



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

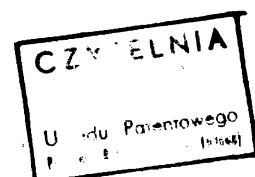
Int. Cl.³ C07C 69/74
//A01N 49/00

Zgłoszono: 84 01 11 (P. 245706)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 84 11 19

Opis patentowy opublikowano: 1987 01 31



Twórcy wynalazku: Czesław Wawrzeńczyk, Andrzej Zabża

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

Sposób wytwarzania nowych α,β -nienasyconych estrów alkilowych o aktywności juvenilnej

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych α,β -nienasyconych estrów alkilowych o ogólnym wzorze 1, przedstawionym na rysunku, na którym R oznacza grupę etylową albo izopropylową. Związki te znajdują zastosowanie do kontroli populacji owadów, a zwłaszcza szkodnika bawełny *Dysdercus cingulatus*.

Istota wynalazku polega na tym, że surowiec w postaci 5-/3- α -hydroksyizopropyl-1-cyklopentenylo/-2-pentanonu poddaje się reakcji kondensacji z dietylofosfonooctanem alkilowym o ogólnym wzorze 2 przedstawionym na rysunku gdzie R oznacza grupę etylową albo izopropylową. W wyniku opisaney reakcji otrzymuje się związki o aktywności juvenilnej w stosunku do szkodnika bawełny *Dysdercus cingulatus*, które mogą być stosowane do kontroli populacji tego gatunku owadów. Aktywność tę stwierdzono prowadząc testy biologiczne na larwach tego owada. Wyniki badań związków otrzymanych sposobem według wynalazku ilustruje tabela.

Sposób według wynalazku jest objaśniony w przykładach wytwarzania estru etylowego lub izopropylowego kwasu 3-metylo-6-/3- α -hydroksyizopropyl-1-cyklopentenylo/-2-heksenowego.

Przykład I. Do 0,3 g (0,0125 mola) NaH w 15 ml bezwodnego dimetyloformamidu (DMF) wkrapla się 2,8 g (0,0125 mola) dietylofosfonooctanu etylowego, a następnie dodaje się 2,1 g (0,01 mola) 5-/3- α -hydroksyizopropyl-1-cyklopentenylo/-2-pentanonu w 5 ml DMF i ogrzewa całość na łaźni wodnej w temperaturze 80°C przez 8 godzin. Mieszaninę poreakcyjną rozcieńcza się wodą i produkt ekstrahuje eterem etylowym. Ekstrakty przemywa się nasyconym roztworem NaCl i suszy bezwodnym $MgSO_4$. Pozostałość po odpędzeniu rozpuszczalnika poddaje się chromatografii kolumnowej stosując jako wypełnienie silikożel, a jako eluent mieszaninę rozpuszczalników eter naftowy i eter etylowy w stosunku objętościowym 19:1. Po chromatografii i destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 2,3 g estru etylowego kwasu 3-metylo-6-/3- α -hydroksyizopropyl-1-cyklopentenylo/-2-heksenowego w postaci mieszaniny izomerów 2Z (26,5% wagowych) u 2E (73,5% wagowych).

Przykład II. Postępując w analogiczny sposób jak w przykładzie I, w reakcji 2,0 g (0,0094 mola) 5-/3- α -hydroksyizopropyl-1-cyklopentenylo/-2-pentanonu z sodową pochodną fosfonia-

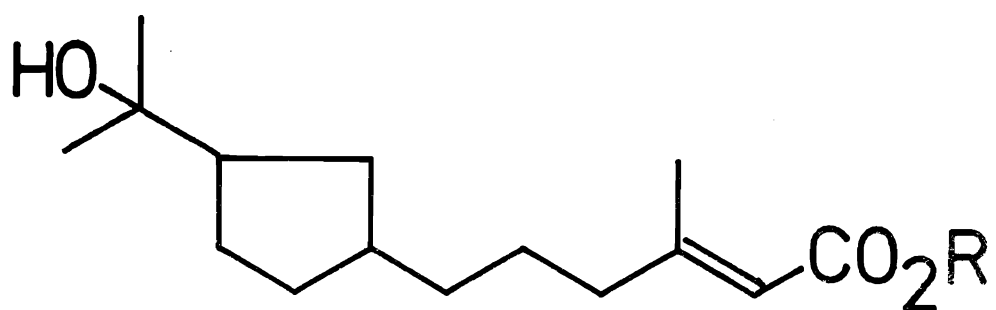
nu utworzonego z 2,9 g (0,012 mola) dietylofosfonoocetanu izopropylowego i 0,29 g (0,012 mola) NaH otrzymuje się 2,4 g estru izopropylowego kwasu 3-metylo-6-/3- α -hydroksyizopropyl-1-cyklopentenylo/-2-heksanowego, co stanowi 86% wydajności w stosunku do ilości użytego hydroksyketonu. Uzyskany ester jest mieszaniną 77% wagowych izomeru 2E i 23% wagowych izomeru 2Z. Stałe fizyczne i spektralne otrzymanych α,β -nienasyconych estrów przedstawione są w tabeli.

T a b e l a

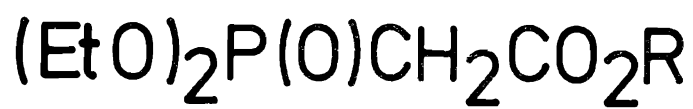
Podstawnik R	Temp wrz. °C/Pa	¹ H NMR (δ , ppm)	JR (cm ⁻¹)	Aktywność juvenilna w stosunku do <i>Dysdercus cingulatus</i> μ g/osobnika
1	2	3	4	5
-CH ₂ CH ₃	160-161/2,66 · 10 ²	1,41/s,6H,-/CH ₂ /C/OH/-/ 1,54/t,J=7Hz,3H,-OCH ₂ CH ₂ / 2,17/d,J=1,51Hz,-/CH ₂ /C=CH-, izomer 2Z/, 2,41/d,J=1,5Hz,-/CH ₂ /C=CH-, izomer 2E/, 4,37/q,J=7Hz,2H,-OCH ₂ CH ₂ / 5,85/m,1H,-/CH ₂ /C=CH-/,	3500(s,b) 1710(s) 1650(s) 1370(s) 1150(s) 1220(s) 1050(s)	0,4
-CH/CH ₂ /CH ₃	141-142/1,33 · 10 ²	1,41/s,6H,CH ₂ /C/OH/-/ 1,52/d,J=6Hz,6H,-OCH/CH ₂ /2/ 1,92/s,1H,-OH/, 2,15/d,J=1,5Hz,-/CH ₂ /C=CH-, izomer 2Z/, 2,41/d,J=1,5Hz,-/CH ₂ /C=CH-, izomer 2E/, 5,22/sep,J=6Hz,1H,-OCH/CH ₂ /2/, 5,82/m,1H,-/CH ₂ /C=CH-/,	3500(s,b) 1710(s) 1650(s) 1375(s) 1220(s) 1150(s) 1110(s)	0,8

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób wytwarzania nowych α,β -nienasyconych estrów alkilowych o ogólnym wzorze 1, przedstawionym na rysunku, na którym R oznacza grupę etylową albo izopropylową, o aktywności juvenilnej, **znamienny tym**, że 5-/3- α -hydroksyizopropyl-1-cyklopentenylo/-2-pentanon poddaje się reakcji kondensacji z dietylofosfonoocetaniem alkilowym o ogólnym wzorze 2 przedstawionym na rysunku gdzie R oznacza grupę etylową albo izopropylową.



WZÓR 1



WZÓR 2