

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

94996

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 23.05.73 (P. 162769)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 11.09.76

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

MKP
C07c 33/02

Int. Cl.².
C07C 33/05

Twórcy wynalazku: Marian Kocór, Wiesław Sobótka, Roman Sterzycki

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk, Instytut Chemii Organicznej,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania nowych

1-hydroksymetylo-2-metylo-2-/4,8-dwumetylononadien-3,7-ylo/cyklopropanów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych 1-hydroksymetylo-2-metylo-2-/4,8-dwumetylononadien-3,7-ylo/cyklopropanów o wzorze 1.

Związki otrzymane sposobem według wynalazku wykazują aktywność hormonomimetyczną w stosunku do owadów, zwłaszcza z rzędu pluskwiaków, chrząszczy i dwuskrzydłych. Aktywność ta objawia się zaburzeniami w ich rozwoju, a niekiedy działaniem letalnym.

Stwierdzono, że otrzymuje się to połączenie, jeśli na handlową mieszaninę izomerów farnezolu (trans-trans i trans-cis) bądź na jeden z izomerów działa się jodkiem metylenu w obecności stopu cynku z metalem lub metalami I grupy układu okresowego, podgrupa b, wobec rozpuszczalnika kompleksującego jony metali z dodatkiem obojętnego rozpuszczalnika eterowego.

Korzystnie jest stosować jako metal I grupy podgrupy b układu okresowego, miedź lub srebro, gdyż powodują one szybkie ustalenie się równowagi reakcji jodku metylenu z cynkiem, w której powstają kompleksy metylenocynkowe, będące bezpośrednim reagentem.

Jako rozpuszczalnik stosuje się 1,2- podstawione pochodne etanu, kompleksujące jony metalu, które powodują powstawanie w przeważającej ilości niepolarnych produktów przegrupowań, w mieszaninie z niżej wrzącymi obojętnymi rozpuszczalnikami eterowymi, utrzymującymi na odpowiednim poziomie temperaturę mieszaniny reakcyjnej w tej silnie egzotermicznej reakcji. Jako substrat reakcji można stosować handlową mieszaninę izomerów geometrycznych farnezolu, bądź czysty izomer trans-trans lub trans-cis. W pierwszym przypadku produktem reakcji są dwie pary enancjomerów a w następnych jedna para enancjomerów.

Poniższy przykład wyjaśnia istotę wynalazku.

P r z y k ł a d. Do zawiesiny stopu cynk-miedź przygotowanego według Le Goffa (E. Le Goff, J. Org. Chem., 1964, 29, 2048), (23,2 g) w mieszaninie eteru etylowego (70 ml) i 1,2-dwumetoksyetanu (35 ml) dodawano silnie mieszając jodek metylenu (25 ml, 82,3 g, 0,31 mola). Gdy temperatura mieszaniny zaczęła się podnosić, rozpo-

często dodawanie farnezołu w postaci handlowej mieszaniny izomerów (25,4 ml, 22,2 g, 0,1 mola) z taką szybkością, aby zakończenie dodawania obu substancji nastąpiło równocześnie, a mieszanina reakcyjna znajdowała się w stanie wrzenia. Po zakończeniu wkraplania i ochłodzeniu mieszaniny do temperatury pokojowej rozcieńczono ją eterem etylowym (600 ml) i sączono, a następnie przemycano kolejno nasyconymi roztworami chlorku amonu, kwaśnego węglanu potasu oraz solanką.

Ekstrakt suszono bezwodnym siarczanem magnezu. Po odparowaniu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem i usunięciu nieprzereagowanego jodku metylenu pod ciśnieniem 0,2 Torr pozostało 21 g jasnożółtego oleju, który jest surowym 1-hydroksymetylo-2-metylo-2-/4,8-dwumetylononadien-3,7-ylo/cyklopropanem o temperaturze wrzenia 120–124°C (0,2 Torr. $IR_{\text{film}}^{\text{max}}$: 3400 cm^{-1} /s/ – OH; 1670 cm^{-1} /w/ C=C; 1025 cm^{-1} /s/ C–O–H; 1015 cm^{-1} /przeg/ cyklopropan. NMR_{CCl_4} /lock na CHCl_3 / /ppm/ : –0,04/t,1H/, 0,36 /m,1H/, 0,99/s,3H/, 3,52/m,2H/, 5,04/m,2H/.

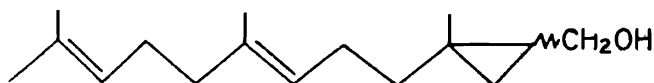
Analiza elementarna dla $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}$:	obliczono:	81,29% C,	11,94% H;
	znaleziono:	81,64% C,	11,74% H.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych 1-hydroksymetylo-2-metylo-2-/4,8-dwumetylononadien-3,7-ylo/cyklopropanów o wzórze 1, z n a m i e n n y t y m, że na handlową mieszaninę izomerów trans-trans i trans-cis farnezołu, bądź na jeden z izomerów działa się jodkiem metylenu w obecności stopu cynku z metalem lub metalami I grupy układu okresowego podgrupa b wobec rozpuszczalnika kompleksującego jony metali z dodatkiem obojętnego rozpuszczalnika eterowego.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako metal I grupy podgrupy b układu okresowego stosuje się miedź lub srebro.

3. Sposób, według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako rozpuszczalnik stosuje się 1,2-pochodne etanu z podstawnikami wiążącymi się z metalem.



wzór 1