



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

Int. Cl.³ C07C 43/215

Zgłoszono: 84 01 11 (P. 245710)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 84 11 19

Opis patentowy opublikowano: 1986 10 31



Twórcy wynalazku: Czesław Wawrzeniczyk, Andrzej Zabża

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

**Sposób wytwarzania nowych juwenoidów, eterów arylowych
(1'R)-(2E)-3-(4'-metylo-3'-cykloheksen-1'-ylo)-2-buten-1-olu**

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych juwenoidów, eterów arylowych (1'R)-(2E)-3-(4'-metylo-3'-cykloheksen-1'-ylo)-2-buten-1-olu o ogólnym wzorze 1 przedstawionym na rysunku, na którym R oznacza podstawnik w para pozycji pierścienia aromatycznego, przy czym podstawnikiem tym jest atom chloru, atom bromu, grupa metylowa, grupa etylowa, grupa t-butyłowa, grupa metoksylowa lub grupa nitrowa, albo R oznacza ugrupowanie metylenodioksy w pozycjach meta, para pierścienia aromatycznego. Związki te znajdują zastosowanie do kontroli populacji owadów, a zwłaszcza szkodnika bawełny *Dysdercus cingulatus*.

Istota wynalazku polega na tym, że (1'R)-(2E)-3-(4'-metylo-3'-cykloheksen-1'-ylo)-2-buten-1-ol przeprowadza się w chlorowcopochodną, korzystnie w (1'R)-(2E)-1-bromo-3-(4'-metylo-3'-cykloheksen-1'-ylo)-2-buten, którą następnie alkiluje się fenolan sodu o ogólnym wzorze 2 przedstawionym na rysunku, na którym R oznacza podstawnik w para pozycji pierścienia aromatycznego, przy czym podstawnikiem tym jest atom chloru, atom bromu, grupa metylowa, grupa etylowa, grupa t-butyłowa, grupa metoksylowa lub grupa nitrowa, albo R oznacza ugrupowanie metylenodioksy w pozycjach meta, para pierścienia aromatycznego.

Wytworzone sposobem według wynalazku związki wykazują aktywność juwenilną w stosunku do szkodnika bawełny *Dysdercus cingulatus* i mogą być stosowane do kontroli populacji tego gatunku owadów. Obecność aktywności stwierdzono wykonując testy biologiczne na larwach tego owada. Wyniki testów przedstawione są w tabeli.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony w przykładach wytwarzania eterów arylowych (1'R)-(2E)-3-(4'-metylo)-3'-cykloheksen-1'-ylo(-2-buten-1-olu).

Przykład I. Do 1,7 g (0,01 mola) (1'R)-(2E)-3-(4'-metylo-3'-cykloheksen-1'-ylo)-2-buten-1-olu w 35 ml absolutnego eteru etylowego przy mieszaniu i chłodzeniu do -20°C wkrapla się 1,9 g (0,007 mola) PBr₃ w 5 ml eteru etylowego. Po 3 godzinach mieszania zawartość kolby wlewa się na mieszaninę lodu z NaHCO₃ i produkt ekstrahuje eterem etylowym. Roztwór eterowy przemywa się wodą a następnie suszy bezwodnym Mg SO₄. Po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się 1,7 g (0,0076 mola) czystego (1'R)-(2E)-1-bromo-3-(4'-metylo)-3'-cykloheksen-1'-ylo)-2-butenu, co stanowi 76% wydajności w stosunku do alkoholu. Tak wytworzony bromek dodaje się do p-metylo-

fenolanu sodu otrzymanego z 1,1 g (0,01 mola) p-metylofenolu i 0,24 g (0,01 mola) NaH w 10 ml dimetoksyetanu. Mieszaninę reakcyjną pozostawia się w temperaturze pokojowej przez 24 godziny, a następnie ogrzewa się na łaźni wodnej o temperaturze do 50°C przez kolejne 8 godzin. Po całkowitym przereagowaniu bromku mieszaninę poreakcyjną rozcieńcza się wodą i produkt ekstrahuje eterem naftowym. Ekstrakty przemywa się 10% roztworem NaOH, wodę i suszy bezwodnym MgSO₄. Surowy produkt, po odpędzeniu rozpuszczalnika destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 1,6 g (1'R)-(2E)-1-(4-metylofenoksy)-3-(4'-metylo-3'-cykloheksen-1'-ylo)-2-buten, co stanowi 83% wydajności w stosunku do użytego bromku.

Przykład II. Postępując analogicznie jak w przykładzie I, z 1,7 g (0,01 mola) (1'R)-(2E)-3-(4'-metylo-3'-cykloheksen-1'-ylo)-2-buten-1-olu otrzymuje się 2,0 g (0,0087 mola) (1'R)-(2E)-1-bromo-3-(4'-metylo-3'-cykloheksen-1'-ylo)-2-buten. Bromek ten poddaje się reakcji z p-chlorofenolanem sodu, wytworzonym z 1,3 g (0,01 mola) p-chlorofenolu i 0,24 g (0,01 mola) NaH i w jej wyniku otrzymuje się 1,9 g (1'R)-(2E)-1-(4-chlorofenoksy)-3-(4'-metylo-3'-cykloheksen-1'-ylo)-2-buten, co stanowi 80% wydajności w stosunku do ilości użytego bromku.

Przykład III. 1,7 g (0,01 mola) (1'R)-(2E)-3-(4'-metylo-3'-cykloheksen-1'-ylo)-2-buten-1-ol wprowadza się w identyczny sposób jak w przykładzie I w 1,9 g (0,0083 mola) (1'R)-(2E)-1-bromo-3-(4'-metylo-3'-cykloheksen-1'-ylo)-2-buten. Bromek ten następnie poddaje się reakcji z p-bromofenolanem sodu otrzymanym z 1,7 g (0,01 mola) p-bromofenolu i 0,24 g (0,01 mola) NaH. Reakcję alkilowania prowadzi się analogicznie jak w przykładzie I i otrzymuje się 2,1 g (1'R)-(2E)-1-(4-bromofenoksy)-3-(4'-metylo-3'-cykloheksen-1'-ylo)-2-buten co stanowi 80% wydajności w stosunku do użytego bromku.

Przykład IV. Z 1,7 g (0,01 mola) (1'R)-(2E)-3-(4'-metylo-3'-cykloheksen-1'-ylo)-2-buten-1-olu otrzymuje się w analogiczny sposób jak w przykładzie I 2,2 g (0,095 mola) (1'R)-(2E)-1-bromo-3-(4'-metylo-3'-cykloheksen-1'-ylo)-2-buten, który następnie poddaje się reakcji z p-t-butylofenolanem sodu utworzonym z 1,6 g (0,011 mola) p-t-butylofenolu i 0,26 g (0,011 mola) NaH. W wyniku reakcji prowadzonej według sposobu opisanego w przykładzie I otrzymuje się 2,5 g (1'R)-(2E)-1-(4-t-butylofenoksy)-3-(4'-metylo-3'-cykloheksen-1'-ylo)-2-buten, co stanowi 87% wydajności w stosunku do użytego bromku.

Przykład V. 1,7 g (0,01 mola) (1'R)-(2E)-3-(4'-metylo-3'-cykloheksen-1'-ylo)-2-buten-1-olu przeprowadza się według sposobu opisanego w przykładzie I najpierw w 2,1 g (0,0092 mola) (1'R)-(2E)-1-bromo-3-(4'-metylo-3'-cykloheksen-1'-ylo)-2-buten, a ten z kolei poddaje się reakcji z p-etylofenolanem sodu wytworzonym z 1,35 g (0,011 mola) p-etylofenolu i 0,26 g (0,011 mola) NaH. Otrzymuje się 2,0 g (1'R)-(2E)-1-(4-etylofenoksy)-3-(4'-metylo-3'-cykloheksen-1'-ylo)-2-buten, co stanowi 81% wydajności w stosunku do użytego bromku.

Przykład VI. Sposób postępowania jest analogiczny jak w przykładzie I, z tą różnicą, że wytworzony z 1,7 g (0,01 mola) (1'R)-(2E)-3-(4'-metylo-3'-cykloheksen-1'-ylo)-2-buten-1-olu bromek w ilości 2,1 g (0,0081 mola) poddaje się reakcji z p-nitrofenolanem sodu wytworzonym z 1,4 g (0,01 mola) p-nitrofenolu i 0,24 g (0,01 mola) NaH. W wyniku tego procesu otrzymuje się 1,8 g (1'R)-(2E)-1-(4-nitrofenoksy)-3-(4'-metylo-3'-cykloheksen-1'-ylo)-2-buten, co stanowi 69% wydajności w przeliczeniu na ilość użytego bromku.

Przykład VII. Sposób postępowania jest analogiczny jak w przykładzie I z tą różnicą, że 2,0 g (0,0086 mola) (1'R)-(2E)-1-bromo-3-(4'-metylo-3'-cykloheksen-1'-ylo)-2-buten wytworzony z 1,7 g (0,01 mola) (1'R)-(2E)-3-(4'-metylo-3'-cykloheksen-1'-ylo)-2-buten-1-olu poddaje się reakcji z p-metoksyfenolanem sodu otrzymanym z 1,25 g (0,01 mola) p-metoksyfenolu i 0,24 g (0,01 mola) NaH. W wyniku reakcji otrzymuje się 1,85 g (1'R)-(2E)-1-(4-metoksyfenoksy)-3-(4'-metylo-3'-cykloheksen-1'-ylo)-2-buten, co stanowi 79% wydajności w stosunku do ilości bromku.

Przykład VIII. Z 1,7 g (0,01 mola) (1'R)-(2E)-3-(4'-metylo-3'-cykloheksen-1'-ylo)-2-buten-1-olu otrzymuje się w sposób analogiczny jak w przykładzie I 1,9 g (0,082 mola) bromku, który następnie poddaje się reakcji z 3,4-metylenodioksyfenolanem sodu wytwarzanym z 1,3 g (0,0095 mola) 3,4-metyleno-dioksyfenolu i 0,23 g (0,0095 mola) NaH. Otrzymuje się 1,8 g (1'R)-(2E)-1-(3,4-metylenodioksyfenoksy)-3-(4'-metylo-3'-cykloheksen-1'-ylo)-2-buten, co stanowi 75% wydajności w stosunku do ilości użytego bromku.

Stałe fizyczne i spektralne eterów arylowych (1'R)-(2E)-3-(4'-metylo-3'-cykloheksen-1'-ylo)-2-buten-1-olu wytworzonych w opisanych przykładach można identyfikować według danych zawar-

tych w podanej tabeli, gdzie temperatura wrzenia ¹ oznacza temperaturę łaźni przy destylacji z kolby Hickmana, a ² — temperaturę topnienia.

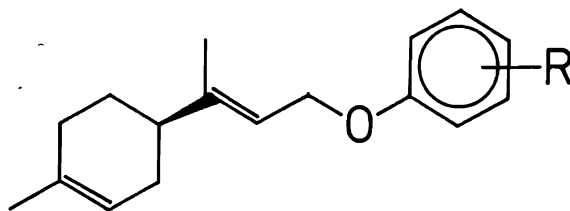
T a b e l a

Pod- staw- nik R	Analiza elementarna		Temp. wrz. °C 1,333 · 10 ² Pa	n ²⁰ _D	[α] ²⁰ _D (rozp. CH ₃ OH)	¹ H NMR (δ,ppm)	IR (cm ⁻¹)	Aktywn. juvenil. w stos. do Dysdercus cingula- tus μq osobnika
	obli- czono %	znale- ziono %						
1	2	3	4	5	6	7	8	9
-CH ₃	C-84,32 H-9,44	C-84,27 H-9,42	113/2	1,5398	+49,1° /C-6,25/ 1,95/s,3H,-CH ₂ -CH ₂ /C=CH-/ 2,02/s,3H,-CH-/CH ₂ /C=CH-/ 2,55/s,3H,-C ₆ H ₄ -CH ₂ /, 4,70/d,J=6Hz,-CH=CH ₂ O-/ 5,52-5,80/m,2H,-/CH ₂ /C=CH ₂ -, =CH-CH ₂ O-/ 6,92,7,21/m,4H,AA'BB' -C ₆ H ₄ -/-	3040(w),1660(w) 1610(s),1585(s) 1510(s),1230(s) 815(s),795(s)	80	
-CH ₂ CH ₃	C-84,39 H-9,69	C-84,45 H-9,54	177/1 ¹	1,3351	+56,0° /C-8,19/ 1,52/t,J=7Hz,3H,-CH ₂ CH ₂ /, 1,95/s,3H,-CH ₂ -CH ₂ /C=CH-/ 2,02/s,3H,-CH-/CH ₂ /C=CH-/ 2,87/q,J=7Hz,2H,-CH ₂ CH ₂ /, 4,70/d,J=8Hz,2H,=CH-CH ₂ O-/ 5,55-5,8/m,2H,-/CH ₂ /C=CH ₂ -, =CH-CH ₂ O-/ 6,95,7,25/m,4H,AA'BB', -C ₆ H ₄ -/-	3030(w),1665(w) 1610(s),1585(s) 1510(s),1230(s) 825(s),800(s)	80	
-C/CH ₂	C-84,51 H-10,13	C-84,28 H-10,21	26 ²	-	+46,3° /C-7,06/ 1,65/s,9H,-C/CH ₂ /, 1,95/s,3H,-CH ₂ -CH ₂ /C= =CH-/ 2,02/s,3H,-CH-/CH ₂ /C= =CH-/ 4,72/d,J=8Hz,2H,=CH- -CH ₂ O-/ 5,55-5,75/m,2H,-/CH ₂ /C =CH ₂ -, =CH-CH ₂ O-/ 6,97,7,47/m,4H,AA'BB', -C ₆ H ₄ -/-	3020(w),1665(w) 1610(s),1580(m) 1510(s),1235(s) 825(s)	80	
-OCH ₃	C-79,37 H-8,88	C-79,31 H-8,74	33 ²	-	+38,4° /C-7,59/ 1,98/s,3H,-CH ₂ -CH ₂ /C= =CH-/ 2,05/s,3H,-CH-/CH ₂ /C= =CH-/ 4,03/s,3H,-OCH ₂ /, 4,70/d,J=6Hz,2H,=CH- -CH ₂ O-/ 5,54-5,78/m,2H,-/CH ₂ /C= CH ₂ - =CH-CH ₂ O-/ 6,97/s,4H,-C ₆ H ₄ -/-	3040(w),1665(w) 1610(w),1550(w) 1505(w),1220(s) 820(s)	80	
-OCH ₂ O-	C-76,48 H-7,43	C-76,32 H-7,23	114/2	1,5412	+74,7° /C-7,11/ 1,95/s,3H,-CH ₂ /CH ₂ /C=CH-/ 2,02/s,3H,CH-/CH ₂ /C=CH-/ 4,70/d,J=6Hz,2H,=CH-CH ₂ O-/ 5,55-5,75/m,2H-/CH ₂ /C=CH ₂ -/ =CH-CH ₂ O-/ 6,2/s,2H,-OCH ₂ O-/ 6,5/d,J=8Hz rozszczepiony na d,J=2Hz,1H,H-6', -C ₆ H ₄ -/ 6,67/d,J=2Hz,1H,H-2', -C ₆ H ₄ -/ 6,85/d,J=8Hz,1H,H-5', -C ₆ H ₄ -/-	320(w),1660(m) 1610(w),1500(s) 1485(s),1170(s) 820(s)	40	

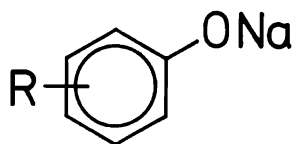
-Cl	C-73,76 H-7,55 Cl-12,81	C-73,45 H-7,72 Cl-12,23	182/2 ¹	1,5498	+46,8°	1,90/s,3H,-CH ₂ -CH ₂ /C=CH-/ /C-6,32/ 2,02/s,3H,-CH-/CH ₂ /C=CH-/ 4,72/d,J=6Hz,2H,=CH-CH ₂ O-/ 5,5,5,7/m,2H,-/CH ₂ /C=CH ₂ -/ =CH-CH ₂ O-/ 7,00,7,42/m,4H, AA'BB',-C ₆ H ₄ -/.	3020(w),1665(m) 1590(s),1580(s) 1490(s),1230(s) 820(s),795(m)	8
-Br	C-63,55 H-6,59 Br-24,87	C-63,16 H-6,54 Br-24,07	175/1 ¹	1,5576	+26,3°	1,95/s,3H,-CH ₂ -CH ₂ /C=CH-/ /C-8,68/ 2,02/s,3H,-CH-/CH ₂ /C=CH-/ 4,72/d,J=6Hz,2H,=CH-CH ₂ O-/ 5,55-5,75/m,2H,-/CH ₂ /C=CH ₂ -/ =CH-CH ₂ O-/ 6,95,7,52/m,4H,AA'BB', -C ₆ H ₄ -/.	3020(w),1665(w) 1590(s),1580(s) 1480(s),820(s) 795(m)	8
-NO ₂	C-71,05 H-7,37 N-4,87	C-70,98 H-7,40 N-4,35	36 ²	-	+46,3°	1,91/s,3H,-CH ₂ -CH ₂ /C=CH-/ /C-7,06/ 2,02/s,3H,-CH-/CH ₂ /C=CH-/ 4,85/d,J=6Hz,2H, =CH-CH ₂ O-/ 5,5-5,7/m,2H,-/CH ₂ /C=CH ₂ -/ =CH-CH ₂ O-/ 7,25,8,37/m,4H AA'BB',-C ₆ H ₄ -/.	3020(w),1660(m) 1610(s),1595(s) 1510(s),1500(s) 1340(s),1260(s) 840(s)	8

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nowych juwenoidów, eterów arylowych (1'R)-(2E)-3-(4'-metylo-3'-cykloheksen-1'-ylo)-2-buten-1-olu o ogólnym wzorze 1, na którym R oznacza podstawnik w para pozycji pierścienia aromatycznego, przy czym podstawnikiem tym jest atom chloru, atom bromu, grupa metylowa, grupa etylowa, grupa t-butyłowa, grupa metoksyłowa lub grupa nitrowa, albo R oznacza ugrupowanie metylenodioksy w pozycjach meta, para pierścienia aromatycznego, **znamienny tym**, że (1'R)-(2E)-3-(4'-metylo-3'-cykloheksen-1'-ylo)-2-buten-1-ol przeprowadza się w chlorowcopochodną, korzystnie w (1'R)-(2E)-1-bromo-3-(4'-metylo-3'-cykloheksen-1'-ylo)-2-buten, którą następnie alkiluje się fenolan sodu o ogólnym wzorze 2, na którym R oznacza podstawnik w para pozycji pierścienia aromatycznego, przy czym podstawnikiem tym jest atom chloru, atom bromu, grupa metylowa, grupa etylowa, grupa t-butyłowa, grupa metoksyłowa lub grupa nitrowa, albo R oznacza ugrupowanie metylenodioksy w pozycjach meta, para pierścienia aromatycznego.



WZÓR 1



WZÓR 2