



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212047

(11) (B1)

[51] Int. Cl.³
C 07 C 31/00

(22) Přihlášeno 16 10 80

(21) [PV 7003-80]

(40) Zveřejněno 31 07 81

(45) Vydáno

(75) ZÁVADA JIŘÍ RNDr. CSc., KOCIÁN OLDŘICH ing. CSc.,
Autor vynálezu PÁNKOVÁ MAGDALENA ing. CSc., PRAHA

[54] Způsob přípravy 1-triakontanolu

Vynález se týká způsobu přípravy 1-triakontanolu.

1-Triakontanol $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{28}\text{CH}_2\text{OH}]$ působí jako růstový regulátor s význačným růstově stimulačním účinkem v širokém rozmezí podmínek a rostlinných druhů (Science **195**, 1339, 1977). Bylo stanoveno, že 1-triakontanol zvyšuje růst, hmotnost sušiny, obsah proteinů a využití vody u řady kulturních rostlin, například pšenice, rýže, kukuřice, ječmene, rajčat, okurek, fazolí a mrkve (BE 854, 587, Nov. 14, 1977), přičemž účinku je dosaženo při velmi nízkých koncentracích regulátoru (řádově 0,01 až 1,0 mg/l, resp. 0,1 až 10 g/ha). Byla nalezena stimulace růstu mladých rostlin a tkáňových kultur při různých teplotách a světelných intenzitách (J. Amer. Hort. Sci. **103**, 361, 1978; Planta **135**, 77, 1977).

Ve sklenících a rovněž v polních pokusech bylo účinkem 1-triakontanolu dosaženo signifikantního zvýšení výnosu (až o 24 %) u sedmi zemědělsky významných plodin, m.j. okurek, rajčat, mrkve a kukuřice (J. Amer. Soc. Hort. Sci. **103**, 361, 1978).

Tyto výsledky naznačují možnost praktického využití 1-triakontanolu v ekonomicky významném rozsahu.

1-Triakontanol je možno získat buď izolací z přírodního materiálu (např. z vojtekšky) nebo syntézou. Nevýhodou izolace

z přírodních materiálů je mimo jiné kontaminace vyššími nebo nižšími homology (Phytochemistry **11**, 1496, 1972; Deut. Apoth. Zeitung **113**, 1219, 1973), z nichž některé inhibují stimulační účinek 1-triakontanolu (Planta **144**, 277, 1979). Nedostatkem dosaženných syntetických postupů pro přípravu 1-triakontanolu je velký počet reakčních stupňů, obtížná příprava výchozích sloučenin nebo jednotlivých intermediátů, popřípadě špatná reprodukovatelnost výsledků (Bull. Soc. Chim. Jpn. **34**, 398, 1961; Fette, Seifen, Anstrichmittel **66**, 176, 1964; J. Chem. Soc. 1934, 1535; J. Am. Chem. Soc. **69**, 2351, 1947) anebo nízké výtěžky a neuspokojivá čistota produktu (J. Org. Chem. **45**, 737, 1980).

Předmětem vynálezu je nový způsob přípravy 1-triakontanolu, jehož podstatou je, že se nechá reagovat sloučenina obecného vzorce I

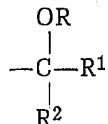


kde n je celé kladné číslo 1 až 29, U značí skupinu MgX, v níž X je atom bromu, chloru nebo jodu nebo U značí atom bromu, chloru nebo jodu, se sloučeninou obecného vzorce II



kde n má význam shora uvedený, W značí atom bromu, chloru nebo jodu, je-li U ve

sloučenině vzorce I, skupina MgX anebo W značí skupinu MgX, je-li U ve sloučenině vzorce I, atom bromu, chloru nebo jodu, přičemž X má v obou případech význam shora uvedený, T značí chránící alkoxyalkylovou skupinu typu



kde R značí alkyl s 1 až 5 uhlíkovými atomy, případně substituovaný alkoxykem s 1 až 5 atomy uhlíku, R¹ a R² jsou stejné nebo různé a značí vodík nebo alkylové zbytky s 1 až 10 atomy uhlíku nebo R¹ a R² značí dohromady alkylenový zbytek se 4 až 6 atomy uhlíku, popřípadě tetrahydropyranylový zbytek, nebo T značí chránící trialkylsilyl skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylových skupinách, nebo T značí benzylovou skupinu, přičemž reakce mezi sloučeninou I a II se provádí v tetrahydrofuranu nebo jiném etherickém rozpouštědle při teplotě 0 až 50 °C v přítomnosti katalytického množství soli jednomocné mědi, s výhodou v přítomnosti dilithiumtetrachlorokuprátu, popřípadě v inertní atmosféře a popřípadě se poté odstraní chránící skupina T. Odstranění chránící alkoxyalkylové skupiny se provede hydrolysou ve směsi voda — organické rozpustidlo v přítomnosti kyseliny, odstranění chránící trialkylsilylové skupiny se provede solvolysou v hydroxylovaných rozpouštědlech, popřípadě v přítomnosti kyseliny, anebo odstranění chránící benzylové skupiny se provede katalytickou hydrogencací.

Výhodou nového způsobu přípravy 1-triakontanolu ve srovnání s dosud používanými postupy je zejména jednodušost, snadná izolace produktu vznikajícího v dobrém výtěžku a vysoké čistotě a relativně nízká cena použitých surovin. Výchozí látky vzorce I jsou buď komerčními produkty nebo jsou snadno dostupné z odpovídajících primárních alkoholů (sloučenina vzorce I, kde U = OH), z nichž mnohé jsou vyráběny v technickém měřítku (n = 1 až 10, 12, 14, 16, 18). Výchozí látky vzorce II lze rovněž snadno získat z odpovídajících ω — nenasycených kyselin, ω — nenasycených alkoholů nebo α, ω — diolů (Tetrahedron **33**, 1845, 1977), z nichž některé jsou rovněž vyráběny v technickém měřítku.

Předložený vynález je blíže objasněn v následujících příkladech, které ho však žádným způsobem neomezuji.

Příklad 1

1-Triakontanol

Roztok acetaldehyd (11-bromundecyl/ethylacetalu) 12,5 g; 0,0387 mol) v tetrahydrofuranu (35 ml) se přikape k hořčíku (1,03 g; 0,0424 mol) převrstvenému tetrahydrofuranem (5 ml) a aktivovanému zrnkem jodu a několika kapkami ethylendibromidu takovou rychlostí, aby směs živě vřela. Po odeznění hlavní reakce se reakční směs zahřívá ještě 1,5 h k varu. Po ochlazení se roztok Grignardova činidla přetlačí pod dusíkem k roztoku 1-bromnonadekanu (14,8 g; 0,0426 mol) v tetrahydrofuranu (30 ml). Směs se ochladí (−5 °C), injekční stříkačkou se přidá 1,4 ml 0,1 M roztoku dilithiumtetrachlorokuprátu v tetrahydrofuranu a vše se míchá 3 h při 0 °C. Reakční směs se rozloží nasyceným roztokem síranu amonného, extrahuje etherem, extrakt se promyje vodou a suší (K₂CO₃). Rozpouštědlo se oddestiluje, ke zbytku se přidá roztok kyseliny p-toluensulfonové (2 g) ve směsi methanol (200 ml) — tetrahydrofuran (50 ml) a směs se zahřívá k varu 1 h. Tetrahydrofuran se oddestiluje a ochlazením vyloučený produkt se odsaje a čistí krystalizací z cyklohexanu. Výtěžek 6,9 g (41 % resp. 70 % vztaženo na zreagovaný 1-bromnonadekan) 1-triakontanolu, t. t. 85 až 86 °C, identického podle plynové chromatografie a hmotnostní spektroskopie s autentickým vzorkem.

Příklad 2

1-Triakontanol

Roztok 1-bromnonadekanu (4,6 g; 0,0133 mol) v tetrahydrofuranu (20 ml) se přikape k hořčíku (0,36 g; 0,0146 mol) převrstvenému tetrahydrofuranem (1 ml) a aktivovanému zrnkem jodu a několika kapkami methyljodidu, takovou rychlostí, aby reakční směs živě vřela. Po odeznění reakce se směs zahřívá k varu ještě 2 h. Po ochlazení se roztok Grignardova činidla přetlačí pod dusíkem k roztoku acetaldehyd (11-bromundecyl) ethylacetalu (3 g; 0,0093 mol) v tetrahydrofuranu (15 ml). Směs se ochladí (−5 °C), injekční stříkačkou se přidá 1,5 ml 0,1 M roztoku dilithiumtetrachlorokuprátu v tetrahydrofuranu a vše se nechá stát 3 dny při 0 °C. Zpracováním reakční směsi postupem podle příkladu 1 se získá 1-triakontanol ve výtěžku 45 %, identický podle plynové chromatografie a hmotnostní spektroskopie s autentickým vzorkem.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

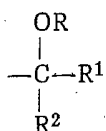
1. Způsob přípravy 1-triakontanolu vyznačený tím, že sloučenina obecného vzorce I



kde n je celé kladné číslo 1 až 29, U značí skupinu MgX, v níž X je atom bromu, chloru nebo jodu nebo U značí atom bromu, chloru nebo jodu, se nechá reagovat se sloučeninou obecného vzorce II



kde n má význam shora uvedený, W značí atom bromu, chloru nebo jodu, je-li U ve sloučenině I skupina MgX, nebo W značí skupinu MgX, je-li U ve sloučenině I atom bromu, chloru nebo jodu, přičemž X má v obou případech význam shora uvedený, T značí chránící alkoxyalkylovou skupinu typu



kde R značí alkyl s 1 až 5 uhlíkovými atomy, případně substituovaný alkoxylem s 1 až 5 atomy uhlíku, R^1 a R^2 jsou stejné nebo různé a značí

vodík nebo alkylové zbytky s 1 až 10 atomy uhlíku nebo R^1 a R^2 značí dohromady alkylenový zbytek se 4 až 6 atomy uhlíku, popřípadě tetrahydropyranylový zbytek, nebo T značí chránící trialkylsilyl skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylových skupinách,

nebo T značí benzylovou skupinu, přičemž reakce se provádí v tetrahydrofuranu nebo jiném etherickém rozpouštědle při teplotě 0 až 50 °C v přítomnosti katalytického množství soli jednomocné mědi, s výhodou v přítomnosti dilithium-tetrachlorokuprátu, popřípadě v inertní atmosféře, a popřípadě se poté odstraní chránící skupina T.

2. Způsob přípravy 1-triakontanolu podle bodu 1 vyznačený tím, že se odstranění chránící alkoxyalkylové skupiny provede hydrolysou ve směsi voda — organické rozpouštědlo v přítomnosti kyseliny.
3. Způsob přípravy 1-triakontanolu podle bodu 1 vyznačený tím, že se odstranění chránící trialkylsilylové skupiny provede solvolysou v hydroxylických rozpouštědlech, popřípadě v přítomnosti kyseliny.
4. Způsob přípravy 1-triakontanolu podle bodu 1 vyznačený tím, že se odstranění chránící benzylové skupiny provede katalytickou hydrogenací.