowy (następnie zwany Hydropren) są związkami dostępnymi w handlu, stosowanymi w ochronie roślin i w dziedzinie weterynarii przeciwko zwierzęcym szkodnikom. Np. za pomocą Methopren'u osiągnęto dobre rezultaty przeciwko następującym szkodnikom: długoczułkie, np. komar malaryczny (*Aedes Aegypti*) [W. L. Jakob, Mosq. News 32, 592 (1972); W. L. Jakob: J. Econ. Entomol. 66, 319 (1973); C. A. Henrick i współpracownicy: J. Agric. Food Chem. 24, 207 (1976)] krótkoczułkie, np. mucha domowa (*Musca domestica*) [W. L. Jakob: J. Econ. Entomol. 66, 819 (1973); W. F. Plapp i S. R. Vinson: Pestic. Biochem. Physiol. 3, 131 (1973); C. A. Henrick

2

i współpracownicy: J. Agric. Food Chem. 23, 396 (1975); P. B. Morgan i współpracownicy: Can Entomol. 107, 413 (1975); C. A. Henrick i współpracownicy: J. Agric. Food Chem. 24, 207 (1976)], mącznik młynarek (*Tenebrio molitor*) [C. A. Henrick i współpracownicy: J. Agric. Food Chem. 24, 207 (1976)], mszyce, np. mszyca grochowa (*Acyrtosiphon pisum*) [C. A. Henrick i współpracownicy: J. Agric. Food Chem. 24, 207 (1976)], i karaluchy (np. *Naphoeta cinerea*) [W. Radwan i F. Sehnal: Experimenta 30, 615 (1974)].

Hydropren stosowano skutecznie przeciwko mszycy ziemniaczanej [J. Benskin i J. M. Perron: Can. Entomol. 105, 619 (1973)], mącznikowi młynarkowi [R. A. Hamlen; J. Econ. Entomol. 68, 223 (1975); C. A. Henrick i współpracownicy: Bioorganic Chemistry 7, 235 (1978)] i innym zwierzęcym szkodnikom zbóż [R. G. Strong i J. Diekmann: J. Econ. Entomol. 66, 1167 (1973)].

Zawierający grupę cyklopentadienu związek o ogólnym wzorze 1 (R<sup>1</sup>=H, Z<sup>1</sup>=H, Z<sup>2</sup>+Z<sup>3</sup>= grupa etylenowa, R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) silnie hamuje rozwój komara malarycznego (*Aedes aegypti*) i sówki (*Heliothris virescens*) [C. A. Henrick i współpracownicy: Bioorganic Chemistry 7, 235 (1978)].

W celu wytworzenia 2,6,10-trójmetyloundekadieno-1(E),3(E)-karboksylanów-1 etylowych zostały przez C. A. Henrick'a i współpracowników [J. Org. Chem. 40, 8 (1975)] opracowane różne sposoby. Według jednej z tych metod 6,7-dihydrocytronelal

poddaje się reakcji z anionem utworzonym z 2-ketopropylfosforonianu dwuetylowego i otrzymany 2-keto-6,10-dwumetylundecen-3 wprowadza się w reakcję z solą litową kwasu octowego. Utworzony kwas 2-hydroksy-2,6,10-trójmetylodeceno-3-karboksylo-1 przeprowadza się na drodze reakcji z chlorkiem fosforu i z N-etylo-dwuizopropylaminą w chlorek kwasowy, z którego przez traktowanie etanolem otrzymuje się 1(Z)-stereoizomer Hydropren'u i jako następstwo wędrówki wiązania podwójnego odpowiednią pochodną kwasu undekadieno-2,4-karboksylo-1 (10%). Niekorzystnym w tym sposobie jest to, że estyfikację można przeprowadzić tylko z niską wydajnością (50%), i że tworzą się poważne ilości produktów ubocznych.

W ulepszonym wariantcie tego sposobu (C. A. Henrick i inni) stosuje się jako substrat kwas 3,3-dwumetyloakrylowy. Z tego związku tworzy się z litowym związkiem dwuizopropylaminy dwuanion, który poddaje się reakcji z 6,7-dihydrocytronelalem. Otrzymany kwas 2-hydroksy-1-izopropenilo-4,8-dwumetylononokarboksylo-1 przeprowadza się na drodze termicznego przegrupowania w kwas 4-hydroksy-2,6,10-trójmetylundeceno-1(Z)-karboksylo-1, z którego w kwaśnym środowisku tworzy się sześcioczłonowy lakton. Lakton ten poddaje się reakcji z metanolanem sodowym, przy czym powstaje 1(Z)-stereoizomer Hydropren'u. Na drodze traktowania tiofenolem powstaje mieszanina, zawierająca Hydropren i jego 1(Z)-stereoizomer w stosunku 6,5 : 3,5. Sposób ten z powodu wysokich kosztów substratu i z powodu nieznacznych wydajności poszczególnych etapów jest niekorzystny.

Według nowszego sposobu, podanego przez C. A. Henrick'a i innych [J. Org. Chem. 40, 8 (1975); J. Agric. Food Chem. 23, 396 (1975)], poddaje się reakcji 6,7-dihydrocytronelal ze związkiem litowym propynu-1. Otrzymany 4-hydroksy-6,10-dwumetylundecyn-2 poddaje się reakcji z ortooctanem etylowym, a powstały 2,6,10-trójmetylundekadieno-2,3-karboksylo-1 etylowy przeprowadza się za pomocą zasady w mieszaninę, składającą się z Hydropren'u i jego 1(Z)-stereoizomeru. Traktując tiofenolem nastawia się w mieszaninie stosunek równowagowy (6,5 : 3,5). Praktyczną wartość tej metody bardzo obniża niska wydajność poszczególnych etapów sposobu (wydajność pierwszego etapu addycji wynosi 29%).

Niedawno przez G. Cardillo i innych (J. C. S. Perkin I. 1979, 1729) został opublikowany nowy sposób wytwarzania metylowych analogów Hydropren'u ( $R^1=Z^1=Z^2=Z^3=H$ ,  $R^2=R^3=CH_3$ ). Z 3-metylobuten-3-olu-1 stosowanego jako substrat tworzy się z podwójną ilością stechiometrycznej ilości butylolitu dwuanion, który po reakcji z 6,7-dihydrocytronelalem daje w rezultacie 1,5-dwuhydroksy-3-metyleno-7,11-dwumetylododekan. Związek ten acyluje się, a otrzymaną dwuacylową pochodną hydrolizuje się częściowo. Otrzymany 5-acetoksy-3-metyleno-7,11-dwumetylododekanol-1 utlenia się za pomocą odczynnika Jones'a, otrzymany kwas karboksylowy estyfikuje się dwuazometanem i z tego estru za pomocą wodoru sodowego w obecności eterów koronowych (crown ether) tworzy się mieszaninę stereoizomerów-1(E),3(E) i -1(Z),3(E). Sposób ten z po-

wodu stosowania drogiej substratów i odczynników jest niekorzystny.

W przypadku znanego sposobu [C. A. Henrick i inni: J. Org. Chem. 40, 1 (1975) wytwarzania Methoprem'u dimeryzuje się ester kwasu acetoctowego w środowisku kwaśnym i z tego dimeru traktując alkoholem sodowym wytwarza się ester kwasu 3-metyloglutamowego. Ester ten w alkoholowym roztworze ługu potasowego kondensuje się z 7-metoksy-6,7-dihydrocytronelalem, a otrzymany kwas 10-metoksy-3-karboksy-2,6,10-trójmetylundekadieno-1(Z),3(E)-karboksylowy-1 dekarboksyluje się drogą ogrzewania w obecności 2,4-dwumetylopiirydyny. Z tej mieszaniny reakcyjnej wyodrębnia się jako główny produkt kwas 10-metoksy-2,6,10-trójmetylundekadieno-1(Z),3(E)-karboksylowy-1, nadto nie przereagowany substrat, lakton i<sup>4</sup> przez podwójną dekarboksylację powstały 10-metoksy-2,6,10-trójmetylundekadieno-1,3(Z). Ten kwas undekadienokarboksylowy izomeruje się za pomocą tiofenolu do mieszaniny stereoizomerów-1(E),3(E), 1(Z) i 3(E). Z tej mieszaniny tworzy się sole amoniowe, sole amoniowe 1(E) i 3(E) wzajemnie rozdziela się drogą krystalizacji. Z soli amoniowej uwolniony kwas przeprowadza się za pomocą mieszaniny chlorku tionylu i dwumetyloformamidu w chlorek kwasowy, a ten za pomocą izopropanolu przeprowadza się w Methopren.

Opłacalność i zastosowalność tego sposobu jest obniżona wskutek tego, że do wytworzenia 1 mola Methopren'u są teoretycznie potrzebne co najmniej 2 mole estru kwasu acetoctowego, i że nadto po dekarboksylacji uciążliwe jest oddzielenie produktów ubocznych, podczas tworzenia chlorku kwasowego eliminuje się część grup metoksylowych i wreszcie produkt jest zanieczyszczony 2,6,10-trójmetylundekatrieno-1(E),4(E),10-karboksylo-1 izopropylowym i 2,6,10-trójmetylo-10-chloroundekatrieno-1(E),3(E)-karboksylowym.

Do wytwarzania 3-(3,7-dwumetylo-1-oktylideno)-2-metylocyklopenteno-2-karboksylanu etylowego znany jest sposób [C. A. Henrick i inni: Bioorganic Chemistry 7, 235 (1978)], według którego z fluoroboranu 1-etoksykarbonylocyklopropylo-trójfenylofosfoniowego i 2-ketopropylfosforonianu dwuetylowego wytwarza się 3-dwuetylofosforilo-2-metylocyklopenteno-1-karboksylo-1 etylowy, a ten z 6,7-dihydrocytronelalem poddaje się reakcji, otrzymując analogi cyklopentadienowe Hydroprenu. Niekorzystnym w tym sposobie jest to, że fluoroboran fosfoniowy jako substrat jest drogi, a wydajności poszczególnych etapów tego sposobu są bardzo niskie (10—20%).

Celem wynalazku jest opracowanie takiego sposobu wytwarzania związków o ogólnym wzorze 1, który składa się z małej ilości etapów i jest bardziej ekonomiczny niż znane sposoby, a nadto nie jest też trudny do realizacji w skali przemysłowej.

Ciąga się ten cel za pomocą nowego sposobu wytwarzania pochodnych kwasu 2,6,10-trójmetylundekadieno-1,3-karboksylowego-1 o ogólnym wzorze 1, w którym  $R^1$  oznacza atom wodoru lub niższą grupę alkoksylową, a  $Z^1$  oznacza atom wodoru, albo  $R^1$  i  $Z^1$  razem tworzą wiązanie podwójne,  $Z^2$  i  $Z^3$  oznaczają atomy wodoru lub razem tworzą

grupę etylenową, zaś  $R^2$  i  $R^3$  stanowią jednakowe lub różne, niższe grupy alkilowe, pod warunkiem, że w przypadku gdy  $Z^2$  i  $Z^3$  tworzą grupę etylenową, to  $R^1$  oznacza atom wodoru,  $R^2$  oznacza rodnik metylowy i  $R^3$  oznacza rodnik etylowy. Sposób ten polega według wynalazku na tym, że związek o ogólnym wzorze 2, w którym  $R^1$ ,  $Z^1$ ,  $Z^2$ ,  $Z^3$  i  $R^3$  mają wyżej podane znaczenie, a K oznacza ugrupowanie o wzorze 3a lub 3b, przy czym R oznacza niższy rodnik alkilowy, rodnik fenyłowy lub rodnik fenyloalkilowy o 1—4 atomach węgla w części alkilowej, a  $R^4$  oznacza niższy rodnik alkilowy, poddaje się reakcji ze związkiem o ogólnym wzorze 6, w którym  $R^2$  ma wyżej podane znaczenie.

Pod określeniem niższy rodnik alkilowy należy rozumieć prostotańcuchowe lub rozgałęzione nasycone alifatyczne grupy węglowodorowe o 1—4 atomach węgla, takie jak rodnik metylowy, etylowy, n-propylowy, izopropylowy, n-butylowy lub izobutylowy itp.

Wspomniane w opisie grupy alkoksylowe są zawierającymi wyżej omówione rodniki alkilowe grupami alkiloeterowymi, takimi jak grupa metoksylova, etoksylova, n-propoksylova, izopropoksylova, n-butoksylova itp. Jako grupa fenyloalkilowa R wchodzi w rachubę np. rodnik benzylowy lub  $\beta$ -fenyloetylowy. Atom chlorowca X stanowi atom chloru, bromu, jodu lub fluoru, zwłaszcza atom chloru.

Związki o ogólnych wzorach 2 i 6 poddaje się razem reakcji korzystnie w środowisku aprotowego rozpuszczalnika organicznego. Jako środowisko reakcji stosuje się korzystnie eter etylowy lub czterowodorofuran. Reakcję tę prowadzi się korzystnie w temperaturze od  $-10^\circ\text{C}$  do  $-100^\circ\text{C}$ , zwłaszcza w temperaturze od  $-50^\circ\text{C}$  do  $-80^\circ\text{C}$ . Postępowanie przeprowadza się korzystnie w atmosferze gazu ochronnego, takiego jak organ lub azot.

Substraty o ogólnym wzorze 2 są nowe i można je wytwarzać w sposób omówiony niżej. Związki o ogólnym wzorze 2, w którym K stanowi ugrupowanie o wzorze 3a wytwarza się w ten sposób, że związek o ogólnym wzorze 4, w którym  $R^1$ ,  $Z^1$ ,  $Z^2$ ,  $Z^3$  i  $R^3$  mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z halogenkiem dwualkilofosforu o ogólnym wzorze 5, w którym  $R^4$  ma wyżej podane znaczenie, a X oznacza atom chlorowca. Reakcję tę prowadzi się korzystnie w środowisku aprotowego rozpuszczalnika organicznego, np. w środowisku eteru etylowego lub czterowodorofuranu, w obecności mocnej zasady, np. w obecności wodoru metalu alkalicznego, zwłaszcza wodoru sodowego, lub w obecności zasady organicznej, np. w obecności III-rz.-butanolanu potasowego, ogrzewając korzystnie do temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej.

Związki o ogólnym wzorze 2, w którym K oznacza ugrupowanie o ogólnym wzorze 3b, są dostępne na drodze takiego postępowania, w którym związek o ogólnym wzorze 4 poddaje się reakcji ze związkiem o ogólnym wzorze 7, przy czym R ma wyżej podane znaczenie. Reakcję tę prowadzi się korzystnie w obecności katalitycznych ilości kwasu, celowo organicznego kwasu sulfonowego, zwłaszcza kwasu p-toluenosulfonowego, lub kwasu nieorganicznego, zwłaszcza kwasu solnego. Jako środowisko

reakcji wchodzi w rachubę wyżej omówione rozpuszczalniki. Tak wytworzone substraty o ogólnym wzorze 2 można ewentualnie wyodrębnić, jednakże możliwe jest także bezpośrednie stosowanie otrzymanej mieszaniny reakcyjnej w dalszych reakcjach.

Związki o ogólnym wzorze 4, niezbędne do wytworzenia substratów o ogólnym wzorze 2, są również nowe. Można je otrzymać wówczas, gdy pochodną cytronelalu o ogólnym wzorze 8, w którym  $R^1$  i  $Z^1$  mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z dwuanionem, utworzonym z 3-ketoestru o ogólnym wzorze 9, w którym Z oznacza grupę acetylową lub cyklopentanonylową, a  $R^5$  oznacza niższy rodnik alkilowy, i otrzymany produkt poddaje się reakcji eliminacji.

Halogenki dwualkilofosforu o ogólnym wzorze 5 są produktami dostępnymi w handlu. Związki dwualkilomiedziolitu o ogólnym wzorze 6 można wytwarzać na drodze reakcji jodku miedzi(I) z alkilolitem.

Jeśli związek o ogólnym wzorze 4, w którym  $Z^2$  i  $Z^3$  oznacza atom wodoru, poddaje się reakcji z halogenkiem dwualkilofosforu, to otrzymuje się związki o ogólnym wzorze 2 w postaci mieszaniny stereoisomerów  $-1(Z),3(E)$  i  $-1(E),3(E)$ . W mieszaninie tej stereoisomery te występują w stosunku 7:3. Nie jest niezbędne rozdzielanie tej mieszaniny. Reakcja tych związków o wzorze 2 ze związkami o ogólnym wzorze 6 jest stereospecyficzna i prowadzi do mieszaniny — 7:3 stereoisomerów —  $1(E),3(E)$  i —  $1(Z),3(E)$ . Tę mieszaninę można rozdzielać drogą chromatografii kolumnowej.

Pochodną kwasu 2,6,10-trójmetyloundekadieno-1,3-karboksylowego-1, występującą w konfiguracji  $-1(Z),3(E)$ , można w znany sposób na drodze traktowania tiofenolem [C. A. Henrick i inni: J. Org. Chem. 40, 1(1975)] przeprowadzać w mieszaninę — 7:3.

W przypadku reakcji związków o ogólnym wzorze 4, w którym  $Z^2$  i  $Z^3$  razem oznacza grupę etylenową, ze związkami o ogólnym wzorze 5 tworzą się wyłącznie fosforany enolu o konfiguracji  $-1(Z),3(E)$ . Dają one w wyniku reakcji z dwualkilomiedziolitem  $1(E),3(Z)$ -izomery związków o ogólnym wzorze 1.

Podane niżej przykłady objaśniają bliżej sposób według wynalazku. Widma w podczerwieni zdejmowano za pomocą przyrządu Spektromom 2000, zaś widma magnetycznego rezonansu  $^1\text{H-MRJ}$  i  $^{31}\text{P-MRJ}$  za pomocą przyrządu. JEOL FX-100 W analizie gazochromatograficznej znalazł zastosowanie gazochromatograf o nazwie Gaschromatograph Pye 105 [10% SE-54 Chromosorb W 80—100, kolumna gazowa 2 mm  $\times$  2m, gaz unoszący — hel, 190—260°, program 3°/minutę]. Dane spektrografii masowej zdejmowano za pomocą połączonych spektrografów masowych JEOL JGC-20 K i JMS-OISG-2 (energia jonizacji 75 eV, 10 kV, 200 A).

Przykład I. 10-metoksy-2,6,10-trójmetyloundekadieno-1(E),3(E)-karboksylan-1 izopropylowy (Methopren;  $R^1=\text{CH}_3\text{O}$ ,  $Z^1=\text{H}$ ,  $Z^2=\text{H}$ ,  $Z^3=\text{H}$ ,  $R^2=\text{CH}_3$ ;  $R^3=\text{izopropyl}$ ).

Metoda a). 13,2 g (0,042 mola) 10-metoksy-2-keto-6,10-dwumetyloundeceno-3(E)-karboksylanu-1 izopropylowego rozpuszcza się w 250 ml bezwodnego

eteru i do roztworu mieszając dodaje się 1,8 g (0,16 mola) wodoru sodowego w postaci 80% zawiesiny olejowej. Mieszaninę reakcyjną miesza się w temperaturze pokojowej w ciągu 0,5 godziny, po czym zadaje kroplami roztworu 12 g (0,0696 mola) chloroformianu dwuetylowego w 200 ml bezwodnego eteru. Mieszaninę tę ogrzewa się w ciągu 8 godzin i po ochłodzeniu w łaźni z wodą i lodem zakwasza się eterowym roztworem kwasu solnego do odczynu o wartości  $\text{pH}=4$ . Po dodaniu 100 ml zimnej wody oddziela się warstwę eterową, warstwę wodną wytrząsa się ze 100 ml eteru, połączone roztwory eterowe przemywa się 100 ml nasyconego roztworu chlorku sodowego, suszy nad siarczanem magnezu i uwalnia pod zmniejszonym ciśnieniem od rozpuszczalnika. Jako pozostałość otrzymano produkt surowy oczyszcza się drogą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy 60; układ heksan : aceton = 7 : 3).

Otrzymuje się 17,6 g (92%) produktu o  $R_f = 0,4$ . Według oznaczenia  $^{31}\text{P}$ -MRJ substancja ta zawiera 70% 10-metoksy-2-dwuetylofosforyloksy-6,10-dwumetyloundekadieno-1(Z),3(E)-karboksylanu-1 izopropylowego i 30% 10-metoksy-2-dwuetylofosforyloksy-6,10-dwumetyloundekadieno-1(E),3(E)-karboksylanu-1 izopropylowego.

Widmo w podczerwieni (NaCl): 1710, 1640, 1615, 1460, 1380, 1365, 1270, 1200, 1140, 1100, 1010  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$ -MRJ ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0,9 (3H, 3, J=6Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1—1,8 (25H, m, CH, 3 $\text{CH}_2$ , 6  $\text{CH}_3$ ), 2 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 3 (3H, s,  $\text{OCH}_3$ ), 4 (4H, d, J=6Hz,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 5 (1H, h, J=5Hz, CHO), 5—6,8 (3H, m,  $\text{CH}=\text{}$ ).

2,642 g (0,006 mola) 10-metoksy-2-dwuetylofosforyloksy-6,10-dwumetyloundekadieno-1,3-karboksylanu-1 izopropylowego (zawierającego stereoizomery -1(Z),3(E) i -1(E),3(E) w stosunku 7 : 3) rozpuszcza się w 50 ml bezwodnego eteru. Roztwór ten w atmosferze argonu chłodzi się do temperatury  $-70^\circ\text{C}$  i zadaje ochłodzonym do temperatury  $-25^\circ\text{C}$  roztworem dwumetylomiedziolitu, wytworzonym przez rozpuszczenie 3,82 g (0,02 mola) jodku miedzi (I) i 20 ml 5% roztworu metylolitu (odpowiednio 0,88 g = 0,04 mola) w 100 ml bezwodnego eteru. Prędkość dozowania dobiera się tak, by temperatura tej mieszaniny nie przewyższyła  $-50^\circ\text{C}$ . Mieszaninę reakcyjną miesza się w temperaturze  $-70^\circ\text{C}$  w ciągu 4 godzin. Następnie pozostawia się całość do osiągnięcia temperatury  $-10^\circ\text{C}$  i mieszaninę tę zadaje się 100 ml nasyconego roztworu chlorku amonowego. Warstwę organiczną oddziela się, warstwę wodną ekstrahuje się za pomocą 100 ml eteru, połączone ekstrakty eterowe przemywa się nasyconym roztworem chlorku sodowego, suszy nad siarczanem magnezu, po czym pod zmniejszonym ciśnieniem uwalnia się od rozpuszczalnika.

Według gazochromatograficznej analizy oleista pozostałość składa się w 96% z 10-metoksy-2,6,10-trójmetyloundekadienokarboksylanu-1 izopropylowego, w którym 70% stanowi stereoizomer 1(E),3(E), a 30% stereoizomer 1(Z),3(E). Czas retencji: 26,5, minuty, względnie 22,7 minuty. Oba izomery można drogą chromatografii kolumnowej wzajemnie oddzielić (żel krzemionkowy 60; benzen i izopropanol w stosunku 10 : 0,2). Otrzymuje się 0,86 g (51,6%) Methopren'u.

o współczynniku  $R_f = 0,78$  (heksan i aceton w stosunku 7 : 3).

Widmo w podczerwieni (NaCl): 1710, 1640, 1610, 1470, 1440, 1380, 1360, 1230, 1160, 1100, 1080, 1030, 970  $\text{cm}^{-1}$ ;

$^1\text{H}$ -MRJ ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0,9 (3H, d, J=6Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1,1—1,8 (19H, m, CH, 3 $\text{CH}_2$ , 4 $\text{CH}_3$ ), 2,1 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2,3 (3H, d, J=1,5Hz,  $\text{CH}_3$ ), 3,2 (3H, s,  $\text{OCH}_3$ ), 5,1 (1H, h, J=6Hz, CHO), 5,75 (1H, m,  $\text{CH}=\text{}$ ), 6,15 (2H, m,  $\text{CH}=\text{}$ );

$^{13}\text{C}$ -MRJ: 13,8(q), 19,6(t), 21,3(q), 22,0(q), 25(q), 33,2(d), 37,2(t), 40,1(q), 40,6(t), 49,0(q), 66,6(d), 118,2(d), 128,3(d), 134,9(d), 135,7(d), 152,0(d), 166,6(s);

Widmo masowe:  $M^+$  310 (8,9),  $m/e$  278 (27), 236(9), 235 (10), 193 (13), 192 (17), 152(32), 111(33), 73 (100), 43(26).

Wydajność cis-Methopren'u: 0,31 g (16,6%),  $R_f = 0,86$  (heksan i aceton w stosunku 7 : 3).

Widmo w podczerwieni (NaCl): 1710, 1610, 1470, 1455, 1380, 1360, 1230, 1155, 1110, 1030, 980  $\text{cm}^{-1}$ ;

$^1\text{H}$ -MRJ ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0,9 (3H, d, J=6Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1—1,8 (19H, m, CH, 3 $\text{CH}_2$ , 4 $\text{CH}_3$ ), 1,19 (3H, d, J=1,5Hz,  $\text{CH}_3$ ), 2,1 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 3,2 (3H, s,  $\text{OCH}_3$ ), 5,1 (1H, h, J=6Hz, CHO), 5,60 (1H, m,  $\text{CH}=\text{}$ ), 6,15 (2H, m,  $\text{CH}=\text{}$ );

Widmo masowe:  $M^+$  310(8),  $m/e$  278(6), 235(4), 221(5), 191(5), 153(18), 137(14), 111(34), 109m(13), 73(100), 69(26), 43(55).

Metoda b). Do subtelnej zawiesiny 0,28 g (0,04 mola) metalicznego litu w 6,0 ml absolutnego eteru nieprzerwanie mieszając w temperaturze  $-10^\circ\text{C}$  w bezwodnej atmosferze argonu dodaje się kroplami 3,15 g (1,38 ml; 0,0222 mola) jodku metylu w 6,0 ml absolutnego eteru. Całość utrzymuje się do osiągnięcia temperatury pokojowej i miesza aż do całkowitego zakończenia reakcji. Pod koniec reakcji mieszaninę ogrzewa się jeszcze na łaźni wodnej w temperaturze wrzenia w ciągu 15—30 minut, po czym chłodzi do temperatury  $-20^\circ\text{C}$  i zadaje ochłodzonym do temperatury  $-20^\circ\text{C}$  roztworem 0,95 g (0,005 mola) jodku miedzi w 30 ml absolutnego eteru. Eterowy roztwór utworzonego dwumetylomiedziolitu dodaje się porcjami do ochłodzonego do temperatury  $-70^\circ\text{C}$  roztworu 0,65 g (1,45 mmola) 10-metoksy-2-dwuetylofosforyloksy-6,10-dwumetyloundekadieno-1,3-karboksylanu-1 izopropylowego. Prędkość dozowania dobiera się tak, aby temperatura nie przewyższyła  $-50^\circ\text{C}$ . Tę mieszaninę reakcyjną miesza się w temperaturze  $-60^\circ\text{C}$  w ciągu 5 godzin, po czym umożliwia się wzrost temperatury do  $-10^\circ\text{C}$  i miesza tę mieszaninę reakcyjną z 25 ml nasyconego roztworu chlorku amonowego.

Warstwę eterową oddziela się, a warstwę wodną wytrząsa się z dwiema porcjami po 10 ml eteru. Połączone warstwy eterowe przemywa się za pomocą 20 ml nasyconego roztworu chlorku sodowego, suszy nad siarczanem magnezu i odparowuje pod próżnią do sucha. Otrzymuje się 0,45 g jasnożółto zabarwionego oleju, który na płytce z żelu krzemionkowego (żel krzemionkowy GF<sub>254</sub> 20 × 20 cm) oczyszcza się za pomocą mieszaniny heksan : aceton o stosunku 7 : 3. Oddzieloną substancję wymywa się bezwodnym acetonem z absorbenta. Aceton oddestylowuje się pod próżnią, otrzymując 0,35 g (78%) Methopren'u.

Przykład II. 2,6,10-trójmetyloundekadieno-1(E),3(E)-karboksylan-1 etylowy (Hydropren; o wzo-

rze 1, w którym  $R^1=H$ ,  $Z^1=H$ ,  $Z^2=H$ ,  $Z^3=H$ ,  $R^2=CH_3$ ,  $R^3=C_2H_5$ .

5,0 g (0,0185 mola) 2-keto-6,10-dwumetylundeceno-3(E)-karboksylanu-1 etylowego rozpuszcza się w 50 ml bezwodnego eteru. Mieszając dodaje się 1,15 g (0,0385 mola) wodorunku sodowego w postaci 20% zawiesiny olejistej. Mieszaninę tę w temperaturze pokojowej miesza się w ciągu 0,5 godziny, po czym zadaje się kroplami roztworu 4,5 g (0,026 mola) chlorofosforanu dwuetylowego w 50 ml bezwodnego eteru. Mieszaninę tę ogrzewa się na łaźni wodnej w temperaturze wrzenia w ciągu 8 godzin. Ochłodzony roztwór zakwasza się eterowym roztworem kwasu solnego do wartości  $pH=4$ , miesza z 50 ml zimnej wody, warstwę organiczną oddziela się, warstwę wodną ekstrahuje się za pomocą 50 ml eteru, połączone warstwy eterowe przemywa się za pomocą nasyconego roztworu chlorku sodowego, suszy nad siarczanem magnezu i pod próżnią uwalnia od rozpuszczalnika. Oleistą pozostałość oczyszcza się drogą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy 60; heksan : octan = 8 : 2).

Otrzymuje się 6,2 g (83%) produktu, który według oznaczenia  $^{31}P$ -MRJ składa się w 70% z izomeru-1(Z),3(E), a w 30% z izomeru-1(E),3(E).

Widmo w podczerwieni (NaCl): 1715, 1640, 1615, 1460, 1380, 1365, 1270, 1200, 1140, 1100, 1010  $cm^{-1}$ ;

$^1H$ -MRJ ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  0,9 (9H,d,J=6Hz,3CH<sub>3</sub>), 1,1—1,8(14H, m, 2CH, 3CH<sub>2</sub>; 2 CH<sub>3</sub>), 2,2 (2H,m,CH<sub>2</sub>), 4,2 (4H,k,J=6Hz, OCH<sub>2</sub>), 5 (1H, h, J=6Hz, OCH), 5,3—6,8(3H,m,CH=).

1,4 g (3,4 mmola) 2-dwuetylofosforyloksy-6,10-dwumetylundekadieno-1,3-karboksylanu-1 (zawierającego stereoizomery-1(Z),3(E) i -1(E),3(E) w stosunku 7 : 3) rozpuszcza się w 25 ml bezwodnego eteru. Roztwór ten chłodzi się w atmosferze argonu do temperatury  $-70^\circ C$  i mieszając zadaje świeżo sporządzonym, do temperatury  $-25^\circ C$  ochłodzonym roztworem dwumetylomiedziolitu w 100 ml bezwodnego eteru. Roztwór ten sporządza się z 2,0 g (0,01 mola) jodku miedzi (I) i 12 ml 5% eterowego roztworu metylolitu, zawierającego 0,44 g (0,02 mola) metylolitu. Prędkość dozowania dobiera się tak, aby temperatura tej mieszaniny nie przewyższyła  $-50^\circ C$ . Mieszaninę tę w temperaturze  $-70^\circ C$  miesza się w ciągu czterech godzin, po czym umożliwia się wzrost temperatury do  $-10^\circ C$  i miesza całość z 70 ml nasyconego roztworu chlorku amonowego. Warstwę eterową oddziela się, a warstwę wodną ekstrahuje się za pomocą 50 ml eteru. Połączone ekstrakty eterowe przemywa się nasyconym roztworem chlorku sodowego, suszy nad siarczanem magnezu i pod próżnią uwalnia od rozpuszczalnika.

Według gazochromatograficznej analizy oleista pozostałość (0,85 g) składa się w 90% z 2,6,10-trójmetylundekadieno-1(E),3(E)-karboksylanu-1 etylowego. Izomery -1(E),3(E) i 1-(Z),3(E) występują w stosunku 70 : 30. Oba stereoizomery można wzajemnie oddzielać drogą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy 60, benzen i etanol w stosunku 10 : 0,2). Otrzymuje się 0,47 g (52,2%) Hydropren'u o  $R_f = 0,83$  (heksan : aceton = 8 : 3).

Widmo w podczerwieni (NaCl): 1710, 1640, 1600, 1460, 1380, 1360, 1220, 1140, 1030, 960  $cm^{-1}$ ;

$^1H$ -MRJ ( $CDCl_3$ ),  $\delta$  0,9 (9H,m,3CH<sub>3</sub>), 1—1,8

(11H,m,2CH, 3CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 2-(2H,m,CH<sub>2</sub>), 2,15 (3H,d,J=1,5Hz, CH<sub>3</sub>), 5,75 (1H,m, CH=), 6,15 (2H,m,CH=CH).

Nadto otrzymuje się 0,12 g (13,3%) 2,6,10-trójmetylundekadieno-1(Z), 3(E)-karboksylanu-1 etylowego o  $R_f = 0,86$  (heksan i aceton w stosunku 7 : 3).

$^1H$ -MRJ ( $CDCl_3$ ): 0,9 (9H,m,3CH<sub>3</sub>), 1—1,8(11H,m, 2CH,3CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1,95 (3H,d,J=1,5Hz, CH<sub>3</sub>), 2,05 (2H,m,CH<sub>2</sub>), 5,60 (1H,m,CH=), 6,15 (2H,m,CH=CH).

Przykład III. 10-metoksy-6,10-dwumetylo-2-butyloundekadieno-1(E),3(E)-karboksylan-1 izopropylowy (Butyl-methopren;  $R^1=CH_3O$ ,  $Z^1=H$ ,  $Z^2=H$ ,  $Z^3=H$ ,  $R^2=$ butyl,  $R^3=$ izo-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>).

2,11 g (4,7 mmola) wytworzonego według przykładu I 10-metoksy-2-dwuetylofosforyloksy-6,10-dwumetylundekadieno-1,3-karboksylanu-1 izopropylowego (zawierającego stereoizomery -1(Z),3(E) i -1(E),3(E) w stosunku 7 : 3) rozpuszcza się w 30 ml bezwodnego eteru. Roztwór ten chłodzi się w atmosferze argonu do temperatury  $-70^\circ C$  i zadaje ochłodzonym do temperatury  $-25^\circ C$  roztworem 3,06 g (0,012 mola) jodku miedzi(I) i 2,05 g 0,032 mola) butylolitu. W celu sporządzenia tego roztworu stosuje się 20 ml 1,63 molowego roztworu butylolitu w heksanie oraz 25 ml absolutnego eteru. Prędkość dozowania dobiera się tak, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przewyższyła  $-50^\circ C$ . Mieszaninę reakcyjną miesza się w temperaturze  $-60^\circ C$  w ciągu 3 godzin, po czym umożliwia wzrost temperatury do  $-10^\circ C$  i mieszaninę reakcyjną zadaje się 70 ml nasyconego roztworu chlorku amonowego. Warstwę eterową oddziela się, a warstwę wodną ekstrahuje się za pomocą 100 ml eteru. Połączone warstwy eterowe przemywa się za pomocą 25 ml nasyconego roztworu chlorku sodowego, suszy nad siarczanem magnezu i uwalnia pod próżnią od rozpuszczalnika. Oleista pozostałość zawiera (według oznaczenia gazochromatograficznego) 95% czystej substancji, w której stosunek izomeru-1(E),3(E) do izomeru-1(Z),3(E) wynosi 60 : 40 (czas retencji: 27,5 minuty względnie 24,7 minuty). Stereoizomery od siebie oddziela się drogą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy 60, benzen i izopropanol w stosunku 10 : 0,2).

Otrzymuje się 0,8 g (48,5%) Butyl-methopren'u o  $R_f = 0,78$  (heksan : aceton = 7 : 3).

Widmo w podczerwieni (NaCl): 1710, 1730, 1605, 1450, 1420, 1380, 1370, 1250, 1150, 1100, 1070, 1000, 960  $cm^{-1}$ ;

$^1H$ -MRJ ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  0,8—1,7 (29H,m,CH,5CH<sub>2</sub>,6CH<sub>3</sub>), 2 (4H,m,CH<sub>2</sub>), 3(3H,s,OCH<sub>3</sub>), 4,8 (1H,j,J=6Hz, OCH), 5,45 (1H,m,CH=), 5,99 (2H,m,CH=CH).

Widmo masowe: M<sup>+</sup>, 352 (2), m/3 320 (10), 278 (5,5), 235 (8,5), 233 (8,2), 221(3,5), 196(25), 153(56), 137(19), 109(16), 93(9), 73(100), 43 (68).

Przykład IV. 2,6,10-trójmetylundekadieno-1(E),3(E)-karboksylan-1 izopropylowy (o wzorze 1, w którym  $R^1=H$ ,  $Z^1=H$ ,  $Z^2=H$ ,  $Z^3=H$ ,  $R^2=CH_3$ ,  $R^3=$ izo-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>).

2,2 g (7,8 mmola) 2-keto-6,10-dwumetylundeceno-3(E)-karboksylanu-1 izopropylowego rozpuszcza się w 50 ml bezwodnego eteru. Do tego roztworu mieszając dodaje się 0,5 g (17 mmoli) wodorunku sodowego w postaci 20% zawiesiny olejistej i tę mieszaninę w temperaturze pokojowej miesza się w ciągu 0,5 godziny, po czym wkrapla się roztwór 1,7 g

(0,01 mola) chlorofosforanu dwuetylowego w 50 ml bezwodnego eteru i roztwór ten na łaźni wodnej ogrzewa się w temperaturze wrzenia w ciągu 6 godzin. Po ochłodzeniu roztwór zakwasza się eterowym roztworem kwasu solnego do wartości pH=4 i miesza się z 25 ml wody z lodem. Warstwę organiczną oddziela się, a warstwę wodną ekstrahuje się eterem. Połączone warstwy eterowe przemywa się za pomocą 25 ml nasyconego roztworu chlorku sodowego, suszy nad siarczanem magnezu i pod próżnią uwalnia się rozpuszczalnik. Oleistą pozostałość oczyszcza się drogą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy 60, heksan : aceton = 7 : 3).

Otrzymuje się 2,67 g (82%) tego związku o  $R_f = 0,55$ . Jak wykazuje oznaczanie  $^{31}\text{P}$ -MRJ składają się w 70% z izomeru-1(Z),3(E) i w 30% z izomeru-1(E),3(E).

Widmo w podczerwieni (NaCl): 1715, 1640, 1610, 1460, 1380, 1360, 1270, 1200, 1140, 1100, 1000  $\text{cm}^{-1}$ ;

$^1\text{H}$ -MRJ ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  0,9 (9H,m,3CH<sub>3</sub>), 1—1,8 (20H,m, 2CH, 3CH<sub>2</sub>, 4CH<sub>3</sub>), 2 (2H,m,CH<sub>2</sub>), 4,2 (4H,k,J=6Hz, OCH<sub>3</sub>), 5(1H,h,J=6Hz, OCH), 5,3—6,5 (3H,m,CH=).

1,1 g (2,6 mmola) 2-dwuetylofosforyloksy-6,10-dwumetylundekadieno-1,3-karboksylation-1 izopropylowego (zawierającego stereoizomery -1(Z),3(E) i -1(E),3(E) w stosunku 7 : 3) rozpuszcza się w 20 ml bezwodnego eteru. Roztwór ten w atmosferze argonu chłodzi się do temperatury  $-70^\circ\text{C}$  i zadaje świeżo sporządzonym, do temperatury  $-20^\circ\text{C}$  ochłodzonym roztworem 1,53 g (8 mmoli) jodku miedzi(I) i 0,35 g (16 mmoli) metylolitu. W celu sporządzenia tego roztworu stosuje się 8 ml 5% eterowego roztworu metylolitu i 50 ml bezwodnego eteru. Prędkość dozowania dobiera się tak, aby temperatura mieszaniny nie przewyższyła  $-50^\circ\text{C}$ .

Mieszaninę reakcyjną miesza się w temperaturze  $-70^\circ\text{C}$  w ciągu 4 godzin. Następnie umożliwia się wzrost temperatury do  $-10^\circ\text{C}$  i mieszaninę zadaje się za pomocą 50 ml nasyconego roztworu chlorku amonowego. Warstwę organiczną oddziela się, a warstwę wodną ekstrahuje się eterem. Połączone warstwy organiczne przemywa się nasyconym roztworem chlorku sodowego, suszy nad siarczanem magnezu i pod próżnią uwalnia się rozpuszczalnik. Otrzymuje się 0,7 g surowego produktu o stopniu czystości 95%, oznaczonym gazochromatograficznie. Produkt ten zawiera 70% stereoizomeru-1(E),3(E) i 30% stereoizomeru 1(Z),2(E). Oba stereoizomery od siebie oddziela się drogą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy 40, benzen i izopropanol w stosunku 10 : 0,2). Wydajność: 0,4 g (55%) produktu o  $R_f = 0,90$ .

Widmo w podczerwieni (NaCl): 1710, 1640, 1600, 1460, 1380, 1365, 1220, 1140, 1030, 960  $\text{cm}^{-1}$ ;

$^1\text{H}$ -MRJ ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  0,9 (9H,m,3CH<sub>3</sub>), 1—1,8 (14H,m, 2CH, 3CH<sub>2</sub>, 2CH<sub>3</sub>), 2 (2H,m,CH<sub>2</sub>), 2,15 (3H,d,J=5Hz, CH<sub>3</sub>), 5,75 (1H,m,CH=), 6,15 (2H,m,CH=CH).

Przykład V. 10-metoksy-2,6,10-trójmetylundekadieno-1(E),3(E)-karboksylan-1 izopropylowego (Methopren;  $\text{R}^1=\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{Z}=\text{H}$ ,  $\text{R}^2=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}^3=\text{izo-C}_3\text{H}_7$ ).

5 g (16 mmoli) 10-metoksy-2-keto-6,10-dwumetylundeceno-3(E)-karboksylan-1 izopropylowego rozpuszcza się w 20 g (0,2 mola) octanu izopropenylowego. Po dodaniu 0,2 g (1,2 mmola) bezwodnego

kwasu p-toluenosulfonowego mieszaninę mieszając ogrzewa się w temperaturze wrzenia w ciągu 6 godzin. Po ochłodzeniu do całości dodaje się 50 ml eteru. Roztwór eterowy przemywa się za pomocą 50 ml wody i dalej za pomocą 50 ml nasyconego roztworu chlorku sodowego, suszy nad siarczanem magnezu i odparowuje. Otrzymuje się 5,1 g żółto zabarwionego oleju. Produkt ten sącza się przez krótką kolumnę (50 g żelu krzemionkowego 60, benzen i octan etylu w stosunku 3 : 2). Po usunięciu eluentu otrzymuje się 3,5 g (62,5%) 2-acetoksy-10-metoksy-6,10-dwumetylundekadieno-1(Z),3(E)-karboksylan-1 i izopropylowego o  $R_f = 0,65$  (heksan i aceton w stosunku 5 : 1).

Jak stwierdzono drogą chromatografii cieczowej, produkt zawiera mniej niż 2% stereoizomeru-1(E),3(E). Czas retencji:

diastereoizomer-1(E),3(E): 5,3 minuty,  
diastereoizomer-1(Z),3(E): 6,6 minuty.

Widmo w podczerwieni (NaCl): 1760, 1710, 1640, 1450, 1380, 1360, 1245, 1220, 1160, 1130, 1080, 1060, 1000  $\text{cm}^{-1}$ ;

$^1\text{H}$ -MRJ ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  0,9 (3H,d,J=6Hz, CH<sub>3</sub>) 1—1,9 (19H,m,CH<sub>3</sub>,CH<sub>2</sub>,CH), 2,1 (2H,m,CH<sub>2</sub>), 2,22 (3H,s, OCCH<sub>3</sub>), 3,08 (3H,s,OCH<sub>3</sub>), 4,9 (1H,h,J=5Hz, CHO), 5,2—6,3(3H,m,CH=).

Widmo masowe:  $\text{M}^+$  354 (2),  $\text{m/e}$  340(4), 322(6), 280(15), 264(7), 262(5), 237(8), 220(10), 197(15), 136(20), 124(12), 95(12), 81(16), 73(100), 69(12),43(55).

Do zawiesiny 3,6 g (20 mmoli) jodku miedzi(I) w 100 ml bezwodnego eteru mieszając w temperaturze  $-30^\circ\text{C}$  w atmosferze argonu dodaje się 0,83 g (38 mmoli) metylolitu w postaci 5% roztworu eterowego. Mieszaninę reakcyjną jeszcze miesza się w ciągu 5 minut, po czym chłodzi do temperatury  $-70^\circ\text{C}$ . W tej temperaturze dodaje się kroplami roztwór 1,7 g (5,6 mmola) 2-acetoksy-10-metoksy-6,10-dwumetylundekadieno-1(Z),3(E)-karboksylan-1 izopropylowego w 25 ml bezwodnego eteru. Mieszaninę tę miesza się w temperaturze  $-20^\circ\text{C}$  w ciągu 3 godzin, po czym wlewa się do 100 ml nasyconego roztworu chlorku amonowego. Warstwę eterową oddziela się, warstwę wodną ekstrahuje się dwukrotnie porcjami po 50 ml eteru, połączone warstwy eterowe przemywa się nasyconym roztworem chlorku sodowego, suszy nad siarczanem magnezu i odparowuje. Otrzymuje się 1,2 g (82%) produktu o  $R_f = 0,9$  (heksan i aceton w stosunku 7 : 3) i o temperaturze wrzenia  $140\text{--}142^\circ\text{C}$  po ciśnieniu 6,66 Pa. W literaturze fachowej [C. A. Henrick i inni: J. Org. Chem. 40, 1 (1975)] podano temperaturę wrzenia  $135\text{--}136^\circ\text{C}$  pod ciśnieniem 7,99 Pa.

Jak stwierdzono drogą chromatografii cieczowej, produkt zawiera mniej niż 2% stereoizomeru-1(Z),3(E). Czas retencji: diastereoizomer-1(E),3(E): 2,33 minuty; diastereoizomer-1(Z),3(E): 2,83 minuty.

Widmo w podczerwieni (NaCl): 1710, 1640, 1610, 1470, 1440, 1380, 1360, 1230, 1160, 1100, 1080, 1030, 970  $\text{cm}^{-1}$ ;

$^1\text{H}$ -MRJ ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0,9 (3H, d, J=6Hz, CH<sub>3</sub>), 1,1—1,8 (19H,m,CH,CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 2,1 (2H,m,CH<sub>2</sub>), 2,3 (3H,d,J=1,5Hz,CH<sub>3</sub>), 3,2 (3H,s,OCH<sub>3</sub>), 5,1 (1H,h,J=6Hz, CHO), 6,76 (1H,m,CH=), 6,15 (2H,m,CH=CH=).

$^{13}\text{C}$ -MRJ: 13,8(q), 19,6(t), 21,3(q), 22,0(q), 25(q), 33,2(d), 37,2(t), 40,1(t), 40,6(t), 49,0(q), 66,6(t), 116,2(d),

128,3(d), 134,9(d), 135,7(d), 152,0(d), 166,6(s);

Widmo masowe:  $M^+$  310(9),  $m/e$  278(27), 236(9), 225(10), 221(10), 193(13), 192(17), 153(32), 111(33), 73(100), 43(26).

Przykład VI. 2,6,10-trójmetylundekadieno-1(E),3(E)-karboksylan-1 etylowy (Hydropren:  $R^1=$ ,  $=Z^1=Z^2=Z^3=H$ ,  $R^2=CH_3$ ,  $R^3=C_2H_5$ ).

Do mieszaniny 5 g (18 mmoli) 2-keto-6,10-dwumetylundeceno-3(E)-karboksylan-1 etylowego i 20 g (0,2 mola) octanu izopropenylowego dodaje się 0,2 g (1,2 mmola) kwasu p-toluenosulfonowego i mieszaninę tę mieszając ogrzewa się w temperaturze wrzenia w ciągu 6 godzin. Po ochłodzeniu mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się za pomocą 50 ml eteru. Roztwór eterowy przemywa się za pomocą 25 ml wody, po czym za pomocą 50 ml nasyconego roztworu chlorku sodowego, suszy nad siarczanem sodowym i później odparowuje. Pozostałość, czyli 5,4 g żółto zabarwionego oleju, sączy się przez krótką kolumnę (50 g żelu krzemionkowego 60, benzen i octan etylu w stosunku 3:2). Po oddestylowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się 5 g (87%) 2-acetoksy-6,10-dwumetylundekadieno-1(Z),3(E)-karboksylan-1 etylowego o  $R_f = 0,72$  (heksan i aceton = 5:1).

Jak stwierdzono drogą chromatografii cieczowej produkt zawiera mniej niż 2% stereoizomeru-1(E),3(E). Czas retencji:

diastereoizomer-1(E),3(E): 2,17 minuty  
diastereoizomer-1(Z),3(E): 2,35 minuty.

Widmo w podczerwieni (NaCl): 1760, 1710, 1640, 1600, 1460, 1380, 1360, 1240, 1220, 1150, 1120, 1080, 1020  $cm^{-1}$ ;

$^1H$ -MRJ ( $CCl_4$ ):  $\delta$  0,9 (9H,d,m, $CH_3$ ), 1—1,8 (11H,m, $CH,CH_2,CH_3$ ), 2(2H,m, $CH_2$ ), 2,2 (3H,s, $OCCCH_3$ ), 4 (2H,q,J=6Hz,  $OCH_2$ ), 5,1—6,3 (3H,m, $CH=$ ).

Widmo masowe:  $M^+$  310(3),  $m/e$  267(3), 183(10), 173(9), 155(16), 141(10), 126(8), 95(7), 91(48), 83(12), 81(11), 69(27), 65(20), 57(32), 56(25), 55(33), 43(100), 41(55).

Do ochłodzonej do temperatury  $-30^\circ C$  zawiesiny 5 g (26 mmoli) jodku miedzi(I) w 100 ml bezwodnego eteru dodaje się w atmosferze argonu 1,1 g (53 mmole) metylolitu w postaci roztworu eterowego. Mieszaninę reakcyjną miesza się w ciągu 5 minut, po czym chłodzi do temperatury  $-70^\circ C$ . W tej temperaturze dodaje się kroplami roztwór 3,5 g (11 mmoli) 2-acetoksy-6,10-dwumetylundekadieno-1(Z),3(E)-karboksylan-1-etylowego w 20 ml bezwodnego eteru. Mieszaninę reakcyjną wlewa się do 100 ml nasyconego roztworu chlorku amonowego, warstwę organiczną oddziela się, a warstwę wodną

ekstrahuje się dwukrotnie porcjami po 50 ml eteru. Połączone roztwory eterowe przemywa się nasyconym roztworem chlorku sodowego, suszy nad siarczanem magnezu i później odparowuje. Otrzymuje się 2,2 g (73%) produktu o  $R_f = 0,92$  (heksan i aceton w stosunku 7:3) i o temperaturze wrzenia  $132-135^\circ C$  pod ciśnieniem 6,66 Pa. W literaturze fachowej [C. A. Henrick i inni: J. Org. Chem. 40, 8 (1975)] podano temperaturę wrzenia  $137-142^\circ C$  pod ciśnieniem 39 Pa.

Jak stwierdzono drogą chromatografii cieczowej produkt zawiera mniej niż 2% stereoizomeru-1(Z),3(E). Czas retencji:

diastereoizomer-1(E),3(E): 2,05 minuty  
diastereoizomer-1(Z),3(E): 2,35 minuty.

Widmo w podczerwieni (NaCl): 1710, 1640, 1600, 1460, 1380, 1360, 1220, 1140, 1030, 960  $cm^{-1}$ ;

$^1H$ -MRJ ( $CCl_4$ ):  $\delta$  0,9 (9H,m, $CH_3$ ), 1—1,8 (11H,m, $CH,CH_2,CH_3$ ), 2 (2H,m, $CH_2$ ), 2,15 (3H,d,J=1,5Hz,  $CH_3$ ), 4 (2H,q,J=7Hz,  $OCH_2$ ), 5,75 (1H,m, $CH=$ ), 6,15 (2H,m, $CH=CH$ ).

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania pochodnych kwasu 2,6,10-trójmetylundekadieno-1,3-karboksylowego-1, o wzorze 1, w którym  $R^1$  oznacza atom wodoru lub niższą grupę alkoksylową, a  $Z^1$  oznacza atom wodoru, albo  $R^1$  i  $Z^1$  razem tworzą wiązanie podwójne,  $Z^2$  i  $Z^3$  oznaczają atomy wodoru lub razem tworzą grupę etylenową, zaś  $R^2$  i  $R^3$  stanowią jednakowe lub różne, niższe grupy alkilowe, pod warunkiem, że w przypadku gdy  $Z^2$  i  $Z^3$  tworzą grupę etylenową to  $R^2$  oznacza atom wodoru,  $R^3$  oznacza rodnik metylowy i  $R^3$  oznacza rodnik etylowy, znamienny tym, że związek o ogólnym wzorze 2, w którym  $R^1$ ,  $Z^1$ ,  $Z^2$ ,  $Z^3$  i  $R^3$  mają wyżej podane znaczenie, a K oznacza ugrupowanie o wzorze 3a lub 3b, przy czym R oznacza niższy rodnik alkilowy, rodnik fenyłowy lub rodnik fenyloalkilowy o 1—4 atomach węgla w części alkilowej, a  $R^4$  oznacza niższy rodnik alkilowy, poddaje się reakcji ze związkiem o ogólnym wzorze 6, w którym  $R^2$  ma wyżej podane znaczenie.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że reakcję prowadzi się w atmosferze gazu obojętnego.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że reakcję prowadzi się w temperaturze od  $-100^\circ C$ , do  $-10^\circ C$ , korzystnie w temperaturze od  $-50^\circ C$  do  $-30^\circ C$ .

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3, znamienny tym, że reakcję prowadzi się w środowisku aprotynowego rozpuszczalnika organicznego, korzystnie w środowisku eteru etylowego lub czterowodorofuranu.

