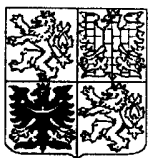


PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

288 786

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1994 - 1472**

(22) Přihlášeno: **15.06.1994**

(30) Právo přednosti:

16.06.1993 US 1993/079072

23.02.1994 US 1994/200798

(40) Zveřejněno: **18.01.1995**

(Věstník č. 1/1995)

(47) Uděleno: **04.07.2001**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **12.09.2001**
(Věstník č. 9/2001)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:

C 07 C 63/66

C 07 C 57/48

C 07 C 59/64

C 07 C 65/28

A 61 K 31/192

A 61 P 29/00

(73) Majitel patentu:

BRISTOL-MYERS SQUIBB COMPANY,
Princeton, NJ, US;

(72) Původce vynálezu:

Bronson Joanne J., Madison, CT, US;
Carroll Ivy F., Durham, NC, US;
Greene Katharine M., Eatontown, NJ, US;
Lewin Anita, Chapel Hill, NC, US;
Mansuri Muzammil M., Cheshire, CT, US;
D'Andrea Stanley V., Middletown, CT, US;

(74) Zástupce:

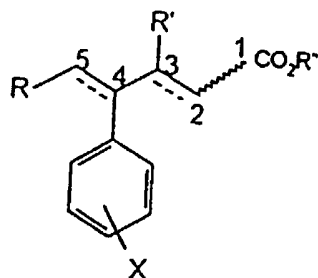
Čermák Karel JUDr. advokát, Národní 32, Praha 1,
11000;

(54) Název vynálezu:

Alicyklické sloučeniny, způsob jejich výroby a
farmaceutické přípravky s jejich obsahem

(57) Anotace:

Alicyklické inhibitory fosfolipázy A₂ obecného vzorce I, kde jednotlivé symboly mají specifický význam, způsob výroby sloučenin vzorce I a farmaceutické přípravky obsahující protizánětlivé účinné množství těchto sloučenin a farmaceuticky vhodný nosič.



(I)

Alicyklické sloučeniny, způsob jejich výroby a farmaceutické přípravky s jejich obsahemOblast techniky

5

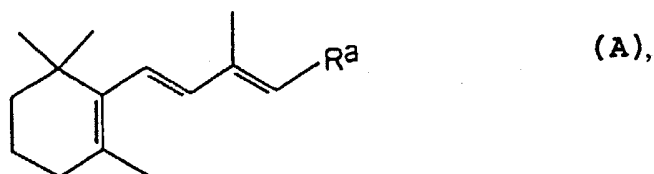
Vynález se týká nových alicyklických sloučenin, které jsou účinné jako inhibitory fosfolipázy A₂ (PLA₂), způsobu jejich výroby a farmaceutických přípravků s jejich obsahem.

10 Dosavadní stav techniky

PLA₂ je enzym, závislý na vápníku, který štěpí sn-2-acyl-vazbu fosfolipidů, za vzniku arachidonové kyseliny a lysofosfolipidu (H. Van den Bosch et al., Biochem. Biophys. Acta, 1980, 604, 191). Oba produkty této reakce mohou sloužit jako výchozí látky pro biosyntézu mediátorů zánětu. Po svém uvolnění se kyselina arachidonová rychle metabolizuje působením enzymů, jako jsou cyklooxygenáza a lipoxigenázy, za vzniku prostaglandinů a leukotrienů, což jsou dobře známé mediátory zánětu (P. Davies a D. E. MacIntyre, „Inflammation: Basic Principles and Clinical Correlates“, 2. vydání Ed., J. I. Callin, I. M. Goldstein, a R. Snyderman, Eds., Raven Press, Ltd.: New York, 1992; kapitola 7; B. K. Lam a K. F. Austen, „Inflammation: Basic Principles and Clinical Correlates“, 2. vydání Ed., J. I. Gallin, I. M. Goldstein a R. Snyderman, Eds., Raven Press, Ltd.: New York, 1992; kapitola 8). Lysofosfolipidy mohou být využity určitými typy buněk pro produkci faktoru aktivujícího krevní destičky (PAF), což je další silný mediátor zánětu (G. A. Zimmerman, S. M. Prescott a T. M. McIntyre, „Inflammation: Basic Principles and Clinical Correlates“, 2. vydání Ed., J. I. Gallin, I. M. Goldstein a R. Snyderman, Eds., Raven Press, Ltd.: New York, 1992; kapitola 9). Úloha PLA₂ při zánětlivých chorobách již byla popsána (P. Vadas a W. Pruzanski, Laboratory Investigation, 1986, 55, 391 – 404; W. Pruzanski, E. Bogoch, M. Wloch, a P. Vadas, Journal of Rheumatology, 1991, 18, 117 – 119; W. Pruzanski, K. Scott, G. Smith, I. Rajkovic, E. Stefanski a P. Vadas, Inflammation, 1992, 16, 451 – 457; W. Pruzanski, D. W. Wilmore, A. Suffredini, G. D. Martich, A. G. D. Hoffman, J. L. Browning, E. Stefanski, B. Sternby a P. Vadas, Inflammation, 1992, 16, 561 – 570; J. M. Gronroos a T. J. Nevalainen, Digestion, 1992, 52, 232 – 236). Jelikož je PLA₂ kritickým enzymem na dráze vedoucí k uvolňování prostaglandinů, leukotrienů a PAF, představuje inhibice tohoto enzymu racionální přístup k prevenci a odstraňování zánětů nebo k léčbě zánětlivých stavů.

35

Sloučeniny s podobnou účinností byly popsány v US patentu č. 5 141 959. Tato citace je zde uváděna náhradou za přenesení celého obsahu citovaného spisu do popisu tohoto vynálezu. V US patentu č. 5 141 959 jsou zveřejněny sloučeniny obecného vzorce A

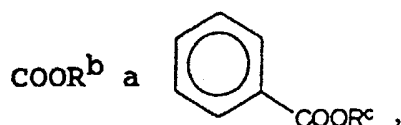


40

kde

45

R^a představuje skupinu obecného vzorce CH=CH-C(CH₃)=CHX, kde každý ze substituentů X a Y, které jsou od sebe odlišné, je zvolen ze souboru zahrnujícího skupinu vzorce

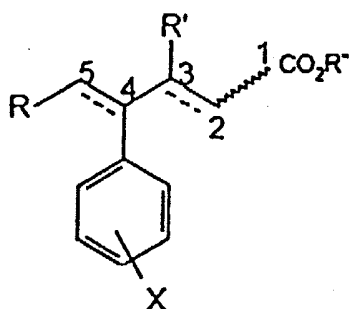


kde R^b a R^c nezávisle představuje vždy atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku.

5

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu jsou alicyklické sloučeniny obecného vzorce I



(I),

10

kde vazba mezi atomy uhlíku C_2 a C_3 a/nebo mezi atomy uhlíku C_4 a C_5 je nenasycená; a

- X představuje karboxyskupinu, atom vodíku, atom fluoru, chloru, bromu nebo jodu, skupinu vzorce $COOR''$, $CONH_2$, COR''' , CHO , CH_2OH , CH_2OR''' , hydroxyskupinu, skupinu vzorce OR''' , trifluormethylskupinu, alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, halogenalkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, nitroskupinu, nebo skupinu vzorce $P(O)(OH)_2$, SO_2H nebo SO_3H ;
- R představuje alkylskupinu s 6 až 30 atomy uhlíku, arylskupinu s 6 až 30 atomy uhlíku, arylalkylskupinu se 7 až 30 atomy uhlíku, alkenylskupinu se 6 až 30 atomy uhlíku nebo arylalkenylskupinu s 8 až 30 atomy uhlíku, přičemž každá z těchto skupin je popřípadě substituována 1 až 6 substituenty nezávisle zvolenými ze souboru sestávajícího z hydroxyskupiny, alkoxykupiny s 1 až 12 atomy uhlíku, alkenyloxykupiny s 2 až 12 atomy uhlíku, cykloalkylskupiny se 3 až 12 atomy uhlíku, halogenfenylalkoxykupiny se 1 až 12 atomy uhlíku v alkoxylové části, hydroxyalkylskupiny s 1 až 12 atomy uhlíku a adamantylskupiny;
- R' představuje atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku;
- R'' představuje atom vodíku, alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo skupinu vzorce $C(R^3)_2OC(O)R^4$, $CH_2CH_2NR^5R^6$, $CH_2CH_2CH_2NR^5R^6$, $CH_2C(O)N(R^6)_2$ nebo jinou skupinu poskytující fyziologicky hydrolyzovatelný ester;
- R''' představuje alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku;
- R^3 představuje atom vodíku, methylskupinu, ethylskupinu nebo n-propylskupinu, přičemž jednotlivé skupiny R^3 jsou stejné nebo rozdílné;
- R^4 představuje arylskupinu se 6 až 12 atomy uhlíku, lineární, rozvětvenou nebo cyklickou alkylskupinu s až 7 atomy uhlíku nebo lineární, rozvětvenou nebo cyklickou alkoxykupinu s až 7 atomy uhlíku;
- R^5 představuje zbytek R^6 , nebo pokud je spojen se zbytkem R^6 , oba dohromady představují cykloalkylskupinu se 3 až 6 atomy uhlíku nebo skupinu vzorce $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$; a

45

R⁶ představuje alkylskupinu s 1 až 3 atomy uhlíku.

Předmětem vynálezu je také dále popsán způsob výroby sloučenin vzorce I a farmaceutické přípravky obsahující protizánětlivé účinné množství těchto sloučenin a farmaceuticky vhodný nosič.

Tyto sloučeniny, jejich geometrické izomery a jejich farmaceuticky vhodné soli vykazují inhibiční účinnost proti PLA₂ a významné protizánětlivé účinky.

Nové sloučeniny, jejich izomery a deriváty podle vynálezu je možno kombinovat s farmaceuticky vhodnými nosiči a jinými excipienty, za vzniku přípravků, které lze podávat pacientům, s výhodou topickou nebo orální cestou.

Pokud není uvedeno jinak, rozumějí se pod všemi procentickými údaji údaje hmotnostní, které jsou vztaženy na celkovou hmotnost přípravku či směsi.

Následuje podrobnější popis vynálezu.

Ve sloučeninách obecného vzorce I symbol X přednostně představuje atom vodíku, karboxyskupinu, atom fluoru, trifluormethylskupinu, skupinu vzorce COOR' nebo karbamoylskupinu (CONH₂).

V přednostním provedení obsahuje fenylový kruh, vázaný k atomu uhlíku C₄, substituent X v poloze meta. Symbol R může představovat některou ze skupin výše uvedených typů, která je substituována nebo nesubstituována. Pokud je skupina představovaná symbolem R substituována, přicházejí jako substituenty v úvahu hydroxyskupina, alkoxyskupina s 1 až 12 atomy uhlíku, alkenyloxyskupina s 1 až 12 atomy uhlíku, cykloalkylskupina s 1 až 12 atomy uhlíku, halogen-fenylalkoxy skupina s 1 až 12 atomy uhlíku, hydroxyalkylskupina s 1 až 12 atomy uhlíku nebo adamantylskupina. Skupina R může obsahovat 1 až 6 substituentů, přičemž pod pojmem „substituenty“ se v tomto případě rozumí jiné skupiny než vodík. Přednostní skupiny R jsou uvedeny v tabulkách 1 a 2.

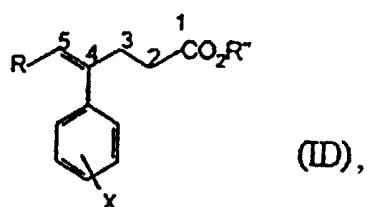
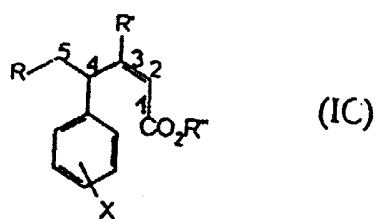
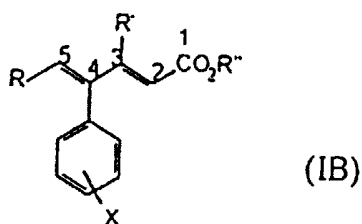
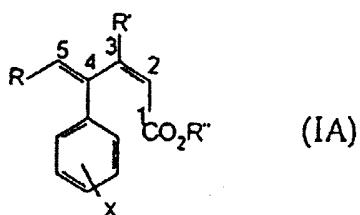
R' může představovat atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, ale přednostně se jedná o atom vodíku nebo methylskupinu.

R'' přednostně představuje atom vodíku.

Pod pojmem „halogen“ se v tomto popisu rozumí brom, chlor, fluor nebo jod.

Skupiny R³, R⁵ a R⁶, pokud se jedná o skupiny nezávislé (tj. skupiny, které spolu nejsou vzájemně spojeny), mohou být stejné nebo různé.

Sloučeniny podle vynálezu lze přednostně popsat některým z obecných vzorců IA, IB, IC nebo ID



5

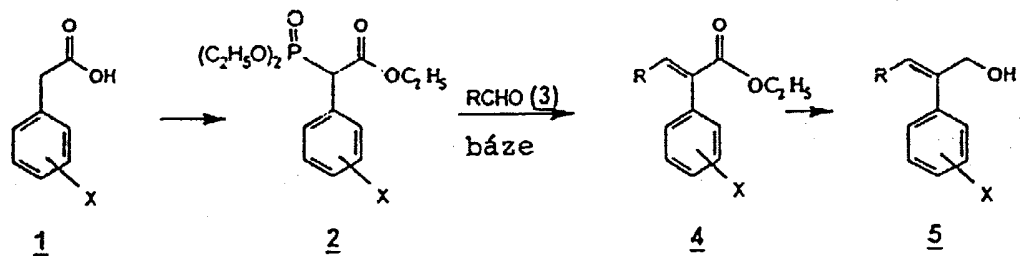
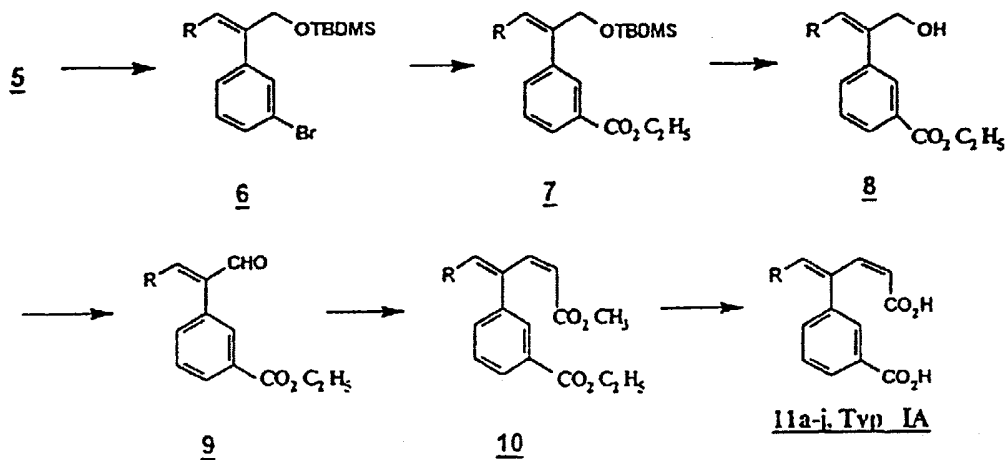
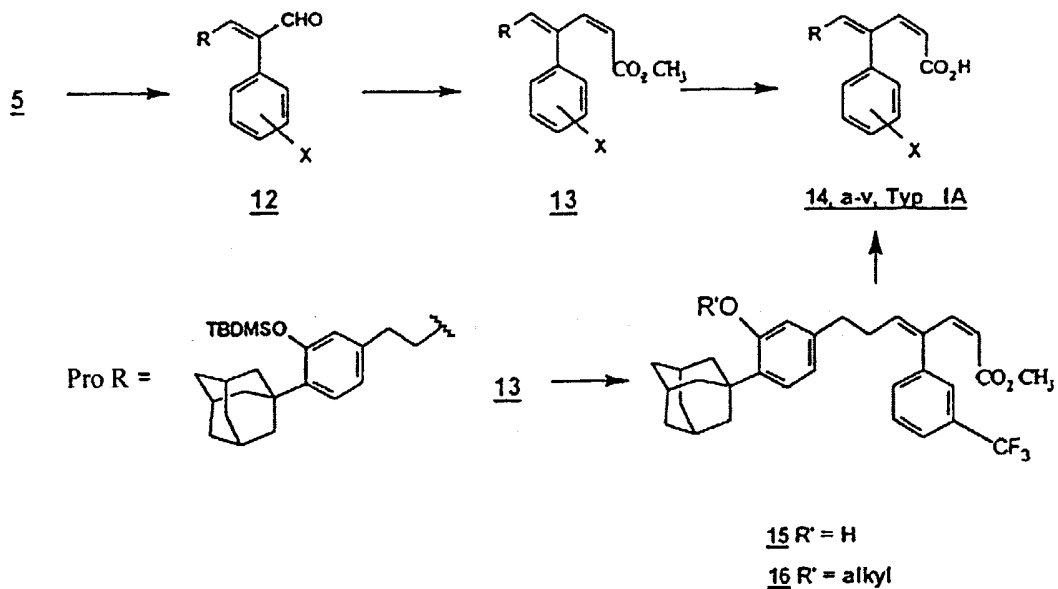
kde jednotlivé substituenty mají výše uvedený význam.

10

Pokud R' představuje atom vodíku, odpovídají sloučeniny strukturních typů 11 a 14 obecnému vzorci IA a strukturních typů 18 a 20 obecnému vzorci IB. Pokud R' představuje methylskupinu, sloučeniny strukturního typu 11k odpovídají obecnému vzorci IA.

Sloučeniny podle tohoto vynálezu se obvykle připravují za použití jednoho nebo více stupňů, které jsou znázorněny dále.

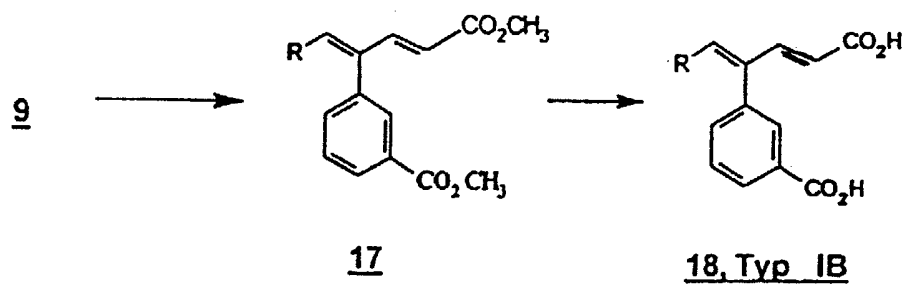
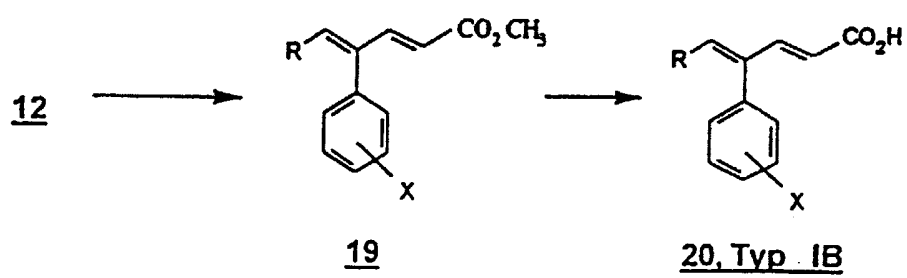
Schéma 1: Syntéza analogů typu IA

X = CO₂H z X = Br:X = jiný význam než CO₂H:

OTBDMS = TBDMSO = terc.butyldimethylsiloxyskupina

Schéma 2: Syntéza analogů typu IB

5

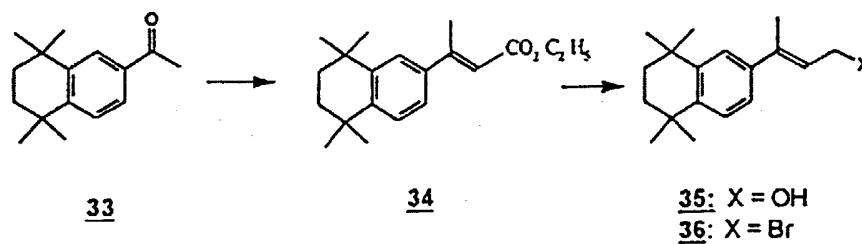
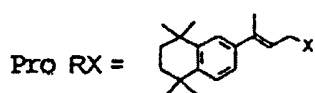
 $X = \text{CO}_2\text{H}$: $X = \text{jiný význam než } \text{CO}_2\text{H}$:

21 22 23 24

25 26 27

28 29 30

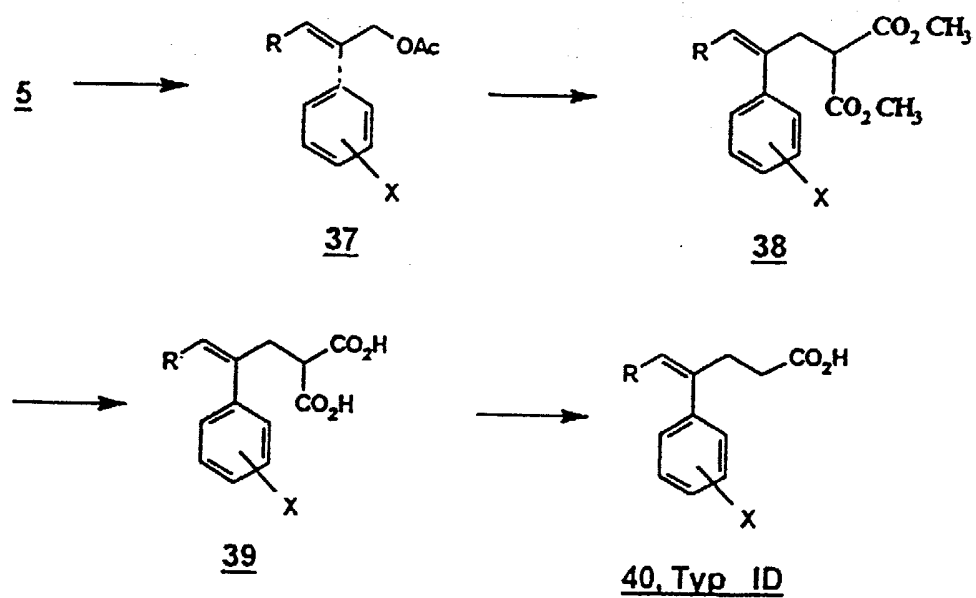
31 32, Typ. IC



OTBDPS = terc.butyldifenylsiloxyskupina

Schéma 4: Syntéza analogů typu ID

5

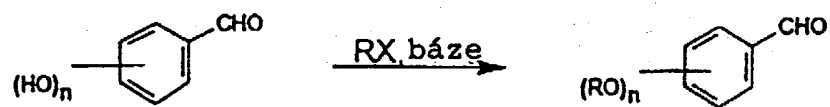


Ac = acetyl

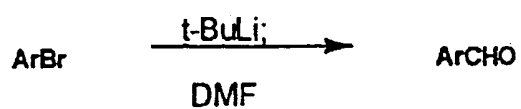
Schéma 5: Syntéza aldehydů (3)

5

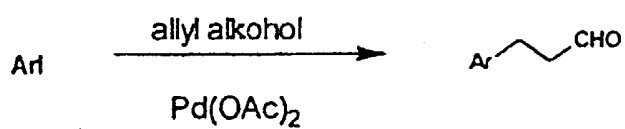
A.



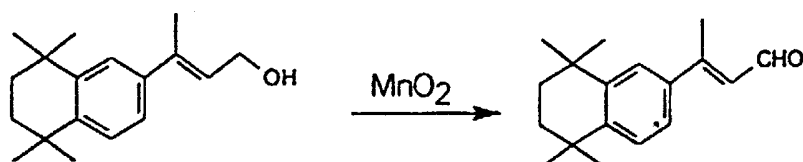
B.



C.

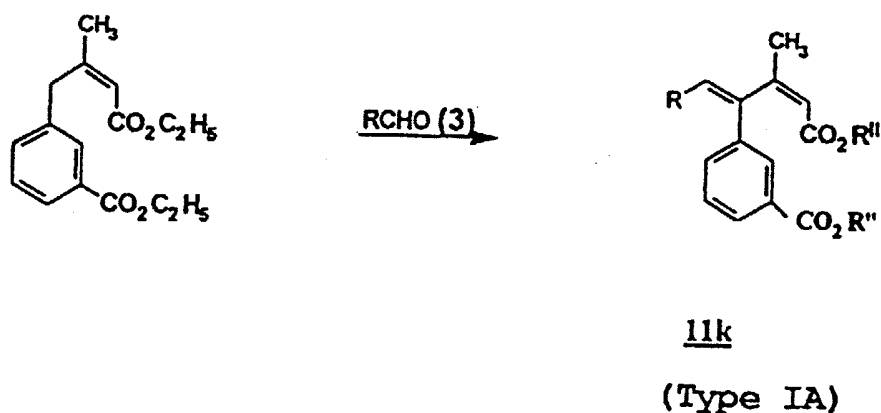


D.

 $n = 1, 2$

AR = substituovaná fenyl-, naftyl- nebo anthrylskupina.

Schéma 6: Syntéza sloučeniny 11k

Zkouška inhibice PLA₂

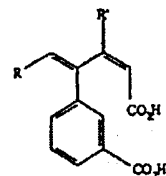
- Používá se podobné metody, jakou popsali Franson et al., [Jesse, R. L. a Franson R. C., Biochim, Biophys, Acta 575: 467 – 470 (1979); Franson, R. C., Patriarca, P., a Elsbach, P., J. Lipid Res. 15: 380 – 388 (1974)]. Enzym se izoluje z humánních krevních destiček. Použitý substrát se skládá z membrán *Escherichia coli*, značených ¹⁴C–oleátem. Membrány se připraví pěstováním buněk *E. coli* za přítomnosti kyseliny ¹⁴C–olejové a potom zpracováním buněk v autoklávu.
- Různé koncentrace zkoušených sloučenin se preinkubují s PLA₂ (3,6 µg/ml v pufru obsahujícím 25mM HEPES (pH 7)), za přítomnosti 150mM chloridu sodného, 5,0mM chloridu vápenatého a 10% dimethylsulfoxidu (objemová procenta, rozpouštědlo pro zkoušenou sloučeninu) při 37 °C po dobu 7 minut. Potom se přidá substrát membrán *E. coli* (0,1mM fosfolipidu, 0,005 µCi ¹⁴C) a reakční směs se inkubuje 30 minut při 37 °C. Reakce se ukončí přidáním 1,9 ml tetrahydrofuranu (THF) a všechny roztoky se nanese na extrakční sloupec s pevnou fází (aminopropyllová pryskyřice Analytichem). Sloupec se promyje dalším 1 ml THF. Produkt, tj. volná mastná kyselina, vzniklá při reakci, se potom eluuje ze sloupce 1 ml 2% kyseliny octové v THF a zachytí se ve scintilační kyvetě. Množství volné mastné kyseliny se stanoví v kapalinovém scintilačním počítací. Rozsah inhibice vyvolané zkoušenou sloučeninou se vypočítá na základě porovnání počtu rozpadů naměřených za přítomnosti sloučeniny s počtem rozpadů naměřených za nepřítomnosti zkoušené sloučeniny (za použití samotného rozpouštědla). Počet rozpadů, který odpovídá pozadí, se stanoví provedením inkubace za nepřítomnosti enzymu.

Rozsah inhibice v procentech se stanoví z následujícího rovnice:

$$\% \text{ inhibice} = \left[1 - \frac{(\text{CPM se zkouš. slouč.}) - (\text{pozadí})}{(\text{CPM bez zkouš. slouč.}) - (\text{pozadí})} \right] \times 100$$

Biologická účinnost sloučenin typu IA až ID je charakterizována v tabulkách 1 až 6. Tyto sloučeniny jsou účinnými inhibitory PLA₂.

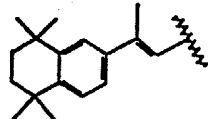
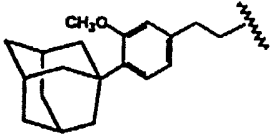
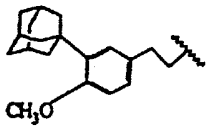
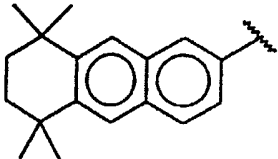
Tabulka 1 : Biologická data sloučenin vzorce 11 (typu Ia)



R	Vzorec číslo	% inhibice PLA ₂ při 100 μm
	<u>11a</u>	6%
	<u>11b</u>	44%
	<u>11c</u>	97%
	<u>11d</u>	100%
	<u>11e</u>	100%
	<u>11f</u>	15%
	<u>11g</u>	58%

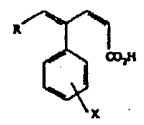
Tabulka 1 (pokr.): Biologická data sloučenin vzorce 11 (typu Ia)

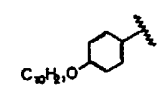
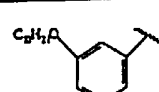
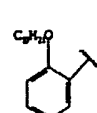
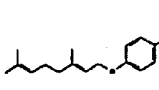
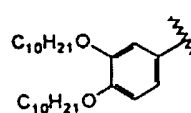
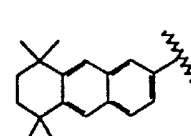
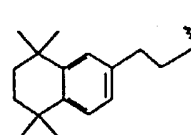
5

R	Vzorec číslo	% inhibice PLA ₂ při 100 μm
	<u>11h</u>	97%
	<u>11i</u>	100%
	<u>11j</u>	98%
	<u>11k</u>	98%

R' = H, s výjimkou 11k, kde R' = CH₃

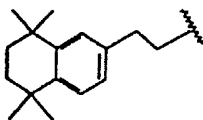
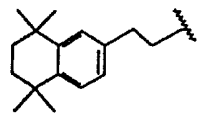
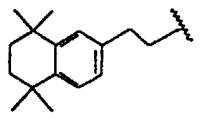
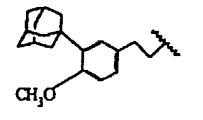
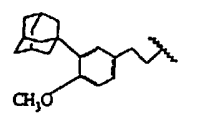
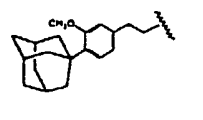
Tabulka 2: Biologická data sloučenin vzorce 14 (typu Ia)



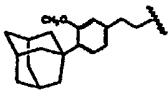
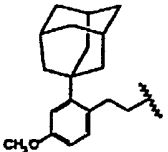
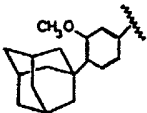
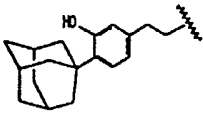
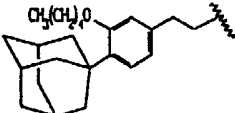
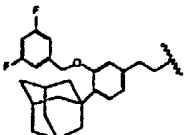
R	X	Vzorec číslo	% inhibice PLA ₂ při 100 μm
	m-CF ₃	<u>14a</u>	100%
	m-CF ₃	<u>14b</u>	100%
	m-CF ₃	<u>14c</u>	92%
	m-CF ₃	<u>14d</u>	98%
	m-CF ₃	<u>14e</u>	99%
	m-CF ₃	<u>14f</u>	71%
	m-CF ₃	<u>14g</u>	96%

Tabulka 2: (pokračování):

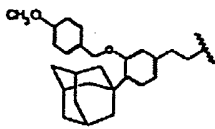
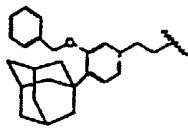
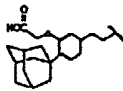
5

R	X	Vzorec číslo	t inhibice PLA ₂ při 100 μm
	p-F	<u>14h</u>	96%
	m-F	<u>14i</u>	96%
	H	<u>14j</u>	92%
	m-CF ₃	<u>14k</u>	99%
	H	<u>14l</u>	99%
	m-CF ₃	<u>14m</u>	99%

Tabulka 2: (pokračování):

R	X	Vzorec číslo	† inhibice PLA ₂ při 100 μM
	H	<u>14n</u>	100%
	m-CF ₃	<u>14o</u>	99%
	m-CF ₃	<u>14p</u>	93%
	m-CF ₃	<u>14q</u>	100%
	m-CF ₃	<u>14r</u>	95%
	m-CF ₃	<u>14s</u>	100%

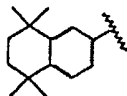
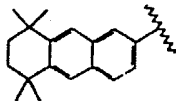
Tabulka 2: (pokračování):

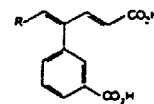
R	X	Vzorec číslo	% inhibice PLA ₂ při 100 μm
	m-CF ₃	<u>14t</u>	100%
	m-CF ₃	<u>14u</u>	100%
	m-CF ₃	<u>14v</u>	100%

5

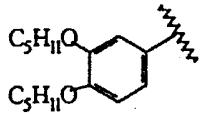
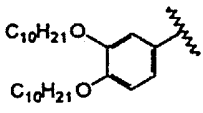
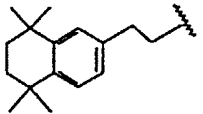
Tabulka 3:a Biologická data sloučenin vzorce 18 (typu Ib):

10

R	Vzorec číslo	% inhibice PLA ₂ při 100 μm
	<u>18a</u>	27%
	<u>18b</u>	100%



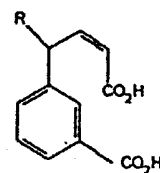
Tabulka 3: (pokračování):

R	Vzorec číslo	% inhibice PLA ₂ při 100 μM
	<u>18c</u>	70%
	<u>18d</u>	91%
	<u>18e</u>	55%

Tabulka 4: Biologická data sloučenin vzorce 20 (typu Ib):

R	X	Vzorec číslo	% inhibice PLA ₂ při 100 μ M
	m-CF ₃	<u>20a</u>	52%
	p-F	<u>20b</u>	73%
	m-F	<u>20c</u>	67%
	H	<u>20d</u>	62%
	m-CF ₃	<u>20e</u>	81%
	m-CF ₃	<u>20f</u>	90%

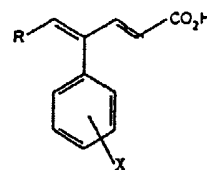
Tabulka 5: Biologická data sloučenin vzorce 32 (typu Ic):



R	Vzorec číslo	† inhibice PLA ₂ při 100 μm
	<u>32a</u>	1%
	<u>32b</u>	56%
	<u>32c</u>	67%

5

Tabulka 6: Biologická data sloučenin vzorce 40 (typu Id):



R	X	Vzorec číslo	† inhibice PLA ₂ při 100
	m-CF ₃	<u>40</u>	79%

10

Přípravky podle vynálezu mohou obsahovat jednu nebo více samotných sloučenin. Mohou také obsahovat jejich izomery a/nebo farmaceuticky vhodné deriváty nebo analogy, jako jsou hydráty, soli, například sukcináty, acetáty, hydrochloridy, soli alkalických kovů, amoniové soli, kvaterní alkylamoniové soli apod. Jako příklady solí alkalických kovů je možno uvést draselné a sodné soli. Amoniové a kvaterní alkylamoniové soli zahrnují soli odvozené od triethanolaminu, N-methylglukaminu, tris(hydroxymethyl)aminomethanu a L-lysinu.

Koncentrace účinné přísady (nebo účinných přísad) nebo sloučeniny (nebo sloučenin) podle vynálezu v takových přípravcích obvykle leží v rozmezí od asi 0,005 do asi 10,0 % hmotnostního, přičemž přednostní množství leží v rozmezí od asi 0,01 od asi 5 % hmotnostních.

Může se používat přísad, jako jsou nosiče, barviva, parfémy, vehikula, stabilizátory, činidla upravující tokové vlastnosti a jiné farmaceuticky vhodné excipienty. Kromě toho se může přidávat jedna nebo více jiných účinných přísad.

Koncentrace přísad, tj. jiných složek než je sloučenina (nebo sloučeniny) podle tohoto vynálezu leží obvykle v rozmezí od asi 90 do asi 99,995 % hmotnostního.

Sloučeniny podle tohoto vynálezu, jejich izomery a farmaceuticky vhodné deriváty nebo analogy se mohou podávat všem pacientům, kteří vyžadují léčbu zánětlivých stavů, jako je například psoriasis, arthritida apod. Přednostními pacienty jsou sice lidé, ale léčba může být prováděna i u myší nebo jiných savců.

Přípravky podle vynálezu mohou být přizpůsobeny pro podávání nasální, intravenózní, intramuskulární, ophthalmickou, bukalní, orální nebo topickou cestou. Přednostní cesta podávání je transdermální, tj. topická, nebo orální.

Jako vhodné dávkovací formy pro podávání je možno uvést pilule, tablety, kapsle, kapalně přípravky (které lze podávat injekčně, požitím nebo aplikací na povrch kůže nebo jiných částí těla), krémy, gely, lotiony, masti, apod.

Vynález je blíže objasněn v následujících příkladech provedení, které jsou zaměřeny na přípravu sloučenin obecného vzorce I. Tyto příklady mají výhradně ilustrativní charakter a rozsah vynálezu v žádném ohledu neomezuje.

Všechny teploty uváděné v příkladech jsou udávány ve stupních Celsia. Teploty tání byly stanoveny v elektricky vyhřívaném zařízení a nejsou korigovány. Protonová a ^{13}C spektra nukleární magnetické rezonance (^1H a ^{13}C NMR) byla zaznamenávána na spektrometru Bruker A-300 nebo Varian Gemini 300. Všechna spektra byla měřena v CDCl_3 , $\text{DMSO}-d_6$, CD_3OD nebo D_2O , pokud není uvedeno jinak. Chemický posun je uváděn v jednotkách δ , vzhledem k tetramethylsilanu (TMS) a interprotonové interakční konstanty jsou uváděny v Hertz (Hz). Pod označením „s“ se rozumí singlet; „d“ znamená dublet; „t“ znamená triplet; „q“ znamená kvartet; „m“ znamená multiplot; „br“ znamená široký pík; „dd“ znamená dublet dubletů a „dt“ znamená dublet tripletů. Infračervená spektra (IR) byla měřena na spektrometru Perkin-Elmer 1800 FT-IR od 4000 do 400 cm^{-1} , kalibrace byla prováděna na základě absorpce polystyrenového filmu (1601 cm^{-1}). Naměřené hodnoty jsou uváděny v cm^{-1} . Hmotnostní spektra (MS) byla měřena na zařízení Kratos MS-50 nebo Finnegan 4500 za použití přímé chemické ionizace (DCI, isobuten) nebo pomocí bombardování rychlými atomy (FAB). Ultrafialová spektra (UV) byla měřena na spektrofotometru se systémem diod Hewlett Packard 8452 v rozpouštědle, které je u měření uvedeno.

Analytická chromatografie na tenké vrstvě (TLC) byla prováděna na skleněných deskách potažených silikagelem (60F-254), přičemž vizualizace skvrn byla prováděna pomocí UV světla, jodovými parami a/nebo obarvením, kterého se dosahuje zahřátím s methanickým roztokem

fosfomolybdenové kyseliny. Sloupcová chromatografie, která je zde také označována jako mžiková chromatografie (flash), byla prováděna ve skleněné koloně za použití jemně rozděleného silikagelu a za tlaku o něco vyššího než je tlak atmosférický, přičemž použita rozpouštědla jsou uvedena u každého měření. Analytická chromatografie na tenké vrstvě s reversní fází byla prováděna za použití předem potažených desek s reversní fází. Vizualizace byla prováděna pomocí UV světla nebo jodových par. Sloupcová chromatografie za použití reversní fáze byla prováděna ve skleněné koloně s náplní Baker Octadecyl (C_{18}), o zrnění 40 μm .

Všechna rozpouštědla byla odpařována za sníženého tlaku. „Celit“ je chráněná obchodní známka firmy Johns-Manville Products Corporation pro infusoriovou hlinku.

Příklady provedení vynálezu

15

Příklad 1

Obecný postup pro syntézu sloučenin 2

Způsob přípravy fosfonátů 2 je založen na citaci Berry, J. P., Isbell, A. F., Hunt, G. E. J. Org. Chem. 1972, 37, 4396. Konečný produkt se přečistí sloupcovou chromatografií na silikagelu (při poměru silikagelu k surové sloučenině 10:1, za použití eluce 40% ethylacetátem v hexanu) nebo destilací za tlaku 1,33 Pa.

Ethyl-2-(3-bromfenyl)diethylfosfonoacetát: měřítko = 68,0 mmol, čištění chromatografií, výtěžek = 79 %; měřítko = 120 mmol, čištění destilací (t. v. 134–140 °C, 13,3 Pa), výtěžek = 75 %;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,67 (d, $J = 2$ Hz, 1 H, ArH), 7,44–7,48 (m, 2 H, ArH), 7,22 (t, $J = 8$ Hz, 1 H, ArH), 4,00–4,31 (m, 7 H, CO_2CH_2 , 2 x POCH_2 a CH), 1,21–1,36 (m, 9 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ a 2 x POCH_2CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 166,50 (d, $J_{\text{c,p}}^2 = 4$ Hz, C=O), 133,23, 132,55 (d, $J_{\text{c,p}}^3 = 7$ Hz, ArC), 131,10 (d, $J_{\text{c,p}}^4 = 3$ Hz, ArC), 129,96, 128,33 (d, $J_{\text{c,p}}^3 = 6$ Hz, ArC), 122,36, 63,56 (d, $J_{\text{c,p}}^2 = 7$ Hz, POC), 63,29 (d, $J_{\text{c,p}}^2 = 5$ Hz, POC), 62,06 (CO_2CH_2), 51,76 (d, $J_{\text{c,p}}^1 = 135$ Hz, $\text{CHP}(\text{O})$), 16,27 (d, $J_{\text{c,p}}^3 = 5$ Hz, POCH_2CH_3) a 14,04 ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); IR (film) 2985, 2935, 2910, 1735 (C=O), 1595, 1570, 1475, 1370, 1320, 1300, 1260, 1210, 1150, 1095, 1050, 1025 a 690 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 379 (MH^+).

Ethyl-2-(3-trifluormethylfenyl)diethylfosfonoacetát: měřítko = 34,3 mmol, čištění chromatografií, výtěžek = 55 %; měřítko = 98,0 mmol, čištění destilací (t. v. 134–140 °C, 13,3 Pa), výtěžek = 69 %;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,71–7,75 (m, 2 H, ArH), 7,55 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, ArH), 7,45 (t, $J = 8$ Hz, 1 H, ArH), 3,97–4,42 (m, 7 H, CO_2CH_2 , 2 x POCH_2 a CH), 1,03–1,33 (m, 9 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ a 2 x POCH_2CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 167,07 (d, $J_{\text{c,p}}^2 = 4$ Hz, C=O), 133,08 (d, $J_{\text{c,p}}^3 = 6$ Hz, ArC), 132,17 (d, $J_{\text{c,p}}^2 = 8$ Hz), 128,94, 126,52 (překrývající se s a d $J_{\text{c,p}}^3 = 6$ Hz, 2 x ArC), 124,76 (d, $J_{\text{c,f}}^3 = 3$ Hz, ArC), 123,91 (d, $J_{\text{c,f}}^1 = 272$ Hz, CF_3), 63,54 (d, $J_{\text{c,p}}^2 = 7$ Hz, POC), 63,27 (d, $J_{\text{c,p}}^2 = 7$ Hz, POC), 62,10 (CO_2CH_2), 51,98 (d, $J_{\text{c,p}}^1 = 135$ Hz, $\text{CHP}(\text{O})$), 16,23 (d, $J_{\text{c,p}}^3 = 5$ Hz, POCH_2CH_3), 16,16 (d, $J_{\text{c,p}}^3 = 5$ Hz, POCH_2CH_3) a 13,99 ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); IR (film) 2985, 2935, 2910, 1740 (C=O), 1450, 1395, 1370, 1330, 1260, 1210, 1165, 1125, 1100, 1080, 1030, 970, 925, 805 a 700 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 369 (MH^+).

Ethyl-2-(3-fluorfenyl)diethylfosfonoacetát: měřítko = 31,4 mmol, čištění chromatografií, výtěžek = 69 %;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,21–7,32 (m, 3 H, ArH), 6,95–7,01 (m, 1 H, ArH), 3,93–4,29 (m, 7 H, CO_2CH_2 , 2 x POCH_2 a CH), 0,98–1,33 (m, 9 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ a 2 x POCH_2CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 167,50 (d, $J_{\text{c,p}}^2 = 4$ Hz, C=O), 162,58 (d, $J_{\text{c,f}}^1 = 245$ Hz, ArC), 133,20 (dd,

$J_{c,p}^3 = 8 \text{ Hz}$, $J_{c,f}^3 = 8 \text{ Hz}$, ArC), 129,83 (d, $J_{c,f}^3 = 8 \text{ Hz}$), 125,42 (d, $J_{c,p}^3 = 4 \text{ Hz}$, ArC), 116,69 (dd, $J_{c,f}^2 = 23 \text{ Hz}$, $J_{c,p}^3 = 6 \text{ Hz}$, ArC), 114,94 (d, $J_{c,f}^2 = 21 \text{ Hz}$, ArC), 63,50 (d, $J_{c,p}^2 = 7 \text{ Hz}$, POC), 63,20 (d, $J_{c,p}^2 = 7 \text{ Hz}$, POC), 61,99 (CO_2CH_2), 51,91 (d, $J_{c,p}^1 = 135 \text{ Hz}$, CHP(O)), 16,30 (d, $J_{c,p}^3 = 5 \text{ Hz}$, POCH_2CH_3), 16,23 (d, $J_{c,p}^3 = 5 \text{ Hz}$, POCH_2CH_3) a 14,02 ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); IR (film) 2985, 2935, 2910, 1735 (C=O), 1615, 1590, 1490, 1450, 1370, 1320, 1255, 1155, 1100, 1050, 1030, 970, 690 a 620 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 319 (MH^+).

Ethyl-2-(4-fluorfenyl)diethylfosfonoacetát: měřítko = 32,0 mmol, čištění chromatografií, výtěžek = 85 %;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,45–7,50 (m, 2 H, ArH), 7,01 (zdánlivý t, $J_{h,f} = 8,5 \text{ Hz}$, $J_{h,h} = 8,5 \text{ Hz}$, 2 H, ArH), 3,88–4,25 (m, 7 H, CO_2CH_2 , 2 x POCH_2 a CH), 0,99–1,45 (m, 9 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ a 2 x POCH_2CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 167,50 (d, $J_{c,p}^2 = 4 \text{ Hz}$, C=O), 162,55 (d, $J_{c,f}^1 = 245 \text{ Hz}$, ArC), 131,31 (dd, $J_{c,p}^3 = 8 \text{ Hz}$, $J_{c,f}^3 = 8 \text{ Hz}$, Ar), 126,74 (d, $J_{c,p}^2 = 6 \text{ Hz}$), 115,43 (d, $J_{c,f}^2 = 20 \text{ Hz}$, ArC), 63,40 (d, $J_{c,p}^2 = 7 \text{ Hz}$, POC), 63,12 (d, $J_{c,p}^2 = 7 \text{ Hz}$, POC), 61,91 (CO_2CH_2), 51,36 (d, $J_{c,p}^1 = 135 \text{ Hz}$, CHP(O)), 16,30 (d, $J_{c,p}^3 = 5 \text{ Hz}$, POCH_2CH_3), 16,23 (d, $J_{c,p}^3 = 5 \text{ Hz}$, POCH_2CH_3) a 14,02 ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); IR (film) 2985, 2935, 2910, 1735 (C=O), 16,05, 1510, 1475, 1445, 1390, 1370, 1325, 1300, 1260, 1225, 1150, 1100, 1050, 1030, 970, 900, 850, 815, 795 a 740 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 319 (MH^+).

Ethyl-2-(fenyl)diethylfosfonoacetát: měřítko = 46,5 mmol, čištění chromatografií, výtěžek = 85 %;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,47–7,51 (m, 2 H, ArH), 7,25–7,35 (m, 3 H, ArH), 3,88–4,25 (m, 7 H, CO_2CH_2 , 2 x POCH_2 a CH), 1,14–1,26 (m, 9 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ a 2 x POCH_2CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 167,63 (d, $J_{c,p}^2 = 4 \text{ Hz}$, C=O), 130,95 (d, $J_{c,p}^2 = 8 \text{ Hz}$, ArC), 129,61 (d, $J_{c,p}^3 = 6 \text{ Hz}$), 128,48, 127,91 (d, $J_{c,p}^4 = 3 \text{ Hz}$, ArC), 63,38 (d, $J_{c,p}^2 = 7 \text{ Hz}$, POC), 63,05 (d, $J_{c,p}^2 = 7 \text{ Hz}$, POC), 61,79 (CO_2CH_2), 52,26 (d, $J_{c,p}^1 = 135 \text{ Hz}$, CHP(O)), 16,29 (d, $J_{c,p}^3 = 5 \text{ Hz}$, POCH_2CH_3), 16,23 (d, $J_{c,p}^3 = 5 \text{ Hz}$, POCH_2CH_3) a 14,03 ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); IR (film) 2985, 2935, 2910, 1735 (C=O), 1500, 1455, 1390, 1370, 1300, 1260, 1210, 1150, 1095, 1025, 970, 805, 730 a 700 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 301 (MH^+).

Příklad 2

Příprava aldehydů 3

Postup A: Příprava arylaldehydů transmetalací arylhalogenidů

Roztok arylhalogenidu (jeden ekvivalent) v bezvodém tetrahydrofuranu (0,15 až 0,20M roztok) se ochladí na -78°C pod atmosférou argonu a přidá se k němu roztok terc.butyllithia (asi 1,6M roztok v pentanu, 2,0 až 2,1 ekvivalentu). Reakční směs se 0,5 až 1 hodinu míchá při -78°C a potom se k ní přidá bezvodý N,N-dimethylformamid (2,0 až 3,0 ekvivalentu). Reakční směs se nechá ohřát na teplotu místnosti a potom se nalije do dělicí nálevky obsahující diethylether a nasycený roztok chloridu amonného. Vrstvy se promíchají a oddělí a organická vrstva se promyje nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem hořečnatým, přefiltruje a zkoncentruje. Surového produktu se použije bez čištění nebo se přečistí sloupcovou chromatografií (při poměru silikagelu k surovému produktu 20:1 za použití 1 až 10% ethylacetátu v hexanech, jako elučního činidla).

5,6,7,8-Tetrahydro-5,6,8,8-tetramethyl-2-naftaldehyd (3a): měřítko = 10,2 mmol, výtěžek = 95 %. Arylhalogenidový prekurzor, 5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-jodnaftalen, se získá z 5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethylnaftalenu (Maybridge Chemicals) způsobem popsáním v W. W. Sy et al. Synth. Commun. 1990, 20, 877; 3a:

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 9,92 (s, 1 H, CHO), 7,80 (d, $J = 2 \text{ Hz}$, 1 H, ArH), 7,60 (dd, $J = 2,8 \text{ Hz}$, 1 H, ArH), 7,44 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 1 H, ArH), 1,69 (br s, 4 H, CH_2CH_2), 1,30 (s, 6 H,

2 x CH₃) a 1,29 (s, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 192,38 (C=O), 152,43, 145,92, 134,16, 128,61, 127,41, 126,60, 34,93, 34,73, 34,68, 34,41, 31,75 (CH₃) a 31,59 (CH₃); IR (film) 2960, 2930, 2860, 1695 (C=O), 1600, 1560, 1460, 1390, 1365, 1220, 1210, 1185, 1170, 1065 a 830 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 217 (MH⁺). Anal. vypočt. pro C₁₅H₂₀O: C, 83,29; H, 9,32. Nalez. C, 83,21; H, 9,35.

5,6,7,8-Tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-anthracenaldehyd (3b): měřítko = 6,60 mmol, výtěžek = 77 %. Arylhalogenidový prekurzor, 5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-brom-antracen, se získá způsobem popsáním v M. Dawson et al. J. Labelled Compound and Radiopharmaceuticals 1990, 28, 89, 3b:

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 10,09 (s, 1 H, CHO), 8,23 (s, 1 H, ArH), 7,93 (s, 1 H, ArH), 7,78–7,84 (m, 3 H, ArH), 1,77 (br s, 4 H, CH₂CH₂) a 1,39 (s, 12 H, 4 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 192,38 (C=O), 148,33, 145,83, 134,75, 134,57, 133,56, 130,97, 128,29, 126,83, 125,26, 121,67, 34,95, 34,85, 34,68, 32,47 (CH₃) a 32,40 (CH₃); IR (film) 2955, 2920, 2860, 1680 (C=O), 1630, 1470, 1460, 1385, 1365, 1310, 1165, 1125, 1110, 910, 895 a 810 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 267 (MH⁺). Anal. vypočt. pro C₁₉H₂₂O: C, 84,96; H, 8,27. Nalez. C, 84,82; H, 8,37.

4-(1-Adamantyl)-3-methoxybenzaldehyd (3c): měřítko = 3,51 mmol, výtěžek = 43 %. Arylhalogenidový prekurzor, 2-adamantyl-5-jodanisol se získá ve dvou stupních z 3-jodfenolu následujícím postupem: Na 3-jodfenol se působí 1-adamantanolem a kyselinou sírovou v methylenchloridu podle obecného postupu, který popsali Shreet et al. v US patentu 4 717 720, (1/1988). Bez překrystalování se získá čistý 2-adamantyl-5-jodfenol: měřítko = 114 mmol, výtěžek = 91 %; t.t. 142–144 °C;

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ 7,08 (d, J = 2 Hz, 1 H, ArH), 7,04 (dd, J = 2,8 Hz, 1 H, ArH), 6,80 (d, J = 8 Hz, 1 H, ArH), 3,36 (s, 1 H, OH), 1,99 (s, 9 H, adamantyl) a 1,68 (s, 6 H, adamantyl); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 157,26, 135,66, 128,32, 127,54, 124,50, 91,23, 39,61, 36,56, 36,12 a 28,32; IR (KBr) 3480 (OH), 2900, 2845, 1490, 1395, 1210 a 875 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 355 (MH⁺), 354 (M⁺), 353 (M-H)⁺, 135 (C₁₀H₁₅⁺). Anal. vypočt. pro C₁₆H₁₉OI: C, 54,25; H, 5,41. Nalez. C, 54,32; H, 5,37.

Roztok 2-adamantyl-5-jodfenolu (7,70 g, 21,7 mmol) v acetonu (100 ml) se smíchá s dimethylsulfátem (4,11 g, 32,6 mmol) a uhlíčanem draselným (4,50 g, 32,6 mmol). Reakční směs se 24 hodin míchá za varu pod refluxem, ochladí se a zkoncentruje za sníženého tlaku. Surový produkt se rozdělí mezi methylenchlorid a vodu. Organická fáze se vysuší bezvodým síranem hořečnatým, přefiltruje a zkoncentruje. Získá se 6,5 g (81 %) 2-adamantyl-5-jodanisolu; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,22 (dd, J = 2,8 Hz, 1 H, ArH), 7,10 (d, J = 2 Hz, 1 H, ArH), 6,89 (d, J = 8 Hz, 1 H, ArH), 3,79 (s, 3 H, OCH₃), 2,02 (s, 9 H, adamantyl) a 1,73 (s, 6 H, adamantyl); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 159,35, 138,43, 129,63, 128,25, 120,75, 91,20, 55,22 (OCH₃), 40,35, 37,02, 36,92 a 28,97; MS (DCI) m/e 369 (MH⁺), 368 (M⁺), 367 (M-H)⁺, 135 (C₁₀H₁₅⁺). Anal. vypočt. pro C₁₇H₂₁OI: C, 55,45; H, 5,75. Nalez. C, 55,51; H, 5,81.

Reakcí 2-adamantyl-5-jodanisolu podle obecného postupu A se získá sloučenina 3c:

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9,92 (s, 1 H, CHO), 7,35–7,41 (m, 3 H, ArH), 3,88 (s, 3 H, OCH₃), 2,08 (s, 9 H, adamantyl) a 1,76 (s, 6 H, adamantyl); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 192,04 (C=O), 159,38, 146,00, 135,36, 127,06, 124,45, 109,54, 55,09 (OCH₃), 40,15, 37,79, 36,95 a 28,90; IR (KBr) 2965, 2900, 2850, 1690 (C=O), 1250, 1160, 1135, 1035 a 1025 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 271 (MH⁺), 135 (C₁₀H₁₅⁺). Anal. vypočt. pro C₁₈H₂₂O₂ • 0,02 H₂O: C, 79,86; H, 8,21. Nalez. C, 79,48; H, 8,34.

Postup B: Příprava alkoxyarylaldehydů alkylací hydroxybenzaldehydů alkylhalogenidy

Postup B-1:

Natriumhydrid (1,1 až 2,1 ekvivalentu, 80% disperze v oleji) se promyje pentanem (3x) a suspenduje v bezvodém dimethylsulfoxidu (0,3 až 0,4M roztok) při teplotě místnosti pod atmosférou argonu. Pomocí kanyly se přidá roztok hydroxybenzaldehydu (1 ekvivalent) v dimethylsulfoxidu (konečný objem 0,2 až 0,25 M) a roztok se 1 hodinu míchá při teplotě místnosti. Potom se přidá alkylhalogenid (1,2 až 2,0 ekvivalentu) a směs se dále 12 až 20 hodin míchá. Směs se nalije do dělicí nálevky obsahující ethylacetát a nasycený roztok chloridu amonného. Vrstvy se promíchají a oddělí a vodná vrstva se extrahuje (2x) ethylacetátem. Spojené organické fáze se promyjí roztokem chloridu sodného, vysuší síranem hořečnatým, přefiltrují a zkoncentrují. Surový produkt se přečistí sloupcovou chromatografií (při poměru silikagelu k surovému produktu 10:1 až 20:1 za použití 5 až 10% ethylacetátu v hexanech, jako elučního činidla).

Postup B-2:

Roztok hydroxybenzaldehydu (1 ekvivalent) v acetonu (0,5M) se smíchá s alkylhalogenidem (2 až 4 ekvivalenty) a uhlíčitanem draselným (2 až 4 ekvivalenty) při teplotě místnosti a pod atmosférou argonu. Výsledná suspenze se vaří pod refluxem po dobu 14 až 20 hodin a potom se nechá ochladit na teplotu místnosti. Směs se rozdělí mezi diethylether a vodu. Vodná vrstva se extrahuje 2x diethyletherem. Spojené organické fáze se promyjí roztokem chloridu sodného, vysuší síranem hořečnatým, přefiltrují a zkoncentrují. Surový produkt se přečistí sloupcovou chromatografií (při poměru silikagelu k surovému produktu 10:1 až 20:1 za použití 5 až 10% ethylacetátu v hexanech, jako elučního činidla).

4-Decyloxybenzaldehyd (sloučenina 3d) je obchodně dostupný od firmy Lancaster Chemicals).

3-Decyloxybenzaldehyd (3e): z 3-hydroxybenzaldehydu (Aldrich Chemicals) postupem B-1, měřítko = 7,50 mmol, výtěžek = 72 %;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 9,95 (s, 1 H, CHO), 7,35–7,44 (m, 3 H, ArH), 7,11–7,18 (m, 1 H, ArH), 3,99 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, ArOCH_2), 1,78 (kvintet, $J = 7$ Hz, 2 H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 1,20–1,50 (m, 14 H, 7 x CH_2) a 0,86 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 192,23 (C=O), 159,71, 137,57, 129,97, 123,28, 121,97, 112,75, 68,31 (ArOCH_2), 31,89, 29,55, 29,35, 29,31, 29,12, 25,99, 22,67 a 14,11; IR (film) 2925, 2855, 2725, 1700 (C=O), 1600, 1585, 1485, 1450, 1385, 1285 a 1260 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 263 (MH^+).

2-Decyloxybenzaldehyd (3f): z 2-hydroxybenzaldehydu (Aldrich Chemicals) postupem B-1, měřítko = 7,50 mmol, výtěžek = 60 %;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 10,49 (s, 1 H, CHO), 7,80 (dd, $J = 2,8$ Hz, 1 H, ArH), 7,50 (dt, $J = 2,8$ Hz, 1 H, ArH), 6,94–7,01 (m, 2 H, ArH), 4,05 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, ArOCH_2), 1,81 (kvintet, $J = 7$ Hz, 2 H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 1,20–1,51 (m, 14 H, 7 x CH_2) a 0,85 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 189,96 (C=O), 161,59, 135,90, 128,19, 124,89, 120,43, 112,47, 68,53 (ArOCH_2), 31,87, 29,54, 29,32, 29,30, 29,08, 26,05, 22,67 a 14,11; IR (film) 2925, 2855, 1690 (C=O), 1600, 1585, 1485, 1460, 1390, 1300, 1285, 1240, 1190, 1160 a 755 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 263 (MH^+).

4-[(2E),(6E)-3,7-Dimethyl-2,6-oktadienoxy]benzaldehyd (3g): z 4-hydroxybenzaldehydu (Aldrich Chemicals) postupem B-1, měřítko = 11,3 mmol, výtěžek = 84 %;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 9,85 (s, 1 H, CHO), 7,80 (dt, $J = 2,8$ Hz, 2 H, ArH), 6,98 (dt, $J = 2,8$ Hz, 2 H, ArH), 5,43–5,48 (m, 1 H, $\text{C}=\text{CHCH}_2\text{O}$), 5,04–5,09 (m, 1 H, $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 4,58 (d, $J = 7$ Hz, 2 H, ArOCH_2), 2,00–2,15 (m, 4 H, $\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2$), 1,73 (s, 3 H, CH_3), 1,65 (s, 3 H, CH_3) a 1,58 (s, 3 H, CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 190,79 (C=O), 164,00, 142,13, 131,94, 129,80, 123,62, 118,59, 114,98, 65,24 (ArOCH_2), 39,50, 39,03, 37,26, 32,45, 26,52, 26,23, 25,67, 17,69 a 16,72; IR (film) 2970, 2925, 2855, 2735, 1695 (C=O), 1600, 1575, 1510, 1450, 1430, 1380, 1310, 1250, 1160, 1110, 990 a 830 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 259 (MH^+).

3,4-Bisdecyloxybenzaldehyd (3h): z 3,4-dihydroxybenzaldehydu (Aldrich Chemicals) postupem B-2, měřítko 72,4 mmol, výtěžek = 53 %; t. t. 59,5–60 °C; UV_{max} (EtOH) 310 nm (ϵ 9200), 276 nm (ϵ = 11 000), 232 nm (ϵ = 15 400);

- 5 ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 9,81 (s, 1 H, CHO), 7,39 (d, J = 8 Hz, 1 H, ArH), 7,37 (s, 1 H, ArH), 6,93 (d, J = 8 Hz, 1 H, ArH), 4,05 (t, J = 7 Hz, 2 H, $ArOCH_2$), 4,03 (t, J = 7 Hz, 2 H, $ArOCH_2$), 1,77–1,88 (m, 4 H, 2 x $ArOCH_2CH_2$), 1,20–1,50 (m, 28 H, 14 x CH_2) a 0,86 (t, J = 7 Hz, 6 H, 2 x CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 190,98 (C=O), 154,68, 149,44, 129,87, 126,57, 111,76, 110,97, 69,13 (2 x $ArOCH_2$), 31,90, 29,57, 29,34, 29,07, 28,98, 25,97, 25,94 a 14,10; IR (film) 2955, 2920, 2850, 1690 (C=O), 1675, 1595, 1585, 1510, 1470, 1440, 1395, 1275, 1235, 1135 a 810 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 419 (MH^+). Anal. vypočt. pro $C_{27}H_{46}O_3$: C, 77,46; H, 11,07. Nalez. C, 77,19; H, 10,99.

- 15 3,4-Bispenyloxybenzaldehyd (3i): z 3,4-dihydroxybenzaldehydu (Aldrich Chemicals) postupem B-2, měřítko = 109 mmol, výtěžek = kvantitativní; t. t. 31–32,5 °C; UV_{max} (EtOH) 310 nm (ϵ 9 000), 276 nm (ϵ = 10 900), 232 nm (ϵ = 15 500);

- 20 ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 9,79 (s, 1 H, CHO), 7,38 (dd, J = 2,8 Hz, 1 H, ArH), 7,36 (s, 1 H, ArH), 6,91 (d, J = 8 Hz, 1 H, ArH), 4,04 (t, J = 7 Hz, 2 H, $ArOCH_2$), 4,02 (t, J = 7 Hz, 2 H, $ArOCH_2$), 1,77–1,88 (m, 4 H, 2 x $ArOCH_2CH_2$), 1,20–1,50 (m, 8 H, 4 x CH_2) a 0,90 (t, J = 7 Hz, 6 H, 2 x CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 190,99 (C=O), 154,65, 149,40, 129,84, 126,61, 111,68, 110,84, 69,08 (2 x $ArOCH_2$), 28,74, 28,65, 28,16, 28,12, 22,42 a 14,02; IR (film) 2955, 2935, 2860, 1690 (C=O), 1675, 1595, 1585, 1510, 1465, 1440, 1395, 1275, 1240, 1165, 1135, 1050, 1025, 1000, 990 a 810 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 279 (MH^+). Anal. vypočt. pro $C_{17}H_{26}O_3$: C, 73,35; H, 9,41. Nalez. C, 73,61; H, 9,40.

- 25 Postup C: Příprava 3-arylpropionaldehydů reakcí aryljodidů s allylalkoholem a octanem paladnatým

- 30 3-Arylpropionaldehydy se připraví obecným postupem popsáním v T. Jeffery, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984, 1287. Po spotřebování veškerého aryljodidu (podle analýzy ^1H NMR na malém alikvotním vzorku) se reakční směs rozdělí mezi vodu a směs hexan:ethylacetát (2:1). Organická fáze se promyje vodou (5x), vysuší bezvodým síranem sodným, dekantuje a zkoncentruje. Získá se surový produkt.

- 35 3-(5,6,7,8-Tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)propionaldehyd (3j): měřítko 27,6 mmol, čištění sloupcovou chromatografií (40:1 silikagel/surový produkt), výtěžek = 82 %. Aryljodidový prekurzor, 5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-jodnaftalen, se získá z 5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethylnaftalenu (Maybridge Chemicals) metodou podle W. W. Sy et. al. *Synth. Commun.* 1990, 20, 877.

- 40 ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7,59 (d, J = 2 Hz, 1 H, ArH), 7,42 (dd, J = 2,8 Hz, 1 H, ArH), 7,03 (d, J = 8 Hz, 1 H, ArH), 1,65 (s, 4 H, CH_2CH_2), 1,25 (s, 6 H, 2 x CH_3), 1,24 (s, 6 H, 2 x CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 147,68, 144,59, 135,58, 134,57, 128,74, 91,18, 34,83, 34,78, 34,33, 34,13, 31,75, 31,71; IR (KBr) 2955, 2920, 2860, 1580, 1480, 1455, 1385, 1360, 1065, 815 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 315 (MH^+), 314 (M^+), 299 ($M-CH_3$)⁺. Anal. vypočt. pro $C_{14}H_{19}I$: C, 53,51; H, 6,09; I, 40,39. Nalez. C, 53,82; H, 6,08; I, 40,33. For 3j: ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 9,84 (t, J = 1,5 Hz, 1 H, CHO), 7,25 (d, J = 8 Hz, 1 H, ArH), 7,13 (d, J = 2 Hz, 1 H, ArH), 6,97 (dd, J = 2,8 Hz, 1 H, ArH), 2,89–2,95 (m, 2 H, CH_2), 2,75–2,81 (m, 2 H, CH_2), 1,69 (s, 4 H, CH_2CH_2) a 1,29 (s, 12 H, 4 x CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 201,83 (C=O), 144,94, 142,73, 137,02, 126,63, 126,19, 125,40, 45,18, 35,02, 34,96, 34,10, 33,87, 31,77 a 27,77; IR (KBr) 2960, 2920, 2855, 1725 (C=O), 1455, 1385, 1360 a 820 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 245 (MH^+), 227 ($M-OH$)⁺. Anal. vypočt. pro $C_{17}H_{24}O$: C, 83,55; H, 9,90. Nalez. C, 83,85; H, 9,93.

- 50 3-(3-1-Adamantyl)-4-hydroxyfenyl)propionaldehyd (3k): měřítko = 28,2 mmol, výtěžek = 98 %. Aryljodidový prekurzor 2-adamantyl-4-jodfenol se získá z 4-jodfenolu a 1-ada-

mantanolu za použití obecného postupu, který popsali Shreet et al., US Patent 4 717 720 (1/1988). Měřítka = 80 mmol, výtěžek = 58 %;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,44 (d, $J = 2$ Hz, 1 H, ArH), 7,32 (dd, $J = 2,8$ Hz, 1 H, ArH), 6,40 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, ArH), 4,77 (s, 1 H, OH), 2,06 (s, 9 H, adamantyl) a 1,75 (s, 6 H, adamantyl);

5 ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 154,18, 139,13, 136,05, 135,32, 118,87, 83,53, 40,16, 36,73, 36,80 a 28,80; IR (KBr) 3530 (OH), 2910, 2885, 2850, 1480, 1390, 1245, 1120, 820, a 805 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 355 (MH^+), 354 (M^+), 135 ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$). Anal. vypočt. pro $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{OI}$: C, 54,25; H, 5,41. Nalez. C, 54,46; H, 5,44. Reakcí 2-adamantyl-4-jodfenolu obecným postupem C se získá 3k:

10 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 9,80 (t, $J = 1$ Hz, 1 H, CHO), 7,00 (d, $J = 2$ Hz, 1 H, ArH), 6,86 (dd, $J = 2,8$ Hz, 1 H, ArH), 6,56 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, ArH), 4,71 (s, 1 H, OH), 2,86 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, CH_2), 2,73 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, CH_2), 2,08 (br s, 9 H, adamantyl) a 1,75 (s, 6 H, adamantyl);

15 ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 202,19 (C=O), 152,83, 136,51, 132,17, 127,04, 126,23, 116,82, 45,65, 40,50, 37,02, 36,64, 29,00 a 27,69; IR (KBr) 3340 (OH), 2910, 2890, 2850, 1710, 1510, 1425, 1370 a 1245 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 285 (MH^+), 284 (M^+), 135 ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$). Anal. vypočt. pro $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_2 \cdot 0,13\text{ H}_2\text{O}$: C, 79,59; H, 8,53. Nalez. C, 79,23; H, 8,40.

3-(4-(1-Adamantyl)-3-hydroxyfenyl)propionaldehyd (3l): měřítka = 42,3 mmol, čištění sloupcovou chromatografií (40:1 silikagel/surový produkt; eluce methylenchloridu a potom 5% methanolem v methylenchloridu) výtěžek = 44 %. Aryljodidový prekurzor, 2-adamantyl-5-jodfenol se připraví z 3-jodfenolu způsobem, který je popsán v experimentální části v souvislosti se sloučeninou 3c. 3l:

25 ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 9,67 (s, 1 H, CHO), 9,11 (s, 1 H, OH), 6,92 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, ArH), 6,53–6,55 (m, 2 H, ArH), 2,68 (s, 4 H, 2 x CH_2), 2,01 (s, 9 H, adamantyl) a 1,68 (s, 6 H, adamantyl); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 202,88 (C=O), 155,91, 138,85, 133,25, 126,05, 118,57, 116,18, 44,23, 39,96, 36,66, 35,84, 28,41 a 26,87; IR (KBr) 3445 (OH), 2910, 2890, 2845, 1720 (C=O), 1430 a 1225 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 285 (MH^+), 284 (M^+), 135 ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$). Anal. vypočt. pro $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_2 \cdot 0,15\text{ H}_2\text{O}$: C, 79,49; H, 8,53. Nalez. C, 79,62; H, 8,47.

30 3-[4-(1-Adamantyl)-3-*t*-butyldimethylsilyloxyfenyl]propionaldehyd (3m): měřítka = 51,6 mmol, čištění sloupcovou chromatografií (40:1 silikagel/surový produkt; eluce směsí 2:1 hexan/methylenchlorid), výtěžek = 70 %. Aryljodidový prekurzor, 2-adamantyl-5-jod-1-(*t*-butyldimethylsilyloxy)benzen se připraví z 2-adamantyl-5-jodfenolu (viz 3c pro přípravu) reakcí s *t*-butyldimethylsilylchloridem 24 hodin při 60 °C. Postup představuje reprodukci podobné konverze popsané v Shreet et al., US patent 4 717 720, (1/1988). Čištění sloupcovou chromatografií (10:1 silikagel/surový produkt; eluce hexanem. Získá se 2-adamantyl-5-jod-1-(*t*-butyldimethylsilyloxy)benzen: měřítka = 118, výtěžek = 97 %;

35 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,19 (dd, $J = 2,8$ Hz, 1 H, ArH), 7,09 (d, $J = 2$ Hz, 1 H, ArH), 6,90 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, ArH), 2,04 (s, 9H, adamantyl), 1,74 (s, 6 H, adamantyl), 1,03 (s, 9 H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$) a 0,34 (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 155,39, 139,48, 129,58, 128,80, 127,86, 90,43, 40,18, 36,97, 36,78, 28,92, 26,39 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 19,00 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$) a -3,51 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); IR (film) 2930, 2910, 2875, 2855, 2845, 1575, 1480, 1390, 1265, 1250, 1240, 930, 850, 800 a 785 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 469 (MH^+), 135 ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$). Anal. vypočt. pro $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{OISi}$: C, 56,40; H, 7,10. Nalez. C, 56,66; H, 7,25. Reakcí 2-adamantyl-5-jod-1-(*t*-butyldimethylsilyloxy)benzen obecným postupem C se získá 3m: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 9,81 (s, 1 H, CHO), 7,11 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, ArH), 6,70 (dd, $J = 2,8$ Hz, 2 H, ArH), 6,61 (d, $J = 2$ Hz, 1 H, ArH), 2,83–2,89 (m, 2 H, CH_2), 2,71–2,76 (m, 2 H, CH_2), 2,06 (s, 9 H, adamantyl), 1,74 (s, 6 H, adamantyl), 1,03 (s, 9 H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$) a 0,33 (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 201,77 (C=O), 154,71, 138,43, 137,53, 127,18, 120,14, 119,05, 45,03, 40,43, 37,05, 36,56, 29,02, 27,42, 26,43 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 18,96 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$) a -3,34 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); IR (KBr) 2955, 2930, 2910, 2850, 1720 (C=O), 1415, 1250, 990, 855 a 780 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 399 (MH^+), 398 (M^+), 135 ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$). Anal. vypočt. pro $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{Si}$: C, 75,32; H, 9,61. Nalez. C, 75,62; H, 9,66.

3-[2-(1-Adamantyl)-4-methoxyfenyl]propionaldehyd (3n): Připravuje se následujícím pěti-
stupňovým postupem. Roztok 2-(1-adamantyl)-1,4-hydrochinonu (Miryan, N. I., et al., Ukr.

Khim. Zh. (vydání v ruštině) 1990, 56, 183) 1,88 g, 7,70 mmol) v acetonu (100 ml) se pod atmosférou dusíku smíchá s práškovitým uhlíkatým draselným (1,06 g, 7,70 mmol) a dimethylsulfátem (0,97 g, 7,70 mmol). Po 48 hodinách varu pod zpětným chladičem se reakční směs ochladí a zkoncentruje za sníženého tlaku. Zbytek se rozdělí mezi ether a nasycený roztok chloridu amonného. Organická fáze se promyje vodou (5x) a roztokem chloridu sodného, vysuší síranem hořečnatým, přečistí aktivním uhlím, přefiltruje přes celit a zkoncentruje za sníženého tlaku na olej. Přečištěním sloupcovou chromatografií (poměr silikagelu k surovému produktu 20:1, eluce methylenchloridem) se získá 1,0 g špinavě bílé pevné látky. Triturací s etherem se získá 0,93 g (47 %) 2-(1-adamantyl)-4-methoxyfenolu ve formě bílé pevné látky.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8,75 (s, 1 H, OH), 6,64 (d, J = 8,5 Hz, 1 H, ArH), 6,59 (d, J = 3 Hz, 1 H, ArH), 6,55 (dd, J = 3, 8,5 Hz, 1 H, ArH), 3,62 (s, 3 H, OCH₃), 2,00–2,03 (m, 9 H, adamantyl) a 1,70 (s, 6 H, adamantyl); ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 151,98, 149,81, 136,51, 116,49, 112,75, 110,50, 55,14 (OCH₃), 39,72, 36,61, 36,17 a 28,39; IR (KBr) 3380, 2930, 2910, 2885, 2850, 1500, 1420, 1210, 1030 a 745 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 259 (MH⁺), 258 (M⁺), 257 (M-H)⁺, 135 (C₁₀H₁₅⁺). Anal. vypočt. pro C₁₇H₂₂O₂: C, 79,03; H, 8,58. Nalez. C, 78,91; H, 8,51.

Suspenze 2-(1-adamantyl)-4-methoxyfenolu (0,93 g, 3,60 mmol) v methylenchloridu (60 ml) se ochladí na -78 °C a přidá se k ní ethyldiisopropylamin (0,51 g, 3,96 mmol). Potom se ke vzniklému roztoku za míchání přikape anhydrid trifluormethansulfonové kyseliny (1,12 g, 3,96 mmol). Po dokončení přikapu se reakční směs míchá 5 hodin při 0 °C a 18 hodin při teplotě místnosti. Rozpouštědlo se odpaří za sníženého tlaku a zbytek se rozdělí mezi ethylacetát a vodu. Organická fáze se promyje vodou (5x), vysuší bezvodým síranem hořečnatým, přefiltruje a zkoncentruje. Získá se 1,36 g (96 %) 2-(1-adamantyl)-4-methoxyfenoxytrifluormethansulfonátu.

¹H NMR 300 MHz, CDCl₃) δ 7,22 (d, J = 9 Hz, 1 H, ArH), 6,92 (d, J = 3 Hz, 1 H, ArH), 6,71 (dd, J = 3,9 Hz, 1 H, ArH), 3,79 (s, 3 H, OCH₃), 2,09 (s, 3 H, adamantyl), 2,02–2,03 (m, 6 H, adamantyl) a 1,74–1,76 (m, 6 H, adamantyl); ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 158,34, 143,10, 142,88, 122,11, 118,36 (q, J_{cf} = 318 Hz, CF₃), 115,04, 110,84, 55,56 (OCH₃), 40,89, 37,13, 36,50 a 28,80; IR (KBr) 2910, 2855, 1580, 1480, 1415, 1270, 1245, 1220, 1210, 1195, 1140, 1035, 920, 890, 865, 800 a 580 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 391 (MH⁺), 390 (M⁺), 389 (M-H)⁺, 255 (M-C₁₀H₁₅ + 2H)⁺, 135 (C₁₀H₁₅⁺). Anal. vypočt. pro C₁₈H₂₁O₄SF₃: C, 55,38; H, 5,42. Nalez. C, 55,48; H, 5,41.

Roztok 2-(1-adamantyl)-4-methoxyfenoxytrifluormethansulfonátu (1,51 g, 3,87 mmol), 3-tributylstannyl-(2E)-propenolu (1,48 g, 4,25 mmol) (Jung, M. E., Light, L. A., Tetrahedron Lett, 1982, 23, 3851) a chlorid bis(trifenylfosfin)paladnatý (0,05 g, 0,08 mmol) v dimethylformamidu se 16 hodin zahřívá na 90 °C způsobem, který obecně popsali A. Echavarren a J. K. Stille, J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 5478. Přečištěním sloupcovou chromatografií (poměr silikagelu k surovému produktu je 25:1, eluce 20% ethylacetátem v hexanu) se získá 0,99 g (86 %) 3-[2-(1-adamantyl)-4-methoxyfenyl]-(2E)-propenolu

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,35 (d, J = 15 Hz, 1 H, ArCH=CH), 7,30 (d, J = 8,5 Hz, 1 H, ArH), 6,89 (d, J = 3 Hz, 1 H, ArH), 6,68 (dd, J = 3, 8,5 Hz, 1 H, ArH), 5,93 (dt, J = 15,6 Hz, 1 H, ArCH=CH), 3,79 (s, 3 H, OCH₃), 2,06–2,08 (m, 9 H, adamantyl) a 1,75 (s, 6 H, adamantyl); ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 159,19, 149,10, 132,98, 130,76, 129,28, 127,76, 112,94, 109,80, 64,19 (OCH₂), 55,15 (OCH₃), 41,89, 37,95, 36,84 a 29,09; IR (KBr) 3345 (OH), 2905, 2850, 1600, 1570, 1475, 1450, 1300, 1260, 1235, 1030 a 760 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 299 (MH⁺), 298 (M⁺), 281 (M-OH)⁺, 135 (C₁₀H₁₅⁺). Anal. vypočt. pro C₂₀H₂₆O₂: C, 80,50; H, 8,78. Nalez. C, 80,43; H, 8,87.

3-[2-(1-Adamantyl)-4-methoxyfenyl]-(2E)-propenol (0,99 g, 3,30 mmol) se hydrogenuje za tlaku 412 kPa v ethanolu za přítomnosti katalytického množství 10% paladia na aktivním uhlí. Po 48 hodinách se roztok přefiltruje přes celit a zkoncentruje za sníženého tlaku. Surový produkt se přečistí sloupcovou chromatografií (při poměru surového produktu k silikagelu 20:1 a za použití

methylenchloridu jako elučního činidla). Získá se 3-[2-(1-adamantyl)-4-methoxyfenyl]-propanol (0,74 g, 75 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,09 (d, J = 8,5 Hz, 1 H, ArH), 6,87 (d, J = 3 Hz, 1 H, ArH), 6,69 (dd, J = 3, 8,5 Hz, 1 H, ArH), 3,73–3,77 (m, 5 H, OCH₂ a OCH₃), 2,92–2,97 (m, 2 H, ArCH₂), 2,04–2,09 (m, 9 H, adamantyl), 1,81–1,91 (m, 2 H, ArCH₂CH₂) a 1,75–1,77 (s, 6 H, adamantyl); ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 157,43, 149,02, 132,74, 132,69, 113,02, 109,98, 63,04 (OCH₂), 55,11 (OCH₃), 42,10, 37,93, 36,85, 36,39, 29,91 a 29,19; IR (KBr) 3355 (OH), 2905, 2850, 1605, 1575, 1450, 1290, 1255, 1235, 1055, 1035 a 755 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 301 (MH⁺), 300 (M⁺), 299 (M-H)⁺, 165 (M-C₁₀H₁₅)⁺, 135 (C₁₀H₁₅)⁺. Anal. vypočt. pro C₂₀H₂₈O₂: C, 79,96; H, 9,39. Nalez. C, 79,63; H, 9,52.

3-[2-(1-Adamantyl)-4-methoxyfenyl]propanol (0,62 g, 2,1 mmol) se oxiduje za použití tetrapropylamoniumperruthenátu obecným postupem, který popsali W. Griffith a S. Ley, Aldrichimica Acta, 1990, 23, 13. Přečištění se provádí sloupcovou chromatografií s poměrem silikagelu k surovému produktu 40:1 a směsí ethylacetátu a hexanu jako elučního činidla. Získá se 3-[2-(1-adamantyl)-4-methoxyfenyl]propanal (3n) (0,42 g, 68%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9,87 (s, 1 H, CHO), 7,04 (d, J = 8 Hz, 1 H, ArH), 6,90 (d, J = 3 Hz, 1 H, ArH), 6,71 (dd, J = 3,8 Hz, 1 H, ArH), 3,79 (s, 3 H, OCH₃), 3,22 (m, 2 H, CH₂), 2,77 (m, 2 H, CH₂), 2,10 (s, 3 H, adamantyl), 2,03 (m, 6 H, adamantyl) a 1,77 (s, 6 H, adamantyl).

Příklad 3

Obecný postup syntézy sloučenin 4

Roztok fosfonátu 2 (1,2 až 1,6 ekvivalentu) a aldehydu 3 (1 ekvivalent) v bezvodém toluenu (0,10 až 0,25M) se při teplotě místnosti a pod argonovou atmosférou smíchá s přikapávaným roztokem ethoxidu sodného v ethanolu (21% hmot., 1,1 až 1,5 ekvivalentu). Reakční směs se 4 až 14 hodin míchá při teplotě v rozmezí od teploty místnosti do 70 °C. Potom se směs rozdělí mezi diethylether a nasycený roztok chloridu amonného, organická vrstva se promyje dalším nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem hořečnatým, přefiltruje a zkoncentruje. Surový produkt se přečistí sloupcovou chromatografií (při poměru silikagelu k surovému produktu 40:1 a za použití dvou až tříprocentního ethylacetátu v hexanech jako elučního činidla).

Ethyl-(E)-2-(3-bromfenyl)-3-fenylpropenoát (4a): měřítko = 2,46 mmol, výtěžek = 87 % [3,5:1 poměr (E)/(Z) izomerů]; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,83 (s, 1 H, C=CH z (E)-izomeru), 7,62 (t, J = 2 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,13–7,48 (m, 9 H, ArH a C=CH z (Z)-izomeru), 4,25 (q, J = 7 Hz, 2 H, CO₂CH₂), 1,28 (t, J = 7 Hz, 3 H, CO₂CH₂CH₃ z (E)-izomeru), a 1,17 (t, J = 7 Hz, 3 H, CO₂CH₂CH₃ z (Z)-izomeru); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 167,21 (C=O), 140,89, 138,01, 134,15, 132,70, 131,18, 130,85, 130,56, 130,07, 129,45, 129,30, 128,58, 128,46, 128,31, 125,12, 122,41, 61,50 (CO₂CH₂ z (Z)-izomeru); 61,35 (CO₂CH₂ z (E)-izomeru); 14,24 (CO₂CH₂CH₃ z (E)-izomeru) a 13,81 (CO₂CH₂CH₃ z (Z)-izomeru); IR (film) 2980, 1710 (C=O), 1560, 1475, 1450, 1370, 1245, 1210, 1180, 1075, 1040 a 690 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 331/333 (MH⁺, 1:1).

Ethyl-(E)-2-(3-bromfenyl)-3-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)propenoát (4b): měřítko = 8,63 mmol, výtěžek = 63 %;

UV_{max} (CH₃OH) 300 nm (ε = 19 900); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,77 (s, 1 H, C=CH), 7,47 (dt, J = 2,8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,38 (t, J = 2 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,13–7,28 (m, 3 H, ArH), 6,92 (d, J = 2 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,87 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 4,23 (q, J = 7 Hz, 2 H, CO₂CH₂), 1,57 (br s, 4 H, CH₂CH₂), 1,27 (t, J = 7 Hz, 3 H, CO₂CH₂CH₃), 1,20 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 0,98 (s, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 167,45 (C=O), 146,94, 144,85, 141,23, 138,82, 132,67, 131,12, 130,68, 130,25, 129,85, 129,11, 128,60, 128,41, 126,64, 122,61, 61,22 (CO₂CH₂), 34,79 (CH₂CH₂), 34,32, 33,96, 31,56 (CH₃), 31,42 (CH₃) a 14,29 (CO₂CH₂CH₃); IR (film) 2960, 2930,

2860, 1710 (C=O), 1620, 1605, 1560, 1490, 1470, 1460, 1365, 1280, 1245, 1215, 1175, 1070, 1040 a 830 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 441/443 (MH^+ , 1:1).

- 5 Ethyl-(E)-2-(3-bromfenyl)-3-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-anthryl)propenoát (4c): měřítko = 5,0 mmol, výtěžek = 64 %;
 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8,00 (s, 1 H, 3-ArH), 7,66 (s, 3 H, 3-ArH a C=CH), 7,41–7,51 (m, 3 H, ArH), 7,15–7,21 (m, 2 H, ArH), 6,81 (dd, $J = 1,9$ Hz, 1 H, ArH), 4,29 (q, $J = 6$ Hz, 2 H, CO_2CH_2), 1,75 (s, 4 H, CH_2CH_2) a 1,27–1,41 (m, 15 H, 4 x CH_3 a $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 167,43 (C=O), 146,14, 145,06, 141,49, 138,27, 133,04, 131,81, 13+,56, 131,39, 131,05, 130,85, 130,52, 130,00, 128,96, 126,94, 125,64, 125,60, 124,76, 122,40, 61,32 (CO_2CH_2), 34,97 (CH_2CH_2), 34,72, 34,58, 32,47 a 32,44 (4 x CH_3) a 14,32 ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); IR (film) 2960, 2930, 1710 (C=O), 1615, 1470, 1365, 1240, 1185, 1165, a 1150 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 493/491 (MH^+ , 1:1).
- 10
- 15 Ethyl-(E)-2-(3-bromfenyl)-3-(4-decyloxyfenyl)propenoát (4d): měřítko = 9,6 mmol, výtěžek = 79 %;
 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,77 (s, 1 H, C=CH), 7,36–7,48 (m, 2 H, 2-ArH), 7,11–7,25 (m, 2 H, 2-ArH), 6,96 (d, $J = 8$ Hz, 2 H, 3-ArH), 6,67 (d, $J = 8$ Hz, 2 H, 3-ArH), 4,22 (q, $J = 7$ Hz, 2 H, CO_2CH_2), 3,88 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, ArOCH_2), 1,71 (kvintet, $J = 7$ Hz, 2 H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 1,21–1,43 (m, 17 H, 7 x CH_2 a $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) a 0,85 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 167,52 (C=O), 160,12, 140,72, 138,59, 132,79, 132,43, 130,70, 130,17, 128,67, 128,50, 126,46, 122,50, 114,32, 68,01 (ArOCH_2), 61,16 (CO_2CH_2), 31,88, 29,54, 29,34, 29,11, 25,96, 22,67, 14,29 a 14,12; IR (film) 2925, 2855, 1710 (C=O), 1600, 1570, 1560, 1510, 1470, 1365, 1300, 1250, 1210, 1170, 1070, 1040, 830 a 690 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 487/489 (MH^+ , 1:1).
- 20
- 25 Ethyl-(E)-2-(3-bromfenyl)-3-(3,4-bisdecyloxyfenyl)propenoát (4e): měřítko = 3,2 mmol, výtěžek = 46 %;
 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,75 (s, 1 H, C=CH), 7,45 (dd, $J = 2,6$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,41 (t, $J = 1$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,25 (t, $J = 8$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,16 (dt, $J = 1,8$ Hz, 1 H, 2-ArH), 6,77 (dd, $J = 2,8$ Hz, 1 H, 3-ArH), 6,70 (d, $J = 8$, 1 H, 3-ArH), 6,40 (d, $J = 2$ Hz, 1 H, 3-ArH), 4,23 (q, $J = 7$ Hz, 2 H, CO_2CH_2), 3,94 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, ArC^4OCH_2), 3,48 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, ArC^3OCH_2), 1,71–1,78 (m, 2 H, $\text{ArC}^4\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 1,60–1,65 (m, 2 H, $\text{ArC}^3\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 1,17–1,29 (m, 31 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ a 14 x CH_2) a 0,83–0,87 (m, 6 H, 2 x CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 167,46 (C=O), 150,34 (3-ArC⁴), 148,20 (3-ArC³), 141,00, 138,90, 132,89, 130,59, 130,24, 128,76, 128,31, 126,65, 125,64, 114,15, 112,29, 68,87 (ArOCH_2), 68,46 (ArOCH_2), 61,14 (CO_2CH_2), 31,92, 31,89, 29,63, 29,57, 29,54, 29,37, 29,34, 29,03, 28,94, 25,93, 25,83, 22,69, 22,67, 14,29 a 14,13; IR (KBr) 2955, 2920, 2850, 1705 (C=O), 1515, 1465, 1375, 1250, 1225, 1190 a 1140 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 645/643 (MH^+ , 1:1).
- 30
- 35
- 40 Ethyl-(E)-2-(3-bromfenyl)-5-fenyl-2-pentenoát (4f): měřítko = 7,91 mmol, výtěžek = 48 %;
 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,42 (dt, $J = 2,8$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,06–7,28 (m, 8 H, 3 x 2-ArH, 4 x 5-ArH a C=CH), 6,91 (dt, $J = 2,8$ Hz, 1 H, 5-ArH), 4,18 (q, $J = 7$ Hz, 2 H, CO_2CH_2), 2,72 (t, $J = 8$ Hz, 2 H, ArCH_2), 2,37 (q, $J = 8$ Hz, 2 H, ArCH_2CH_2) a 1,24 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 166,44 (C=O), 144,41, 140,54, 137,21, 133,54, 130,43, 129,40, 128,34, 126,20, 121,80, 60,93 (CO_2CH_2), 34,81, 31,36 a 14,14 ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); IR (film) 3060, 3025, 2980, 2935, 2860, 1710 (C=O), 1560, 1475, 1455, 1365, 1260, 1250, 1185, 1070, 1045, 790, 750 a 700 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 359/361 (MH^+ , 1:1).
- 45
- 50 Ethyl-(E)-2-(3-bromfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2-pentenoát (4g): měřítko = 14,7 mmol, výtěžek = 64 %;
 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,40–7,44 (m, 1 H, 2-ArH), 7,10–7,26 (m, 4 H, 3 x 2-ArH a C=CH), 7,04 (s, 1 H, 5-ArH), 6,82–6,89 (m, 2 H, 5-ArH), 4,21 (q, $J = 7$ Hz, 2 H, CO_2CH_2), 2,71 (t, 2 H, $J = 8$ Hz, ArCH_2), 2,37 (q, $J = 8$ Hz, 2 H, ArCH_2CH_2), 1,69 (m, 4 H, CH_2CH_2) a 1,23–1,33 (m, 15 H, 4 x CH_3 a $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 166,58 (C=O), 154,95,

144,90, 144,78, 142,73, 137,49, 137,37, 133,26, 132,55, 130,45, 60,99 (CO_2CH_2), 35,18, 35,14, 34,72, 34,20, 34,01, 31,96, 31,88, 31,62 a 14,29 ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); IR (film) 2960, 2925, 2860, 1715 ($\text{C}=\text{O}$) a 1250 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 469 (MH^+); přesné hm. spektrum (FAB) vypočt. pro $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{BrO}_2$ (MH^+): 469,1742. Nalez. 469,1745.

5

Ethyl-(2E),(4E)-2-(3-bromfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-hexadienoát (4h): měřítka = 8,19 mmol, výtěžek = 45 %;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,91 (d, $J = 12\text{ Hz}$, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 7,42–7,46 (m, 2 H, 2-ArH), 7,16–7,29 (m, 4 H, ArH), 7,10 (dd, $J = 2, 8\text{ Hz}$, 1 H, 5-ArH), 6,43 (dd, $J = 1,5, 12\text{ Hz}$, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 4,25 (q, $J = 7\text{ Hz}$, 2 H, CO_2CH_2), 2,27 (d, $J = 1,5\text{ Hz}$, 3 H, $\text{C}=\text{CCH}_3$), 1,64 (br s, 4 H, CH_2CH_2), 1,27 (t, $J = 7\text{ Hz}$, 3 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) a 1,23 (s, 12 H, 4 x CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 167,27 ($\text{C}=\text{O}$), 148,20, 146,20, 145,00, 139,00, 137,14, 133,32, 130,50, 129,36, 129,16, 126,64, 124,21, 123,32, 122,05, 61,01 (CO_2CH_2), 35,03, 34,88, 34,31, 34,20, 31,77, 31,69, 16,64 ($\text{C}=\text{CCH}_3$) a 14,33 (OCH_2CH_3); IR (film) 2960, 2930, 2860, 1705 ($\text{C}=\text{O}$), 1610, 1595, 1460, 1365, 1260, 1235, 1185, 1155, 1045 a 695 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 481/483 (MH^+ , 1:1).

15

Ethyl-(E)-2-(3-bromfenyl)-5-[4-(1-adamantyl)-3-methoxyfenyl]-2-pentenoát (4i): měřítka = 9,79 mmol, výtěžek = 55 %;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,37–7,41 (m, 1 H, 2-ArH), 7,07–7,17 (m, 4 H, 3 x 2-ArH a $\text{C}=\text{CH}$), 6,85 (dt, $J = 2,8\text{ Hz}$, 1 H, 5-ArH), 6,61 (dd, $J = 2,8\text{ Hz}$, 1 H, 5-ArH), 6,54 (d, $J = 1\text{ Hz}$, 1 H, 5-ArH), 4,18 (q, $J = 7\text{ Hz}$, 2 H, CO_2CH_2), 3,75 (s, 3 H, OCH_3), 2,68 (t, $J = 8\text{ Hz}$, 2 H, ArCH_2CH_2), 2,35 (q, $J = 8\text{ Hz}$, 2 H, ArCH_2CH_2), 2,05 (br s, 9 H, adamantyl), 1,74 (br s, 6 H, adamantyl) a 1,22 (q, $J = 7\text{ Hz}$, 3 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 166,57 ($\text{C}=\text{O}$), 158,75, 144,70, 139,21, 137,29, 133,32, 132,48, 130,43, 129,41, 128,38, 126,49, 121,85, 120,25, 111,95, 60,99 (CO_2CH_2), 54,91 (OCH_3), 40,64, 37,13, 36,69, 34,60, 31,43 a 14,22 ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); IR (film) 2905, 2850, 1715 ($\text{C}=\text{O}$), 1410, 1250, 1205, 1185 a 1040 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 523/525 (MH^+ , 1:1).

20

25

Ethyl-(E)-2-(3-bromfenyl)-5-[3-(1-adamantyl)-4-hydroxyfenyl]-2-pentenoát (4j): měřítka = 10,1 mmol, výtěžek = 76 %; (3:1 poměr E:Z izomerů);

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (E-izomer) 7,43 (dd, $J = 1,8\text{ Hz}$, 1 H, 2-ArH), 7,16–7,21 (m, 3 H, $\text{C}=\text{CH}$ a 2 x 2-ArH), 6,93–6,96 (m, 2 H, 2-ArH a 5-ArH), 6,76 (dd, $J = 2, 8\text{ Hz}$, 1 H, 5-ArH), 6,55 (d, $J = 8\text{ Hz}$, 1 H, 5-ArH), 5,52 (br s, 1 H, OH), 4,25 (q, $J = 7\text{ Hz}$, 2 H, CO_2CH_2), 2,68 (m, 2 H, ArCH_2CH_2), 2,36 (m, 2 H, ArCH_2CH_2), 2,13 (br s, 9 H, adamantyl), 1,81 (s, 6 H, adamantyl) a 1,80 (t, $J = 7\text{ Hz}$, 3 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); (Z-izomer) 7,50 (m, 1 H, 2-ArH), 7,43 (m, 1 H, 2-ArH), 7,23 (m, 2 H, 2-ArH), 7,06 (d, $J = 2\text{ Hz}$, 1 H, 5-ArH), 6,90 (dd, $J = 2,8\text{ Hz}$, 1 H, 5-ArH), 6,59 (d, $J = 8\text{ Hz}$, 1 H, 5-ArH), 6,26 (m, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 5,52 (br s, 1 H, OH), 4,32 (q, $J = 7\text{ Hz}$, 2 H, CO_2CH_2), 2,78 (m, 4 H, ArCH_2CH_2), 2,13 (m, 9 H, adamantyl), 1,81 (s, 6 H, adamantyl) a 1,34 (t, $J = 7\text{ Hz}$, 3 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (E a Z izomerů) 167,95 ($\text{C}=\text{O}$ z Z-izomeru), 167,13 ($\text{C}=\text{O}$ z E-izomeru), 153,21, 153,16, 145,55, 141,35, 140,11, 137,29, 136,29, 133,65, 133,15, 132,55, 132,14, 130,56, 130,51, 130,41, 129,76, 129,51, 128,43, 127,19, 126,38, 126,12, 122,37, 122,00, 116,83, 61,32 (CO_2CH_2 z E-izomeru), 61,23 (CO_2CH_2 z Z-izomeru), 40,54 (adamantyl CH_2), 37,17 (adamantyl CH_2), 36,67 (adamantyl kvaterní), 34,93, 34,49 (CH_2), 32,20, 32,03 (CH_2), 29,13 (adamantyl CH), 15,23 ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ z Z-izomeru a 14,29 ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ z E-izomeru); IR (film) 3440 (OH), 2905, 2850, 1700 ($\text{C}=\text{O}$), 1270, 1250, 1210, 1195 a 760 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 509/511 (1:1, MH^+); přesné hm. spektrum (FAB) vypočt. pro $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{BrO}_3$ (MH^+): 531,1511. Nalez. 531,1492.

30

35

40

45

50

Ethyl-(E)-2-(3-bromfenyl)-3-(3,4-bis(pentyloxy)fenyl)propenoát (4k): měřítka = 5,39 mmol, výtěžek = 36 %;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,75 (s, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 7,40–7,47 (m, 2 H, 2-ArH), 7,25 (t, $J = 8\text{ Hz}$, 1 H, 2-ArH), 7,16 (dt, $J = 2,8\text{ Hz}$, 1 H, 2-ArH), 6,77 (dd, $J = 2,8\text{ Hz}$, 1 H, 3-ArH), 6,70 (d, $J = 8\text{ Hz}$, 1 H, 3-ArH), 6,40 (d, $J = 2\text{ Hz}$, 1 H, 3-ArH), 4,23 (q, $J = 7\text{ Hz}$, 2 H, CO_2CH_2), 3,94 (t, $J = 6,5\text{ Hz}$, 2 H, ArOCH_2), 3,48 (t, $J = 6,5\text{ Hz}$, 2 H, ArOCH_2), 1,72–1,82 (m, 2 H,

ArOCH₂CH₂), 1,58–1,65 (m, 2 H, ArOCH₂CH₂), 1,20–1,44 (m, 8 H, 4 x CH₂), 1,25 (t, J = 7 Hz, 3 H, CO₂CH₂CH₃) a 0,86–0,94 (m, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 167,46 (C=O), 150,37, 148,24, 140,99, 138,92, 132,92, 130,60, 130,24, 128,77, 128,35, 126,69, 125,65, 122,56, 114,21, 112,33, 68,88 (ArOCH₂), 68,46 (ArOCH₂), 61,22 (CO₂CH₂), 28,74, 28,64, 28,11, 28,01, 22,40, 14,30 (CO₂CH₂CH₃), 14,05 a 14,00; IR (film) 2955, 2935, 2870, 1710 (C=O), 1615, 1595, 1560, 1515, 1470, 1430, 1390, 1380, 1330, 1270, 1245, 1190, 1140, 1070, 1040, 1000, 805 a 690 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 503/505 (MH⁺, 1:1).

Ethyl-(E)-2-(3-trifluormethylfenyl)-3-(4-decyloxyfenyl)propenoát (4l): měřítko = 11,9 mmol, výtěžek = 63 %; 12:1 směs z E:Z izomerů.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,83 (s, 1 H, C=CH), 7,58 (d, J = 9 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,44–7,50 (m, 2 H, 2-ArH), 7,39 (d, J = 7 Hz, 1 H, 2-ArH), 6,92 (d, J = 9 Hz, 2 H, 3-ArH), 6,66 (d, J = 9 Hz, 2 H, 3-ArH), 4,23 (q, J = 7 Hz, 2 H, CO₂CH₂), 3,95 (t, J = 6 Hz, 2 H, ArOCH₂ z vedl. izomeru), 3,87 (t, J = 6 Hz, 2 H, ArOCH₂), 1,66–1,75 (m, 2 H, ArOCH₂CH₂), 1,20–1,38 (m, 17 H, 7 x CH₂ a CO₂CH₂CH₃) a 0,85 (t, J = 6 Hz, 3 H, CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 167,41 (C=O), 160,16 (3-ArC⁴), 141,04, 137,23, 133,52, 132,32 (3-ArC), 130,75, 129,02, 128,39, 127,02 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 2-ArC), 126,33, 124,35 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 2-ArC), 114,33 (3-ArC), 68,03 (CO₂CH₂), 61,20 (ArOCH₂), 31,87, 29,52, 29,32, 29,08, 25,94, 22,66, 14,23 a 14,10; IR (KBr) 2925, 2855, 1710 (C=O), 1600, 1510, 1325, 1310, 1250, 1165 a 1130 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 477 (MH⁺).

Ethyl-(E)-2-(3-trifluormethylfenyl)-3-(3-decyloxyfenyl)propenoát (4m): měřítko = 5,4 mmol, výtěžek = 50 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,85 (s, 1 H, C=CH), 7,57 (d, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,52 (s, 1 H, 2-ArH), 7,47 (t, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,38 (d, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,08 (t, J = 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,75 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,65 (d, J = 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,42 (t, J = 2 Hz, 1 H, 3-ArH), 4,26 (q, J = 7 Hz, 2 H, CO₂CH₂), 3,53 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArOCH₂), 1,55–1,63 (m, 2 H, ArOCH₂CH₂), 1,22–1,30 (m, 17 H, 7 x CH₂ a CO₂CH₂CH₃) a 0,87 (t, J = 7 Hz, 3 H, CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 167,07 (C=O), 158,76 (3-ArC³), 141,30, 136,99, 135,16, 133,47, 131,20, 129,32, 129,04, 126,99 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 2-ArC), 124,44 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 2-ArC), 123,43, 117,01, 114,84, 67,65 (CO₂CH₂), 61,41 (ArOCH₂), 31,89, 29,41, 29,31, 29,02, 25,84, 22,68, 14,21 a 14,11; IR (film) 3585, 2925, 2855, 1710 (C=O), 1325, 1230 a 1165 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 477 (MH⁺).

Ethyl-(E)-2-(3-trifluormethylfenyl)-3-(2-decyloxyfenyl)propenoát (4n): měřítko = 8,0 mmol, výtěžek = 72 %; asi 2:1 směs E:Z izomerů.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8,24 (s, 1 H, C=CH), 7,13–7,74 (m, 4 H, 2-ArH), 6,80–6,95 (m, 2 H, 3-ArH), 6,53–6,62 (m, 2 H, 3-ArH), 4,20–4,35 (m, 2 H, CO₂CH₂ pro oba izomery), 4,01 (t, J = 7 Hz, 2 H, CO₂CH₂ pro oba izomery), 1,75–1,88 (m, 2 H, OCH₂CH₂ pro oba izomery), 1,22–1,55 (m, 14 H, 7 x CH₂ pro oba izomery), 1,14 (t, J = 7 Hz, 3 H, CO₂CH₂CH₃ pro oba izomery) a 0,84–0,91 (m, 3 H, CH₃ pro oba izomery).

Ethyl-(E)-2-(3-trifluormethyl)-3-[4-(2E),(6E)-3,7-dimethylokta-2,6-dienoxy]fenyl)propenoát (4o): měřítko = 2,73 mmol, výtěžek = 62 %; 4:1 směs E:Z izomerů.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,83 (s, 1 H, C=CH), 7,31–7,60 (m, 4 H, 2-ArH), 6,87–6,99 (m, 2 H, 3-ArH), 6,68 (dt, J = 2,9 Hz, 2 H, 3-ArH), 5,40 (t, J = 6,5 Hz, 1 H, C=CHCH₂OAr), 5,02–5,08 (m, 1 H, CH=C(CH₃)₂), 4,55 (d, J = 6,5 Hz, 2 H, ArOCH₂ z vedl. izomeru), 4,47 (d, J = 6,5 Hz, 2 H, ArOCH₂), 4,19–4,31 (m, 2 H, CO₂CH₂), 1,96–2,08 (m, 4 H, C=CHCH₂CH₂), 1,51–1,76 (m, 9 H, 3 x CH₃), 1,00–1,27 (m, 3 H, CO₂CH₂CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 167,41 (C=O), 159,91 (3-ArC⁴), 141,59, 141,01, 137,22, 133,53, 133,16, 132,30, 131,85, 130,76, 130,03, 129,68, 129,03, 128,57, 127,04 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 2-ArC), 126,45, 124,40 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 2-ArC), 123,70, 119,13, 118,96 (3-ArC), 114,68, 114,56 (3-ArC), 64,88 (ArOCH₂), 61,50, 61,21 (CO₂CH₂), 39,48, 29,71, 26,23, 25,67, 17,67, 16,64, 14,23

(CO₂CH₂CH₃) a 13,93; IR (film) 2980, 2930, 1710 (C=O), 1600, 1510, 1445, 1380, 1310, 1250, 1210, 1165 a 1130 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 473 (MH⁺).

5 Ethyl-(E)-2-(3-trifluormethylfenyl)-3-(3,4-bisdecyloxyfenyl)propenoát (4p): měřítko = 3,58 mmol, výtěžek = 69 %;
 10 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,80 (s, 1 H, C=CH), 7,40–7,59 (m, 4 H, 2-ArH), 6,75 (dd, J = 2,8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,69 (d, J = 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,31 (d, J = 2 Hz, 1 H, 3-ArH), 4,23 (q, J = 7 Hz, 2 H, CO₂CH₂), 3,93 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArOCH₂), 3,39 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArOCH₂), 1,71–1,80 (m, 2 H, CH₂CH₂O), 1,53–1,61 (m, 2 H, CH₂CH₂O), 1,21–1,43 (m, 31 H, 14 x CH₂ a OCH₂CH₃) a 0,83–0,89 (m, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 167,35, 150,43, 148,31, 141,33, 137,85, 133,66, 129,15, 128,33, 136,80 (q, J_{c,f} = 38 Hz, 2-ArC), 125,58, 124,25, 114,10, 112,40, 68,91 (CH₂O), 68,38 (CH₂O), 61,19 (CO₂CH₂), 31,91, 29,57, 29,35, 29,04, 28,93, 25,92, 25,76, 22,68, 14,25 (OCH₂CH₃) a 14,11; IR (film) 2925, 2855, 1710, 1595, 1515, 1470, 1430, 1390, 1325, 1310, 1270, 1250, 1165, 1130, 1095, 1075, 1045 a 700 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 633 (MH⁺).

20 Ethyl-(E)-2-(3-trifluormethylfenyl)-3-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-anthryl)propenoát (4q): měřítko = 4,1 mmol, výtěžek = asi 50 %; 3:1 směs produktů (A) k vých. látce (B).
 25 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 10,09 (s, 1 H, CH=O, B), 8,24 (s, 1 H, ArH, B), 8,05 (s, 1 H, C=CH, A), 7,95 (s, 1 H, ArH, B), 7,83–7,84 (m, 1 H, ArH, A), 7,58–7,66 (m, 5 H, ArH), 7,40–7,49 (m, 3 H, ArH), 6,75 (dd, J = 2, 9 Hz, 1 H, ArH), 4,30 (q, J = 7 Hz, 2 H, CO₂CH₂), 1,79 (s, 4 H, CH₂CH₂, B), 1,75 (s, 4 H, CH₂CH₂, A), 1,41 (s, 12 H, 4 x CH₃, B), 1,36 (br s, 12 H, 4 x CH₃, A) a 1,32 (t, J = 7 Hz, 3 H, CO₂CH₂CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 192,44 (C=O, B), 168,80 (C=O, A), 146,22, 145,12, 141,80, 136,90, 134,64, 133,74, 131,79, 131,54, 131,34, 130,82, 130,41, 128,92, 128,31, 127,24, 126,96, 126,84, 125,62, 125,43, 125,27, 124,74, 124,51, 121,65, 61,38 (CO₂CH₂), 34,91, 34,83, 34,70, 34,56, 32,41 (4 x CH₃) a 14,26 (CO₂CH₂CH₃); IR (KBr) 2960, 2930, 2860, 1710 (C=O, A), 1680 (C=O, B), 1470, 1320, 1310, 1240 a 1165 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 481 (MH⁺, A) a 267 (MH⁺, B).

30 Ethyl-(E)-2-(3-trifluormethylfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2-pentenoát (4r): měřítko = 4,09 mmol, výtěžek = 56 %;
 35 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,51 (br d, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,37 (t, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,30 (br s, 1 H, 2-ArH), 7,17 (d, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,16 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 7,03 (d, J = 8 Hz, 5-ArH), 6,98 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,81 (dd, J = 2,8 Hz, 1 H, 5-ArH), 4,18 (q, J = 7 Hz, 2 H, CO₂CH₂), 2,68 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,32 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 1,64 (br s, 4 H, CH₂CH₂), 1,25 (s, 6 H, 2 x CH₃), 1,24 (t, J = 7 Hz, 3 H, CO₂CH₂CH₃) a 1,21 (s, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,47 (C=O), 145,13, 144,80, 142,77, 137,37, 136,00, 133,22, 133,07, 130,26 (q, J_{c,f} = 32 Hz, 2-ArC), 128,32, 126,65, 126,50 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 2-ArC), 125,65, 124,16 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 2-ArC), 61,01 (CO₂CH₂), 35,10, 34,64, 34,13, 33,95, 31,86, 31,77, 31,57 a 14,19 (CO₂CH₂CH₃); IR (film) 2960, 2930, 2860, 1715 (C=O), 1495, 1460, 1445, 1385, 1365, 1325, 1310, 1250, 1180, 1165, 1130, 1095, 1075, 1045, 810 a 700 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 459 (MH⁺).

45 Ethyl-(E)-2-(4-fluorfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2-pentenoát (4s): měřítko = 2,66 mmol, výtěžek = 58 %;
 50 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,17 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 7,09 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 6,80–6,98 (m, 6 H, 4 x 2-ArH a 2 x 5-ArH), 4,17 (q, J = 7 Hz, 2 H, CO₂CH₂), 2,66 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,32 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 1,64 (br s, 4 H, CH₂CH₂), 1,25 (s, 6 H, 2 x CH₃), 1,24 (t, J = 7 Hz, 3 H, CO₂CH₂CH₃) a 1,21 (s, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,97 (C=O), 162,02 (d, J_{c,f} = 246 Hz, 2-ArC), 144,73, 144,31, 142,68, 137,58, 133,51, 131,26 (d, J_{c,f} = 8 Hz, 2-ArC), 125,58, 125,74, 114,72 (J_{c,f} = 21 Hz, 2-ArC), 60,86 (CO₂CH₂), 35,11, 35,07, 34,67, 34,14, 33,95, 31,89, 31,80, 31,55 a 14,24 (CO₂CH₂CH₃); IR

(film) 2960, 2925, 2860, 1715 (C=O), 1640, 1605, 1510, 1495, 1460, 1410, 1385, 1365, 1250, 1220, 1205, 1185, 1160, 1095, 1070, 1045, 840, 825 a 765 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 409 (MH^+).

Ethyl-(E)-2-(3-fluorfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2-pentenoát (4t): měřítko = 2,29 mmol, výtěžek = 57 %;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,17–7,24 (m, 2 H, 1 x 2-ArH a 1 x 5-ArH), 7,11 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 6,98 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,94 (zdánlivý tt, J = 2,8 Hz, 1 H, 2-ArH), 6,82 (dd, J = 2,8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,67 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 6,58 (zdánlivý dt, J = 2,8 Hz, 1 H, 2-ArH), 4,17 (q, J = 7 Hz, 2 H, CO_2CH_2), 2,68 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH_2), 2,33 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH_2CH_2), 1,64 (br s, 4 H, CH_2CH_2), 1,25 (s, 6 H, 2 x CH_3), 1,24 (t, J = 7 Hz, 3 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) a 1,21 (s, 6 H, 2 x CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 166,65 (C=O), 162,30 (d, $J^1_{\text{c,f}}$ = 246 Hz, 2-ArC), 144,77, 144,63, 142,73, 137,49, 137,36 (d, $J^3_{\text{c,f}}$ = 8 Hz, 2-ArC), 133,44, 129,25 (d, $J^3_{\text{c,f}}$ = 9 Hz, 2-ArC), 126,56, 125,72, 125,35 (d, $J^4_{\text{c,f}}$ = 3 Hz, 2-ArC), 116,64 ($J^2_{\text{c,f}}$ = 22 Hz, 2-ArC), 114,24 ($J^2_{\text{c,f}}$ = 22 Hz, 2-ArC), 60,92 (CO_2CH_2), 35,12, 35,08, 34,64, 34,14, 33,96, 31,87, 31,80, 31,55 a 14,23 ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); IR (film) 2960, 2930, 2860, 1715 (C=O), 1640, 1610, 1585, 1490, 1460, 1440, 1410, 1385, 1365, 1260, 1230, 1190, 1175, 1135, 1070, 1045, 885, 825 a 790 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 409 (MH^+).

Ethyl-(E)-2-fenyl-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2-pentenoát (4u): měřítko = 2,66 mmol, výtěžek = 53 %;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,23–7,30 (m, 3 H, 2-ArH), 7,17 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 7,08 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 6,99 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,92–6,95 (m, 2 H, 2-ArH), 6,82 (dd, J = 2,8 Hz, 1 H, 5-ArH), 4,17 (q, J = 7 Hz, 2 H, CO_2CH_2), 2,66 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH_2), 2,34 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH_2CH_2), 1,64 (br s, 4 H, CH_2CH_2), 1,25 (s, 6 H, 2 x CH_3), 1,24 (t, J = 7 Hz, 3 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) a 1,21 (s, 6 H, 2 x CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 167,18 (C=O), 144,59, 143,92, 142,58, 137,73, 135,25, 129,57, 127,82, 127,25, 126,53, 125,71, 60,76 (CO_2CH_2), 35,14, 35,09, 34,75, 34,15, 33,94, 31,88, 31,81, 31,47 a 14,25 ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); IR (film) 2960, 2925, 2860, 1715 (C=O), 1495, 1460, 1445, 1385, 1365, 1250, 1205, 1185, 1070, 1045, 1030, 825, 775 a 700 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 391 (MH^+).

Ethyl-(E)-2-(3-trifluormethylfenyl)-5-[3-(1-adamantyl)-4-hydroxyfenyl]-2-pentenoát (4v): měřítko = 6,17 mmol, výtěžek = 32 %; (3:1 E:Z izomerů);

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (E-izomer) 7,53 (d, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,41 (m, 1 H, 2-ArH), 7,24 (s, 1 H, 2-ArH), 7,17 (m, 2 H, C=CH a 2-ArH), 6,89 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,72 (dd, J = 2,8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,51 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 4,87 (s, 1 H, OH), 4,20 (q, J = 7 Hz, 2 H, CO_2CH_2), 2,66 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArCH_2), 2,31 (q, J = 7 Hz, 2 H, ArCH_2CH_2), 2,07 (m, 9 H, adamantyl), 1,76 (s, 6 H, adamantyl) a 1,25 (t, J = 7 Hz, 3 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); (Z)-izomer, zčásti zastíněn: 7,03 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,57 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,26 (m, 1 H, 5-ArH), 4,88 (s, 1 H, OH), 4,27 (q, J = 7 Hz, 2 H, CO_2CH_2), 2,76 (m, 4 H, ArCH_2CH_2) a 1,29 (t, J = 7 Hz, 3 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (E- a Z-izomery) δ 166,64 (C=O), 152,88, 152,81, 145,32, 142,09, 138,93, 136,23, 135,99, 133,20, 133,12, 132,80, 132,34, 130,80, 130,26 (d, $J^2_{\text{c,f}}$ = 32 Hz, 2-ArC), 128,63, 128,34, 127,24, 127,18, 126,49 (d, $J^3_{\text{c,f}}$ = 4 Hz, 2-ArC), 126,3+, 125,90, 124,19 (d, $J^3_{\text{c,f}}$ = 4 Hz, 2-ArC), 116,74, 61,13 (CO_2CH_2 z E-izomeru), 61,05 (CO_2CH_2 z Z-izomeru), 40,54 (adamantyl CH_2 z Z-izomeru), 40,49 (adamantyl CH_2 z E-izomeru), 37,05 (adamantyl CH_2), 36,59 (adamantyl kvaterní), 34,84 (CH_2 z Z-izomeru), 34,42 (CH_2 z E-izomeru), 32,13 (CH_2 z Z-izomeru), 31,91 (CH_2 z E-izomeru), 29,01 (adamantyl CH) a 14,19 ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); IR (film) 3450 (OH), 2905, 2850, 1695 (C=O), 1325, 1255, 1210, 1180 a 760 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 499 (MH^+), 488 (M^+), 487 (M-H^+), 135 ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$). Anal. vypočt. pro $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{F}_3$: C, 72,27; H, 6,67. Nalez. C, 72,70; H, 7,01.

Ethyl-(E)-2-(3-trifluormethylfenyl)-5-[4-(1-adamantyl)-3-hydroxyfenyl]-2-pentenoát (4w): měřítko = 6,17 mmol, výtěžek = 32 %;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,53–7,55 (d, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,41 (t, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,33 (s, 1 H, 2-ArH), 7,10–7,17 (m, 2 H, C=CH a 2-ArH), 7,07 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH),

6,60 (dd, $J = 2,8$ Hz, 1 H, 5-ArH), 6,34 (d, $J = 2$ Hz, 1 H, 5-ArH), 4,83 (s, 1 H, OH), 4,19 (q, $J = 7$ Hz, 2 H, CO_2CH_2), 2,63 (t, $J = 8$ Hz, 2 H, ArCH_2), 2,32 (q, 2 H, ArCH_2CH_2), 2,08 (br s, 9 H, adamantyl), 1,75 (s, 6 H, adamantyl) a 1,24 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 166,60 (C=O), 154,40, 144,98, 139,21, 135,94, 134,40, 133,34, 133,13, 130,30 (d, $J^2_{\text{c,f}} = 32$ Hz, 2-ArC), 128,40, 127,05, 126,47 (d, $J^3_{\text{c,f}} = 4$ Hz, 2-ArC), 124,25 (d, $J^3_{\text{c,f}} = 4$ Hz, 2-ArC), 124,08 (q, $J^1_{\text{c,f}} = 271$ Hz, CF_3), 120,55, 116,73, 61,15 (CO_2CH_2), 40,59 (adamantyl CH_2), 37,04 (adamantyl CH_2), 36,40 (adamantyl kvaterní), 34,00 (CH_2), 31,24 (CH_2), 29,01 (adamantyl CH) a 14,16 ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); IR (KBr) 3460 (OH), 2905, 2850, 1695 (C=O), 1420, 1325, 1265, 1165 a 1125 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 499 (MH^+), 498 (M^+), 497 (M-H^+), 135 ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$). Anal. vypočt. pro $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{F}_3$: C, 72,27; H, 6,67. Nalez. C, 72,64; H, 6,60.

Ethyl-(E)-2-fenyl-5-[4-(1-adamantyl)-3-methoxyfenyl]-2-pentenoát (4x): měřít-
ko = 7,00 mmol, výtěžek = 59 %;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,22–7,33 (m, 3 H, 2-ArH), 7,08 (t, $J = 8$ Hz, 1 H, C=CH), 7,06 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 5-ArH), 6,96–7,01 (m, 2 H, 2-ArH), 6,62 (dd, $J = 2,8$ Hz, 1 H, 5-ArH), 6,54 (d, $J = 2$ Hz, 1 H, 5-ArH), 4,16 (q, $J = 7$ Hz, 2 H, CO_2CH_2), 3,74 (s, 3 H, OCH_3), 2,67 (t, $J = 8$ Hz, 2 H, ArCH_2), 2,37 (q, $J = 8$ Hz, 2 H, ArCH_2CH_2), 2,03–2,08 (m, 9 H, adamantyl), 1,74 (br s, 6 H, adamantyl) a 1,24 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 167,17 (C=O), 158,72, 143,76, 139,50, 136,36, 135,24, 134,57, 129,62, 127,84, 127,29, 126,36, 120,25, 111,97, 60,80 (CO_2CH_2), 54,89 (OCH_3), 40,66, 37,14, 36,68, 34,67, 31,32, 29,11 a 14,24 ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); IR (film) 2905, 2850, 1710 (C=O), 1610, 1465, 1450, 1415, 1250, 1205, 1185, 1165, 1140, 1100, 1045, 1030, 760 a 700 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 445 (MH^+).

Ethyl-(E)-2-(3-trifluormethylfenyl)-5-[2-(1-adamantyl)-4-methoxyfenyl]-2-pentenoát (4y):
měřítka = 1,41 mmol, výtěžek = 41 %;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,54 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,43 (t, $J = 8$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,35 (s, 1 H, 2-ArH), 7,18–7,28 (m, 2 H, C=CH a 2-ArH), 6,90 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 5-ArH), 6,83 (d, $J = 3$ Hz, 1 H, 5-ArH), 6,63 (dd, $J = 3, 8$ Hz, 1 H, 5-ArH), 4,21 (q, $J = 7$ Hz, 2 H, CO_2CH_2), 3,74 (s, 3 H, OCH_3), 2,97 (m, 2 H, ArCH_2), 2,35 (m, 2 H, ArCH_2CH_2), 2,03 (br s, 3 H, adamantyl), 1,91 (m, 6 H, adamantyl), 1,72 (m, 6 H, adamantyl) a 1,26 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 166,54 (C=O), 157,69, 149,05, 144,95, 136,04, 133,06, 132,66, 131,34, 130,40, (d, $J^2_{\text{c,f}} = 32$ Hz, 2-ArC), 128,41, 126,46 (d, $J^3_{\text{c,f}} = 4$ Hz, 2-ArC), 124,30 (d, $J^3_{\text{c,f}} = 4$ Hz, 2-ArC), 113,17, 110,00, 61,12 (CO_2CH_2), 55,09 (OCH_3), 42,10 (adamantyl CH_2), 37,85 (adamantyl kvaterní), 36,74 (adamantyl CH_2), 33,31 (CH_2), 32,66 (CH_2), 29,07 (adamantyl CH) a 14,20 ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); IR (film) 2910, 2850, 1715 (C=O), 1605, 1575, 1465, 1445, 1325, 1255, 1165, 1130, 1075, 760, 710 a 700 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 513 (MH^+), 135 ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$). Přesné hm. spektrum (FAB) Vypočt. pro $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{F}_3$ (MH^+): 513,2617. Nalez. 513,2601.

Ethyl-(E)-2-(3-trifluorfenyl)-3-[4-(1-adamantyl)-3-methoxyfenyl]propenoát (4z): měřít-
ko = 4,26 mmol, výtěžek = 65 %;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,84 (s, 1 H, C=CH), 7,42–7,61 (m, 4 H, 2-ArH), 7,07 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 3-ArH), 6,74 (dd, $J = 2,8$ Hz, 1 H, 3-ArH), 6,32 (d, $J = 2$ Hz, 1 H, 3-ArH), 4,25 (q, $J = 7$ Hz, 2 H, CO_2CH_2), 3,31 (s, 3 H, OCH_3), 1,98 (br s, 9 H, adamantyl), 1,71 (s, 6 H, adamantyl) a 1,27 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 167,23 (C=O), 158,28, 141,14, 140,80, 137,50, 133,53, 132,40, 131,09 (d, $J^2_{\text{c,f}} = 32$ Hz, 2-ArC), 130,07, 129,17, 126,99 (d, $J^3_{\text{c,f}} = 4$ Hz, 2-ArC), 126,56, 124,38 (d, $J^3_{\text{c,f}} = 4$ Hz, 2-ArC), 124,01 (d, $J^1_{\text{c,f}} = 271$ Hz, CF_3), 112,59, 61,32 (CO_2CH_2), 54,17 (OCH_3), 40,26 (adamantyl CH_2), 37,14 (adamantyl kvaterní), 36,99 (adamantyl CH_2), 28,92 (adamantyl CH) a 14,23 ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); IR (film) 2905, 2850, 1710 (C=O), 1325, 1230, 1165 a 1130 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 485 (MH^+), 135 ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$). Anal. vypočt. pro $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{F}_3$: C, 71,88; H, 6,45. Nalez. C, 70,46; H, 6,21.

Ethyl-(E)-2-(3-trifluormethylfenyl)-5-[4-(1-adamantyl)-3-t-butylidimethylsilyloxyfenyl]-2-pentenoát (4aa): měřítka = 4,94 mmol, výtěžek = 59 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,53 (m, 1 H, ArH), 7,39 (m, 1 H, ArH), 7,33 (s, 1 H, ArH), 7,15 (m, 1 H, C=CH), 7,08 (m, 2 H, ArH), 6,60 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,47 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 4,19 (q, J = 7 Hz, 2 H, CO₂CH₂), 2,63 (m, 2 H, ArCH₂), 2,31 (m, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,06 (m, 9 H, adamantyl), 1,74 (s, 6 H, adamantyl), 1,24 (t, J = 7 Hz, 3 H, CO₂CH₂CH₃), 0,99 (s, 9H, SiC(CH₃)₃) a 0,25 (s, 6H, Si(CH₃)₂); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,41 (C=O), 154,58, 144,81, 138,73, 137,46, 135,97, 133,39, 133,05, 128,39, 127,09, 126,47 (d, J_{c,f} = 4 Hz, 2-ArC), 124,23 (d, J_{c,f} = 4 Hz, 2-ArC), 120,33, 119,06, 61,05 (CO₂CH₂), 40,43 (adamantyl CH₂), 37,05 (adamantyl CH₂), 36,55 (adamantyl kvaterní), 34,25 (CH₂), 31,44 (CH₂), 29,03 (adamantyl CH), 26,38 (SiC(CH₃)₃), 18,89 (SiC(CH₃)₃), 14,19 (CO₂CH₂CH₃) a -3,43 (Si(CH₃)₂); IR (film) 2955, 2930, 2905, 2855, 1715 (C=O), 1415, 1325, 1265, 860, 840, 780 a 760 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 613 (MH⁺), 135 (C₁₀H₁₅⁺). Anal. vypočt. pro C₃₆H₄₇O₃F₃Si: C, 70,56; H, 7,73. Nalez. C, 70,47; H, 7,66.

15 Příklad 4

Obecný postup syntézy sloučenin 5

Roztok esteru 4 (1 ekvivalent) v bezvodém tetrahydrofuranu (0,1 až 0,2M) se ochladí na -78 °C pod atmosférou argonu. K tomuto roztoku se přidá roztok diisobutylaluminiumhydridu (1M v hexanech, 2,5 ekvivalentu) a reakční směs se nechá ohřát na 0 °C a potom na teplotu místnosti. Potom se reakční směs rozloží pomalým přidáním methanolu, po němž následuje zpracování nasyceným roztokem chloridu amonného. Výsledná směs se 15 minut míchá a potom rozdělí mezi diethylether a 1N roztok kyseliny chlorovodíkové. Vrstvy se promíchávají tak dlouho, dokud se všechna pevná látka nerozpustí ve vodné fázi. Organická vrstva se oddělí, promyje nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem hořečnatým, prefiltruje a zkoncentruje. Surový produkt se přečistí sloupcovou chromatografií (při poměru silikagelu k surovému produktu 30:1 až 40:1 a za použití pěti až patnáctiprocentního ethylacetátu v hexanech jako elučního činidla). Získá se požadovaná sloučenina.

(Z)-2-(3-Bromfenyl)-3-fenyl-2-propenol (5a): měřítko = 2,14 mmol, výtěžek = 78 %;
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,38–7,43 (m, 2 H, 2-ArH), 7,10–7,20 (m, 5 H, ArH), 6,96–7,00 (m, 2 H, ArH), 6,70 (br s, 1 H, C=CH) a 4,41 (d, J = 1,5 Hz, 2 H, CH₂OH); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 140,81, 139,83, 135,86, 131,50, 130,63, 130,31, 129,22, 128,10, 127,70, 127,18, 122,76 a 68,35 (CH₂OH); IR (film) 3320 (OH), 3060, 3020, 1590, 1560, 1495, 1470, 1450, 1410, 1095, 1070, 1030, 1000, 920, 880, 790, 785 a 700 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 288/290 (M⁺, 1:1), 271/273 (M⁺ - OH, 1:1).

(Z)-2-(3-Bromfenyl)-3-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2-propenol (5b):
měřítko = 5,44 mmol, výtěžek = 99 %;
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,42–7,47 (m, 2 H, 2-ArH), 7,18–7,28 (m, 2 H, 2-ArH), 7,13 (d, J = 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,88 (d, J = 2 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,83 (dd, J = 2,8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,63 (br s, 1 H, C=CH), 4,42 (dd, J = 1,5, 7 Hz, 2 H, CH₂OH), 1,60 (br s, 4 H, CH₂CH₂), 1,20 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 0,98 (s, 6 H, 2 x CH₃); IR (film) 3000–3300 (br, OH), 2950, 2920, 2860, 1555, 1500, 1470, 1460, 1415, 1360, 1350, 1035, 915, 820 a 700 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 398/400 (M⁺, 1:1), 381/383 (M⁺ - OH, 1:1).

(Z)-2-(3-Bromfenyl)-3-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-anthryl)-2-propenol (5c):
měřítko = 2,66 mmol, výtěžek = 87 %;
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,62 (d, J = 9 Hz, 2 H, ArH), 7,39–7,48 (m, 4 H, ArH), 7,13–7,15 (m, 2 H, ArH), 6,83–6,87 (m, 2 H, ArH a C=CH), 4,70 (dd, J = 1,6 Hz, 2 H, CH₂OH), 1,73 (s, 4 H, CH₂CH₂) a 1,34–1,37 (m, 12 H, 4 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 144,72, 144,60, 140,93, 139,29, 132,65, 131,53, 130,87, 130,66, 130,56, 128,34, 128,02, 126,60, 125,89, 125,02, 124,64, 122,76, 68,55 (CH₂OH), 35,04 (CH₂CH₂), 34,58, 34,53 a 32,47 (4 x CH₃); IR (KBr) 3400

(br, OH), 2960, 2925, 2860, 1560, 1470 a 1360 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 451/449 (MH^+ , 1:1), 433/431 ($\text{MH}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 1:1).

(Z)-2-(3-Bromfenyl)-3-(4-decyloxyfenyl)-2-propenol (5d): měřítko = 7,40 mmol, výtěžek = 78 %;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,37–7,42 (m, 2 H, 2-ArH), 7,12–7,24 (m, 2 H, 2-ArH), 6,89 (d, $J = 8$ Hz, 2 H, 3-ArH), 6,61–6,67 (m, 3 H, 2 x 3-ArH a $\text{C}=\text{CH}$), 4,39 (dd, $J = 1,6$ Hz, 2 H, CH_2OH), 3,86 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, ArOCH_2), 1,71 (kvintet, $J = 7$ Hz, 2 H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 1,57 (t, $J = 6$ Hz, 1 H, OH), 1,18–1,43 (m, 14 H, 7 x CH_2) a 0,86 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 158,33, 141,22, 137,61, 131,57, 130,48, 130,36, 128,11, 127,80, 127,62, 122,81, 114,09, 68,74 (CH_2OH), 67,91 (ArOCH_2), 31,89, 29,55, 29,37, 29,31, 29,21, 26,01, 22,68 a 14,12; IR (film) 3400 (br, OH), 2950, 2940, 2920, 2850, 1605, 1590, 1555, 1510, 1475, 1400, 1395, 1375, 1300, 1250, 1175, 1090, 1060, 1050, 1030, 995, 975, 880, 830, 790, 775 a 720 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 444/446 (MH^+ , 1:1).

(Z)-2-(3-Bromfenyl)-3-(3,4-bisdecyloxyfenyl)-2-propenol (5e): měřítko = 0,84 mmol, výtěžek = 87 %;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,39–7,43 (m, 2 H, 2-ArH), 7,15–7,24 (m, 2 H, 2-ArH), 6,67 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 3-ArH), 6,59 (dd, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 3-ArH), 6,58 (s, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 6,42 (d, $J = 2$ Hz, 1 H, 3-ArH), 4,39 (br s, 2 H, CH_2OH), 3,91 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, ArC^4OCH_2), 3,54 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, ArC^3OCH_2), 1,75 (kvint., $J = 7$ Hz, 2 H, $\text{ArC}^4\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 1,59 (kvint., $J = 7$ Hz, 2 H, $\text{ArC}^3\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 1,24–1,40 (m, 28 H, 14 x CH_2) a 0,83–0,89 (m, 6 H, 2 x CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 148,44 (3-ArC⁴), 148,27 (3-ArC³), 141,50, 137,70, 131,80, 130,42, 128,52, 127,78, 122,83, 122,68, 113,90, 112,96, 69,05, 68,75, 68,65, 31,93, 29,65, 29,60, 29,57, 29,37, 29,20, 29,04, 25,98, 25,89, 22,70 a 14,12; IR (KBr) 3100–3400 (br, OH), 2955, 2920, 2850, 1515, 1470, 1425, 1270, 1235 a 1140 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 603/601 (MH^+ , 1:1), 585/583 ($\text{MH}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 1:1).

(Z)-2-(3-Bromfenyl)-5-fenyl-2-pentenol (5f): měřítko = 5,80 mmol, výtěžek = 95 %;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,39 (dt, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,08–7,29 (m, 7 H, 3 x 2-ArH a 4 x 5-ArH), 6,98 (dt, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 5-ArH), 5,77 (t, $J = 7,5$ Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 4,25 (s, 2 H, CH_2OH), 2,67 (t, $J = 7,5$ Hz, 2 H, ArCH_2) a 2,30 (q, $J = 7,5$ Hz, 2 H, ArCH_2CH_2); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 141,17, 140,44, 139,72, 131,33, 130,10, 129,70, 128,78, 128,37, 128,22, 127,17, 125,85, 122,26, 67,70 (CH_2OH), 35,67 a 30,26; IR (film) 3350 (br, OH), 3085, 3060, 3025, 2920, 2860, 1590, 1560, 1495, 1475, 1455, 1410, 1365, 1100, 1080, 1070, 1030, 995, 790, 750, 700, a 670 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 299/301 ($\text{M}^+ - \text{OH}$, 1:1).

(Z)-2-(3-Bromfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2-pentenol (5g): měřítko = 3,20 mmol, výtěžek = 87 %;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,38 (ddd, $J = 1, 2, 8$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,27 (t, $J = 2$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,13–7,24 (m, 2 H, 2-ArH), 7,01 (d, $J = 2$ Hz, 1 H, 5-ArH), 6,95 (dt, $J = 1,8$ Hz, 1 H, 5-ArH), 6,86 (dd, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 5-ArH), 5,80 (m, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 4,26 (m, 2 H, CH_2OH), 2,61 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, ArCH_2), 2,28 (q, $J = 7$ Hz, 2 H, ArCH_2CH_2), 1,44 (m, 1 H, OH), 1,25 (s, 6 H, 2 x CH_3) a 1,24 (s, 6 H, 2 x CH_3); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 144,66, 142,44, 140,63, 139,53, 138,19, 131,47, 130,18, 129,82, 129,42, 127,31, 126,47, 125,75, 122,34, 107,61, 67,88 (CH_2OH), 35,59, 35,18, 35,12, 34,16, 33,96, 31,93 (CH_3), 31,88 a 30,49; IR (film) 3335 (br, OH), 2960, 2925, 2860, 1470, 1460, 1360, 1070, 790, 760 cm^{-1} ; MS (FAB) m/e 426/428 (MH^+ , 1:1). Anal. vypočt. pro $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{BrO}$: C, 70,25; H, 7,31. Nalez. C, 70,15; H, 7,20.

(2Z),(4E)-2-(3-Bromfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-hexadienol (5h): měřítko = 3,47 mmol, výtěžek = 93 %;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,49 (d, $J = 2$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,41 (dt, $J = 2,8$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,19–7,27 (m, 4 H, 2 x 2-ArH a 2 x 5-ArH), 7,09 (dd, $J = 2,8$ Hz, 1 H, 5-ArH), 6,74 (dt, $J = 1,5, 12$ Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 6,45 (br d, $J = 12$ Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 4,46 (d, $J = 1,5$ Hz, 2 H, CH_2OH), 2,22

(d, $J = 1,5$ Hz, 3 H, $C=CCH_3$), 1,65 (br s, 4 H, CH_2CH_2) a 1,24 (s, 12 H, 4 x CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 139,99, 139,07, 131,87, 130,46, 129,86, 127,82, 126,46, 125,19, 123,83, 123,08, 122,47, 122,15, 67,87 (CH_2OH), 35,12, 34,97, 34,30, 34,10, 31,81, 31,75 a 16,11 ($C=CCH_3$); IR (film) 3335 (br, OH), 2960, 2930, 2860, 1590, 1555, 1495, 1470, 1460, 1385, 1360, 1215, 1085, 1070, 885, 825, 785, 760, 700 a 680 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 438/440 (M^+ , 1:1), 421/423 ($M^+ - OH$).

(Z)-2-(3-Bromfenyl)-5-[4-(1-adamantyl)-3-methoxyfenyl]-2-pentenol (5i): měřít-
ko = 5,4 mmol, výtěžek = 78 %;

^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7,36–7,39 (m, 1 H, 2-ArH), 7,23 (t, $J = 2$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,16 (t, $J = 8$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,07 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 3-ArH), 6,94 (dt, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 2-ArH), 6,63 (dd, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 3-ArH), 6,56 (d, $J = 2$ Hz, 1 H, 3-ArH), 5,77 (t, $J = 8$ Hz, 1 H, $C=CH$), 4,25 (d, $J = 5$ Hz, 2 H, CH_2OH), 3,75 (s, 3 H, OCH_3), 2,62 (t, $J = 8$ Hz, 2 H, $ArCH_2$), 2,28 (q, $J = 8$ Hz, 2 H, $ArCH_2CH_2$), 2,05 (br s, 9 H, adamantyl) a 1,74 (br s, 6 Hz, adamantyl); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 158,71, 140,60, 139,93, 139,67, 136,21, 131,49, 130,18, 129,81, 129,22, 127,30, 126,30, 122,32, 120,31, 112,00, 67,85 (CH_2OH), 54,92 (OCH_3), 40,64, 37,14, 36,66, 35,48, 30,33 a 29,10; IR (film) 3355 (br, OH), 2900, 2850, 1560, 1450, 1410 a 1245 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 483/481 (MH^+ , 1:1), 465/463 ($MH^+ - H_2O$, 1:1).

(Z)-2-(3-Bromfenyl)-5-[3-(1-adamantyl)-4-hydroxyfenyl]-2-pentenol (5j): měřít-
ko = 2,6 mmol, výtěžek = 95 %; (3:1, Z:E);

^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (Z-izomer) 7,37 (m, 1 H, 2-ArH), 7,17 (m, 2 H, 2-ArH), 6,99 (m, 1 H, 2-ArH), 5,77 (t, $J = 7$ Hz, 1 H, $C=CH$), 5,09 (br s, 1 H, $ArOH$), 4,26 (s, 2 H, CH_2OH), 2,57 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, $ArCH_2$), 2,25 (q, $J = 7$ Hz, 2 H, $ArCH_2CH_2$), 2,06 (m, 9 H, adamantyl) a 1,76 (s, 6 H, adamantyl); (E-izomer, zčásti zastíněn) 7,55 (m, 1 H, 2-Ar), 5,91 (t, $J = 8$ Hz, 1 H, $C=CH$), 4,21 (s, 2 H, CH_2OH), 2,71 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, $ArCH_2$) a 2,53 (q, $J = 7$ Hz, 2 H, $ArCH_2CH_2$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 153,11, 152,77, 143,39, 140,62, 139,43, 138,33, 136,19, 133,05, 132,64, 131,45, 130,16, 129,99, 129,82, 129,60, 129,38, 127,59, 127,36, 127,15, 126,67, 126,36, 124,86, 122,60, 122,37, 116,83, 116,61, 67,91, 59,45, 40,55, 40,45, 37,08, 36,60, 35,31, 35,08, 31,04, 30,78, 29,05 a 25,61; IR (KBr) 3520 (OH), 3345 (br, OH), 2900, 2850, 1450, 1420, 1240, 1100, 995 a 785 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 466/468 (M^+ , 1:1), 241, 135 ($C_{10}H_{15}^+$). Anal. vypočt. pro $C_{27}H_{31}BrO_2$: C, 69,38; H, 6,68. Nalez. C, 69,06; H, 6,91.

(Z)-2-(3-Bromfenyl)-3-(3,4-bispenyloxyfenyl)-2-propenol (5k): měřít-
ko = 1,67 mmol, výtěžek = 94 %;

^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7,39–7,44 (m, 2 H, 2-ArH), 7,11–7,24 (m, 2 H, 2-ArH), 6,67 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 3-ArH), 6,60 (dd, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 3-ArH), 6,58 (t, $J = 1,5$ Hz, 1 H, $C=CH$), 6,42 (d, $J = 2$ Hz, 1 H, 3-ArH), 4,39 (dd, $J = 1,5, 6$ Hz, 2 H, CH_2OH), 3,91 (t, $J = 6,5$ Hz, 2 H, 3- $ArOCH_2$), 3,54 (t, $J = 6,5$ Hz, 2 H, 3- $ArOCH_2$), 1,71–1,81 (m, 2 H, 3- $ArOCH_2CH_2$), 1,55–1,65 (m, 2 H, 3- $ArOCH_2CH_2$), 1,29–1,44 (m, 8 H, 4 x CH_2) a 0,86–0,92 (m, 6 H, 2 x CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 148,41, 148,23, 141,49, 137,69, 131,78, 130,43, 128,50, 127,79, 127,76, 122,83, 122,68, 113,81, 112,87, 69,00 (3- $ArOCH_2$), 68,75 (CH_2OH), 68,60 (3- $ArOCH_2$), 28,87, 28,70, 28,16, 28,05, 22,46, 22,40, 14,08 a 14,04; IR (film) 3355 (OH), 3265 (OH), 2955, 2930, 2870, 2855, 1515, 1465, 1430, 1270, 1235, 1170, 1140, 1085, 1070, 1035, 985, 800 a 785 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 461/463 (MH^+ , 1:1), 443/445 ($M^+ - OH$).

(Z)-2-(3-Trifluormethylfenyl)-3-(4-decyloxyfenyl)-2-propenol (5l): měřít-
ko = 7,4 mmol, výtěžek = 80 %;

^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7,51–7,54 (m, 2 H, 2-ArH), 7,39–7,42 (m, 2 H, 2-ArH), 6,85 (dt, $J = 3, 8$ Hz, 2 H, 3-ArH), 6,61–6,67 (m, 3 H, 2 x 3-ArH a $C=CH$), 4,44 (dd, $J = 1, 6$ Hz, 2 H, CH_2OH), 3,85 (t, $J = 6$ Hz, $ArOCH_2$), 1,71 (kvint. $J = 6$ Hz, 2 H, $ArOCH_2CH_2$), 1,24–1,41 (m, 14 H, 7 x CH_2), 0,85 (t, $J = 6$ Hz, 3 H, CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 158,40 (3- ArC^4), 139,86, 137,59, 132,57, 130,42 (3- ArC), 129,20, 128,13, 127,99, 125,60 (q, $J^3_{c,f} = 4$ Hz, 2- ArC), 124,16 (q, $J^3_{c,f} = 4$ Hz, 2- ArC), 114,14 (3- ArC), 68,65, 67,93, 31,88, 29,54, 29,36, 29,30, 29,19,

25,99, 22,66 a 14,10; IR (KBr) 3550, 3400 (br, OH), 2960, 2940, 2920, 2850, 1605, 1510, 1475, 1420, 1390, 1325, 1310, 1255, 1180 a 1160 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 434 (M^+), 417 ($MH^+ - H_2O$).

(Z)-2-(3-Trifluormethylfenyl)-3-(3-decyloxyfenyl)-2-propenol (5m): měřitko = 2,7 mmol, výtěžek = 68 %;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,52–7,54 (m, 2 H, 2-ArH), 7,37–7,45 (m, 2 H, 2-ArH), 7,02 (t, $J = 8$ Hz, 1 H, 3-ArH), 6,72 (br s, 1 H, C=CH), 6,65 (dt, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 3-ArH), 6,54 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 3-ArH), 6,42 (t, $J = 2$ Hz, 1 H, 3-ArH), 4,46 (dd, $J = 1, 5$ Hz, 2 H, CH_2OH), 3,58 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, ArOCH_2), 1,55–1,68 (m, 2 H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 1,21–1,37 (m, 14 H, 7 x CH_2) a 0,87 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 158,74 (3-ArC), 139,90, 139,69, 136,94, 132,51, 129,24, 129,09, 128,17, 125,60 (q, $J^3_{\text{c,f}} = 4$ Hz, 2-ArC), 124,24 (q, $J^3_{\text{c,f}} = 4$ Hz, 2-ArC), 121,78, 114,48, 114,29, 68,31, 67,65, 31,89, 29,55, 29,31, 29,08, 25,88, 22,68 a 14,11; IR (film) 3330 (br, OH), 2925, 2855, 1600, 1570, 1470, 1435, 1325, 1265, 1165 a 1130 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 435 (MH^+), 417 ($MH^+ - H_2O$).

(Z)-2-(3-Trifluormethylfenyl)-3-(2-decyloxyfenyl)-2-propenol (5N): měřitko = 5,7 mmol, výtěžek = 99 %, asi 5:3 směs Z:E izomeru. Roztok surové směsi (2,46 g, 5,5 mmol) v pyridinu (23 ml) se při teplotě místnosti smíchá s acetanhydridem (0,73 g, 7,2 mmol) a 4,4-dimethylaminopyridinem (10 mg). Roztok se míchá po dobu 1,5 hodiny, potom se zředí diethyletherem a nalije do dělicí nálevky obsahující 1N roztok kyseliny chlorovodíkové. Vrstvy se promíchají a potom oddělí od sebe a organická vrstva se promyje nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem hořečnatým a zkoncentruje za sníženého tlaku. Surový produkt se přečistí sloupcovou chromatografií (při poměru silikagelu k surovému produktu 40:1 a za použití pěti až desetiprocentního ethylacetátu v hexanech jako elučního činidla). Získá se 1,1 g (42 %) acetátu cílové sloučeniny ve formě jediného izomeru.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,46–7,48 (m, 2 H, 2-ArH), 7,31–7,39 (m, 2 H, 2-ArH), 7,09 (dt, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 3-ArH), 6,98 (br s, 1 H, C=CH), 6,80 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 3-ArH), 6,66 (dd, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 3-ArH), 6,56 (t, $J = 8$ Hz, 1 H, 3-ArH), 4,94 (d, $J = 1$ Hz, 2 H, CH_2OAc), 3,94 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, ArOCH_2), 2,04 (s, 3 H, COCH_3), 1,78 (kvint., $J = 7$ Hz, 2 H, OCH_2CH_2), 1,13–1,50 (m, 14 H, 7 x CH_2) a 0,86 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 170,70 (C=O), 157,03 (3-ArC), 139,27, 134,33, 132,31, 130,09, 128,89, 128,80, 127,07, 125,64 (q, $J^3_{\text{c,f}} = 4$ Hz, 2-ArC), 124,59, 124,06 (q, $J^3_{\text{c,f}} = 4$ Hz, 2-ArC), 119,78, 111,62, 69,00, 68,30, 31,90, 29,62, 29,39, 29,33, 29,20, 26,09, 22,68, 20,92, 18,54 a 14,11; IR (film) 2925, 2855, 1740 (C=O), 1450, 1325, 1245, 1220, 1165 a 1125 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 477 (MH^+), 476 (M^+).

Roztok tohoto acetátu (1,04 g, 2,18 mmol) v methanolu (10,9 ml) se nechá reagovat s 2N roztokem hydroxidu sodného (4,4 ml, 8,7 mmol) a potom se směs 2 hodiny vaří pod refluxem. Roztok se nechá ochladit na teplotu místnosti, nalije se do vody a extrahuje diethyletherem. K vodné vrstvě se přidá chlorid sodný a potom se tato vrstva extrahuje podruhé diethyletherem. Organické vrstvy se spojí, postupně promyjí vodou a nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem hořečnatým, přefiltrují a zkoncentrují. Získá se 0,96 g bezbarvého oleje, který se přečistí sloupcovou chromatografií (při poměru silikagelu k surovému produktu 20:1 a za použití pěti až desetiprocentního ethylacetátu v hexanech jako elučního činidla). Získá se 0,87 g (92 %) produktu (5n) ve formě čirého bezbarvého oleje.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,45–7,51 (m, 2 H, 2-ArH), 7,31–7,40 (m, 2 H, 2-ArH), 7,09 (dt, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 3-ArH), 6,95 (br s, 1 H, C=CH), 6,80 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 3-ArH), 6,67 (dd, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 3-ArH), 6,56 (t, $J = 8$ Hz, 1 H, 3-ArH), 4,52 (dd, $J = 1, 6$ Hz, 2 H, CH_2OH), 3,94 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, OCH_2), 1,78 (kvint., $J = 7$ Hz, 2 H, OCH_2CH_2), 1,21–1,48 (m, 14 H, 7 x CH_2), 0,87 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 157,05, (3-ArC), 139,66, 132,42, 130,19, 128,83, 128,59, 125,52 (q, $J^3_{\text{c,f}} = 4$ Hz, 2-ArC), 124,98, 124,49, 123,95 (q, $J^3_{\text{c,f}} = 4$ Hz, 2-ArC), 119,80, 111,63, 68,41, 68,34, 31,90, 29,62, 29,58, 29,39, 29,34, 29,20, 26,10, 22,68 a 14,11; IR (film) 3380 (br, OH), 2925, 2855, 1580 1325, 1245 a 1125 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 435 (MH^+), 434 (M^+), 417 ($MH^+ - H_2O$).

(Z)-2-(3-Trifluormethylfenyl)-3-[4-(2E),(6E)-3,7-dimethylocta-2,6-dienoxy]fenyl)-2-propenol (5o): měřitko = 2,0 mmol, výtěžek = 67 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,52–7,54 (m, 2 H, 2-ArH), 7,39–7,45 (m, 2 H, 2-ArH), 6,86 (d, J = 8 Hz, 2 H, 3-ArH), 6,63–6,68 (m, 3 H, 2 x 3-ArH a ArCH=C), 5,41 (dt, J = 1, 6,5 Hz, 1 H, C=CHCH₂O), 5,03–5,06 (m, 1 H, CH=C(CH₃)₂), 4,40–4,45 (m, 4 H, ArOCH₂ a CH₂OH), 2,02–2,10 (m, 4 H, C=CHCH₂CH₂) a 1,56–1,68 (m, 9 H, 3 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 158,14 (3-ArC), 141,22, 139,85, 137,67, 132,56, 131,81, 130,93, 130,41, (3-ArC), 129,20, 128,09, 125,61 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 2-ArC), 124,15, 123,77, 119,31, 114,36 (3-ArC), 68,64 (CH₂OH), 64,81 (ArOCH₂), 39,50, 26,27, 25,66, 17,67 a 16,62; IR (film) 3360 (br, OH), 2970, 2920, 1605, 1510, 1325, 1305, 1245, 1175 a 1165 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 431 (MH⁺), 413 (MH⁺ - H₂O).

(Z)-2-(3-Trifluormethylfenyl)-3-(3,4-bisdecyloxyfenyl)-2-propenol (5p): měřitko = 2,37 mmol, výtěžek = 93 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,40–7,55 (m, 4 H, 2-ArH), 6,66 (d, J = 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,65 (d, J = 2 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,57 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,33 (t, J = 2 Hz, 1 H, C=CH), 4,43 (dt, J = 2, 8 Hz, CH₂OH), 3,90 (t, J = 7 Hz, 2 H, CH₂OAr), 3,46 (t, J = 7 Hz, 2 H, CH₂OAr), 1,69–1,79 (m, 2 H, CH₂CH₂O), 1,55–1,63 (m, 3 H, CH₂CH₂O a OH), 1,24–1,45 (m, 28 H, 14 x CH₂), 0,83–0,89 (m, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 148,47, 148,32, 140,22, 137,68, 132,69, 131,50 (q, J_{c,f} = 38 Hz, 2-ArC), 129,31, 128,40, 128,27, 125,73 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 2-ArC), 124,07, (q, J_{c,f} = 4 Hz, 2-ArC), 122,65, 113,78, 113,00, 69,06 (CH₂O), 68,69 (CH₂O), 68,54 (CH₂O), 31,91, 29,59, 29,57, 29,33, 29,18, 29,01, 25,97, 25,82, 22,69 a 14,11; IR (KBr) 3400 (br, OH), 2960, 2920, 2850, 1515, 1475, 1430, 1330, 1270, 1235, 1170, 1140, 1125, 1100, 1070 a 1020 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 590 (M⁺).

(Z)-2-(3-Trifluormethylfenyl)-3-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-anthryl)-2-propenol (5q): měřitko = 3,0 mmol, získá se 1,14 g 2:1 směsi cílové sloučeniny a nečistoty. K míchanému roztoku této směsi (1,12 g) v pyridinu (1,6 ml) se přidá acetanhydrid (0,35 g, 3,5 mmol) a 4,4-dimethylaminopyridin (10 mg), načež se vzniklý roztok 5 hodin míchá při teplotě místnosti. Potom se tento roztok zředí diethyletherem a nalije do 1N roztoku kyseliny chlorovodíkové. Vrstvy se promíchají a potom oddělí od sebe a organická vrstva se promyje nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem hořečnatým a zkoncentruje. Získá se 1,14 g světle žlutého oleje. Tento olej se přečistí sloupcovou chromatografií (při poměru silikagelu k surovému produktu 40:1 a za použití gradientové eluce s tří až patnáctiprocentním ethylacetátem v hexanech jako elučním činidlem). Získá se 0,80 g (20:1 směs Z:E izomeru) acetátu.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,62 (s, 1 H, ArH), 7,54–7,58 (m, 3 H, ArH), 7,47 (s, 1 H, ArH), 7,37–7,40 (m, 3 H, ArH), 6,90 (br s, 1 H, C=CH), 6,77 (dd, J = 2, 9 Hz, 1 H, 3-ArH), 4,94 (d, J = 1 Hz, 2 H, CH₂OAc), 2,05 (s, 3 H, COCH₃), 1,72 (s, 4 H, CH₂CH₂) a 1,33 (br s, 12 H, 4 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 170,72 (C=O), 145,04, 144,74, 139,17, 134,37, 132,70, 132,03, 131,81, 131,54, 131,01, 129,11, 128,70, 126,70, 125,56, 125,08, 124,64, 124,45, 69,28 (CH₂OAc), 34,99 (CH₂CH₂), 34,59, 34,52, 32,44 (4 x CH₃) a 20,95 (COCH₃); IR (KBr) 2960, 2950, 2925, 1735 (C=O), 1325, 1255, 1230, 1160 a 1125 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 481 (MH⁺), 480 (M⁺), 421 (M⁺ - OAc).

Tento acetát (0,77 g, 1,66 mmol) se rozpustí v methanolu (8,3 ml) a tetrahydrofuranu (8,3 ml) a ke vzniklému roztoku se za míchání přidá 2N roztok hydroxidu sodného (3,33 ml, 6,66 mmol). Směs se 2,5 hodiny vaří pod zpětným chladičem, roztok se znovu nechá zchladnout na teplotu místnosti, potom se nalije do nasyceného roztoku chloridu amonného a 2x extrahuje diethyletherem. Organické vrstvy se spojí, postupně promyjí vodou a nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem hořečnatým a zkoncentrují. Získá se 0,74 g širého bezbarvého oleje. Tento surový produkt se přečistí sloupcovou chromatografií (při poměru silikagelu k surovému produktu 20:1 a za použití 10 až 15% ethylacetátu v hexanech jako

elučního činidla). Získá se 0,69 g (celkový výtěžek 56 % vztaženo na výchozí ester) propenolu 5q, ve formě světle žlutého oleje.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,63 (s, 1 H, ArH), 7,54–7,59 (m, 3 H, ArH), 7,47 (s, 1 H, ArH), 7,35–7,42 (m, 3 H, ArH), 6,89 (s, 1 H, C=CH), 6,80 (dd, J = 2, 9 Hz, 1 H, 3-ArH), 4,52 (br s, 2 H, CH₂OH), 1,72 (s, 4 H, CH₂CH₂) a 1,34 (br s, 12 H, 4 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 144,80, 144,67, 139,61, 139,21, 132,80, 132,46, 131,62, 131,30, 130,89, 129,16, 128,82, 128,36, 126,66, 125,75, 125,50 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 2-ArC), 125,01, 124,64, 124,36 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 2-ArC), 122,22, 68,52 (CH₂OH), 35,01 (CH₂CH₂), 34,58, 34,53 a 32,45 (4 x CH₃); IR (film) 3320 (br, OH), 2960, 2930, 1325, 1165 a 1130 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 439 (MH⁺), 421 (MH⁺ - H₂O).

(Z)-2-(3-Trifluormethylfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2-pentenol (5r): měřítko = 1,84 mmol, výtěžek = 87 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,50 (br d, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,37–7,42 (m, 3 H, 2-ArH), 7,17 (d, J = 8 Hz, 5-ArH), 6,99 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,83 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 5,84 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 4,29 (s, 2 H, CH₂OH), 2,61 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,25 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂OH), 1,64 (br s, 4 H, CH₂CH₂), 1,24 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 1,22 (s, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 144,68, 142,48, 139,56, 139,30, 138,08, 132,03, 130,50 (q, J_{c,f} = 32 Hz, 2-ArC), 129,82, 128,71, 126,45, 125,69, 125,27 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 2-ArC), 123,91 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 2-ArC), 67,88 (OCH₂), 35,54, 35,14, 35,09, 34,13, 33,93, 31,87, 31,81 a 30,74; IR (film) 3320 (br, OH), 2960, 2925, 2860, 1460, 1365, 1325, 1310, 1165, 1130, 1110, 1070, 805 a 705 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 399 (M⁺ - OH).

(Z)-2-(4-Fluorfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2-pentenol (5s): měřítko = 2,91 mmol, výtěžek = 68 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,17 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,92–6,99 (m, 5 H, 4 x 2-ArH a 1 x 5-ArH), 6,82 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 5,76 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 4,25 (d, J = 5,5 Hz, 2 H, CH₂OH), 2,59 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,25 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 1,64 (br s, 4 H, CH₂CH₂), 1,36 (t, J = 5,5 Hz, 1 H, OH), 1,24 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 1,22 (s, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 161,90 (d, J_{c,f} = 246 Hz, 2-ArC), 144,62, 144,40, 139,82, 138,28, 134,16, 130,16 (d, J_{c,f} = 8 Hz, 2-ArC), 128,70, 126,49, 126,30, 125,78, 115,12 (J_{c,f} = 21 Hz, 2-ArC), 68,12 (CH₂OH), 35,58, 35,15, 35,10, 34,13, 33,94, 31,90, 31,85 a 30,45; IR (film) 3300 (br, OH), 2960, 2925, 2860, 1600, 1510, 1455, 1385, 1360, 1220 a 835 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 349 (M⁺ - OH).

(Z)-2-(3-Fluorfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2-pentenol (5t): měřítko = 4,16 mmol, výtěžek = 65 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,16–7,28 (m, 2 H, 1 x 2-ArH a 1 x 5-ArH), 6,99 (d, J = 2 Hz, 5-ArH), 6,94 (zdánlivý tt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 6,79–6,86 (m, 2 H, 1 x 5-ArH a 1 x 2-ArH), 6,71 (zdánlivý dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 5,78 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 4,26 (d, J = 5 Hz, 2 H, CH₂OH), 2,61 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,28 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 1,65 (br s, 4 H, CH₂CH₂), 1,40 (t, J = 5 Hz, 1 H, OH), 1,24 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 1,23 (s, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 162,64 (d, J_{c,f} = 246 Hz, 2-ArC), 144,66, 142,45, 140,67 (d, J_{c,f} = 8 Hz, 2-ArC), 139,73, 138,21, 129,69 (d, J_{c,f} = 8 Hz, 2-ArC), 129,13, 126,48, 126,41, 125,76, 124,29 (d, J_{c,f} = 5 Hz, 2-ArC), 115,52 (J_{c,f} = 21 Hz, 2-ArC), 113,98 (J_{c,f} = 21 Hz, 2-ArC), 67,92 (CH₂OH), 35,55, 35,15, 35,10, 34,15, 33,95, 31,89, 31,84 a 30,48; IR (film) 3300 (br, OH), 3020, 2960, 2925, 2860, 1610, 1580, 1490, 1460, 1435, 1410, 1385, 1360, 1260, 1235, 1220, 1190, 1090, 1070, 1005, 890, 825, 785, 760, 720 a 700 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 349 (M⁺ - OH).

(Z)-2-Fenyl-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2-pentenol (5u): měřítko = 1,10 mmol, výtěžek = 74 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,23–7,32 (m, 3 H, 2-ArH), 7,16 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 7,00–7,07 (m, 3 H, 1 x 5-ArH a 2 x 2-ArH), 6,84 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 5,76 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 4,29 (s, 2 H, CH₂OH), 2,61 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,28 (q, J = 8 Hz, 2 H,

ArCH₂CH₂), 1,66 (br s, 4 H, CH₂CH₂), 1,44 (br s, 1 H, OH), 1,24 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 1,22 (s, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 144,57, 142,31, 140,77, 138,44, 138,33, 128,56, 128,26, 128,19, 127,10, 126,47, 126,36, 125,76, 68,10 (CH₂OH), 35,70, 35,18, 35,12, 34,15, 33,93, 31,91, 31,86 a 30,43; IR (film) 3340 (br, OH), 2960, 2925, 2860, 1495, 1455, 1440, 1385, 1360, 1090, 1070, 1025, 1000, 825, 760 a 700 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 331 (MH⁺ - H₂O).

(Z)-2-(3-Trifluormethylfenyl)-5-[3-(1-adamantyl)-4-hydroxyfenyl]-2-pentenol (5v): měřít-
ko = 1,4 mmol, výtěžek = 81 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,51 (d, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,42 (t, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH),
7,34 (s, 1 H, 2-ArH), 7,23 (d, J = 7 Hz, 1 H, 2-ArH), 6,90 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,73 (dd,
J = 2,8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,50 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 5,82 (m, 1 H, C=CH), 4,71 (s, 1 H,
ArOH), 4,30 (d, J = 6 Hz, 2 H, CH₂OH), 2,58 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,23 (q, J = 7 Hz, 2 H,
ArCH₂CH₂), 2,07 (br s, 9 H, adamantyl), 1,75 (s, 6 H, adamantyl) a 1,44 (t, J = 6 Hz, 1 H, OH);
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 152,63, 139,56, 139,30, 136,15, 133,13, 132,08, 130,63 (d,
J_{c,f} = 32 Hz, 2-ArC), 129,89, 128,72, 127,18, 126,32, 125,26 (d, J_{c,f} = 4 Hz, 2-ArC), 123,92 (d,
J_{c,f} = 4 Hz, 2-ArC), 116,61, 67,92 (CH₂OH), 40,55 (adamantyl CH₂), 37,05 (adamantyl CH₂),
36,58 (adamantyl kvaterní), 35,27, 30,76 a 29,02 (adamantyl CH); IR (KBr) 3430 (OH), 3250
(br, OH), 2900, 1325, 1170, 1160, 1125, 1075 a 990 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 456 (M⁺), 455 (M-H)⁺,
241, 135 (C₁₀H₁₅⁺). Anal. vypočt. pro C₂₈H₃₁F₃O₂: C, 73,66; H, 6,84. Nalez. C, 73,86; H, 6,87.

(Z)-2-(3-Trifluormethylfenyl)-5-[3-(1-adamantyl)-4-methoxyfenyl]-2-pentenol (5w): získá
se z (Z)-2-(3-trifluormethylfenyl)-5-[3-(1-adamantyl)-4-hydroxyfenyl]-2-pentenolu (5v)
reakcí s dimethylsulfátem (0,25 g, 2,0 mmol) a uhlíčanem draselným (0,19 g, 1,3 mmol) v reflu-
xujícím acetonu (10 ml), prováděnou po dobu 6 hodin. Měřítka = 0,87 mmol, výtěžek = 78 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,51 (m, 1 H, 2-ArH), 7,42 (t, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,35 (s, 1 H,
2-ArH), 7,24 (m, 1 H, 2-ArH), 6,92 (m, 1 H, 5-ArH), 6,86 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,74
(d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 5,84 (m, 1 H, C=CH), 4,30 (m, 2 H, CH₂OH), 3,78 (s, 3 H, OCH₃),
2,61 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,25 (q, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,04 (br s, 9 H, adamantyl),
1,75 (s, 6 H, adamantyl) a 1,42 (t, J = 6 Hz, 1 H, OH); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 157,13,
139,57, 139,36, 138,28, 132,82, 132,08, 130,62 (d, J_{c,f} = 32 Hz, 2-ArC), 129,91, 128,71, 126,82,
126,25, 125,91, 125,27 (d, J_{c,f} = 4 Hz, 2-ArC), 123,90 (d, J_{c,f} = 4 Hz, 2-ArC), 111,61, 67,92
(CH₂OH), 55,04 (OCH₃), 40,60 (adamantyl CH₂), 37,13 (adamantyl CH₂), 36,86 (adamantyl
kvaterní), 35,31, 30,77 a 29,10 (adamantyl CH); IR (film) 3345 (br, OH), 2905, 2850, 1325,
1235, 1165 a 1130 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 470 (M⁺), 469 (M-H)⁺, 255, 135 (C₁₀H₁₅⁺). Anal. vypočt.
pro C₂₉H₃₃F₃O₂: C, 74,02; H, 7,07. Nalez. C, 73,96; H, 7,05.

(Z)-2-Fenyl-5-[3-(1-adamantyl)-4-methoxyfenyl]-2-pentenol (2,5:1, Z:E) (5x): získá se ve
třech stupních z (Z)-1-(terc.butyl-dimethylsiloxo)-2-fenyl-5-[3-(1-adamantyl)-4-terc.butyl-
dimethylsiloxo-fenyl]-2-pentenu, což je vedlejší produkt získaný při syntéze sloučeniny 7j. Bis-
silylether (0,700 g, 1,14 mmol) se rozpustí ve 30 ml směsi kyseliny octové, tetrahydrofuranu a
vody (3:1:1) a směs se 48 hodin míchá. Rozpouštědlo se odstraní odpařením za sníženého tlaku a
roztok zbytku, 2-fenyl-5-[3-(1-adamantyl)-4-terc.butyl-dimethylsiloxo-fenyl]-2-pentenolu
(2,5:1, Z:E) v tetrahydrofuranu (10 ml) se smíchá s 1,1M roztokem tetrabutylamoniumfluoridu
v tetrahydrofuranu (1,44 ml, 1,59 mmol). Směs se po dobu 30 minut míchá při teplotě místnosti a
potom se k ní přidá nasycený roztok chloridu amonného (10 ml), aby došlo k jejímu rozkladu.
Roztok se rozdělí mezi ether a vodu a organická fáze se oddělí, vysuší bezvodým síranem
hořečnatým, přefiltruje a zkoncentruje. Získá se 2-fenyl-5-[3-(1-adamantyl)-4-hydroxyfenyl]-
2-pentenol (2,5:1, Z:E):

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (Z-izomer) 7,25-7,34 (m, 3 H, 2-ArH), 7,09-7,12 (m, 2 H, 2-
ArH), 6,91 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,75 (dd, J = 8, 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,49 (d, J = 8 Hz, 1 H,
5-ArH), 5,75 (t, J = 7 Hz, 1 H, C=CH), 4,30 (m, 2 H, CH₂OH), 2,58 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂),
2,28 (q, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,08 (s, 9 H, adamantyl) a 1,73 (s, 6 H, adamantyl); (E-
izomer, zčásti zastíněn) 7,40 (m, 1 H, 2-ArH), 6,97 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,86 (dd, J = 2,
8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,51 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 5,91 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH) a 2,71 (t, J = 8

Hz, 2 H, ArCH₂); IR (KBr) 3520 (OH), 3345 (OH), 2900, 2850, 1240 a 700 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 389 (MH⁺), 388 (M⁺), 371, 241, 135 (C₁₀H₁₅⁺); anal. vypočt. pro C₂₇H₃₂O₂ • 0,3 CH₃CO₂CH₂CH₃: C, 81,62; H, 8,36. Nalez. C, 81,62; H, 8,32.

- 5 2-Fenyl-5-[3-(1-adamantyl)-4-hydroxyfenyl]-2-pentenol (2,5:1, Z:E, 0,600 g, 1,55 mmol) se nechá reagovat s dimethylsulfátem (0,195 g, 1,55 mmol) a práškovitým uhlíčanem draselným (0,214 g, 1,55 mmol) v refluxujícím acetonu po dobu 18 hodin. Potom se reakční směs ochladí a zkoncentruje za sníženého tlaku. Zbytek se přečistí sloupcovou chromatografií (za použití methylenchloridu a potom 5% methanolu v methylenchloridu jako elučního činidla). Získá se 385 mg (celkový výtěžek 84 %) sloučeniny 5x ve formě 3:1 směsi Z:E izomeru.
- 10 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (Z-izomer) 7,37–7,22 (m, 3 H, 2-ArH), 7,12 (m, 2 H, 2-ArH), 6,95 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,88 (dd, J = 8, 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,77 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 5,78 (t, J = 7 Hz, 1 H, C=CH), 4,31 (m, 2 H, CH₂OH), 3,79 (s, 3 H, OCH₃), 2,58 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,32 (q, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,02 (s, 9 H, adamantyl) a 1,76 (s, 6 H, adamantyl); (E-izomer, zčásti zastíněn 7,41 (m, 1 H, 2-ArH), 5,92 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH) a 2,73 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂).

- (Z)-2-(3-Trifluormethylfenyl)-5-[4-(1-adamantyl)-3-hydroxyfenyl]-2-pentenol (5y): měřítko = 1,8 mmol, výtěžek = 83 %;
- 20 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,51 (m, 1 H, 2-ArH), 7,40 (m, 1 H, 2-ArH), 7,35 (s, 1 H, 2-ArH), 7,15 (d, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,06 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,60 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,36 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 5,80 (m, 1 H, C=CH), 5,00 (s, 1 H, ArOH), 4,28 (m, 2 H, CH₂OH), 2,56 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,23 (q, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,08 (br s, 9 H, adamantyl) a 1,75 (s, 6 H, adamantyl); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 154,34, 139,88, 139,58, 139,23, 134,18, 132,09, 130,62 (d, J_{c,f}² = 32 Hz, 2-ArC), 129,59, 128,76, 126,87, 125,26 (d, J_{c,f}³ = 3 Hz, 2-ArC), 124,09 (q, J_{c,f}¹ = 271 Hz, CF₃), 123,97 (d, J_{c,f}³ = 3 Hz, 2-ArC), 120,63, 116,92, 67,79 (CH₂OH), 40,62 (adamantyl CH₂), 37,05 (adamantyl CH₂), 36,38 (adamantyl kvaterní), 34,85, 30,11 a 29,03 (adamantyl CH); IR (film) 3500 (OH), 3280 (br, OH), 2910, 2870, 2850, 1420, 1320, 1310, 1165, 1125, 1085 a 1070 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 455 (M-H)⁺, 135 (C₁₀H₁₅⁺). Anal. vypočt. pro C₂₈H₃₁F₃O₂: C, 73,66; H, 6,84. Nalez. C, 73,58; H, 6,84.

- (Z)-2-(3-Trifluormethylfenyl)-5-[4-(1-adamantyl)-3-methoxyfenyl]-2-pentenol (5z) se získá z (Z)-2-(3-trifluormethylfenyl)-5-[4-(1-adamantyl)-3-hydroxyfenyl]-2-pentenolu (5y) reakcí s dimethylsulfátem (0,25 g, 2,0 mmol) a uhlíčanem draselným (0,19 g, 1,3 mmol) v refluxujícím acetonu (10 ml), za dobu 56 hodin. Měřítko = 1,3 mmol, výtěžek = 82 %.
- 35 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,51 (m, 1 H, 2-ArH), 7,40 (m, 2 H, 2-ArH), 7,17 (d, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,07 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,63 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,55 (d, J = 2 Hz, 5-ArH), 5,84 (m, 1 H, C=CH), 4,29 (d, J = 1 Hz, 2 H, CH₂OH), 3,74 (s, 3 H, OCH₃), 2,63 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,27 (q, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,05 (br s, 9 H, adamantyl), 1,74 (br s, 6 H, adamantyl) a 1,47 (br s, 1 H, OH); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 158,72, 139,85, 139,72, 139,30, 136,26, 132,08, 130,61 (d, J_{c,f}² = 32 Hz, 2-ArC), 129,62, 128,73, 126,31, 125,29 (d, J_{c,f}³ = 4 Hz, 2-ArC), 124,10 (q, J_{c,f}¹ = 271 Hz, CF₃), 123,93 (d, J_{c,f}³ = 4 Hz, 2-ArC), 120,29, 111,94, 67,83 (CH₂OH), 54,55 (OCH₃), 40,67 (adamantyl CH₂), 37,14 (adamantyl CH₂), 36,38 (adamantyl kvaterní), 35,48, 33,31 a 29,10 (adamantyl CH); IR (film) 3355 (OH), 2905, 2850, 1325, 1250, 1165, 1130, 1100 a 1070 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 470 (M⁺), 469 (M-H)⁺, 135 (C₁₀H₁₅⁺). Přesné hm. spektrum (FAB). Vypočt. pro C₂₉H₃₄F₃O₂ (MH⁺) 471,2511. Nalez. 471,2496. Anal. vypočt. pro C₂₉H₃₃F₃O₂ • 0,1 CH₂Cl₂: C, 72,96; H, 6,99. Nalez. C, 72,88; H, 7,10.

- (Z)-2-Fenyl-5-[4-(1-adamantyl)-3-methoxyfenyl]-2-pentenol (5aa): měřítko = 3,82 mmol, výtěžek = 91 %;
- 50 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,20–7,33 (m, 3 H, 2-ArH), 7,03–7,07 (m, 3 H, 2 x 2-ArH a 1 x 5-ArH), 6,64 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,55 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 5,75 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 4,29 (s, 2 H, CH₂OH), 3,74 (s, 3 H, OCH₃), 2,62 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,30 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,03–2,08 (m, 9 H, adamantyl) a 1,74 (br s, 6 H, adamantyl);

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 158,68, 140,92, 140,22, 138,33, 136,10, 128,59, 128,26, 128,01, 127,11, 126,20, 120,32, 112,01, 68,06 (CH_2OH), 54,89 (OCH_3), 40,68, 37,14, 36,65, 35,62, 30,27 a 29,11; IR (film) 3350 (br, OH), 2904, 2848, 1610, 1494, 1452, 1412, 1246, 1162, 1138, 1102, 1090, 1042, 1026, 1002, 808, 760 a 702 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 402 (M^+), 385 ($\text{M}^+ - \text{OH}$).

5

(Z)-2-(3-Trifluormethylfenyl-5-[2-(1-adamantyl)-4-hydroxyfenyl]-2-pentenol (5bb): měřít-
ko = 0,48 mmol, výtěžek = 88 %;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,52 (m, 1 H, 2-ArH), 7,43 (m, 2 H, 2-ArH), 7,33 (m, 1 H, 2-ArH), 6,93 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 5-ArH), 6,82 (d, $J = 3$ Hz, 1 H, 5-ArH), 6,62 (dd, $J = 3, 8$ Hz, 1 H, 5-ArH), 5,90 (m, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 4,34 (m, 2 H, CH_2OH), 3,74 (s, 3 H, OCH_3), 2,90 (m, 2 H, ArCH_2), 2,26 (m, 2 H, ArCH_2CH_2), 2,02 (br s, 3 H, adamantyl), 1,92 (m, 6 H, adamantyl), 1,73 (m, 6 H, adamantyl) a 1,51 (br s, 1 H, OH); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 157,52, 148,97, 139,52, 139,33, 132,67, 132,08, 130,75 (d, $J_{\text{c,f}}^2 = 32$ Hz, 2-ArC), 129,59, 128,78, 125,15 (d, $J_{\text{c,f}}^3 = 4$ Hz, 2-ArC), 124,03 (d, $J_{\text{c,f}}^3 = 4$ Hz, 2-ArC), 113,02, 109,90, 67,83 (CH_2OH), 55,08 (OCH_3), 42,07 (adamantyl CH_2), 37,85 (adamantyl kvaterní), 36,77 (adamantyl CH_2), 33,66, 32,35 a 29,10 (adamantyl CH); IR (film) 3390 (br, OH), 2910, 2850, 1325, 1165, 1125 a 1070 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 472 (MH^+), 470 (M^+), 469 ($\text{M}-\text{H}^+$), 255, 135 ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$).

(Z)-2-(3-Trifluormethylfenyl-3-[4-(1-adamantyl)-3-methoxyfenyl]-2-propenol (5cc): měřít-
ko = 2,48 mmol, výtěžek = 90 %;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,55 (m, 2 H, 2-ArH), 7,45 (m, 2 H, 2-ArH), 7,01 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 3-ArH), 6,69 (s, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 6,61 (dd, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 3-ArH), 6,32 (d, $J = 2$ Hz, 1 H, 3-ArH), 4,44 (d, $J = 5$ Hz, 2 H, CH_2OH), 3,34 (s, 3 H, OCH_3), 1,98 (s, 9 H, adamantyl) a 1,69 (m, 7 H, 6 x adamantyl a OH); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 158,22, 140,17, 139,08, 138,14, 134,07, 132,56, 131,23 (d, $J_{\text{c,f}}^2 = 32$ Hz, 2-ArC), 129,36, 127,99, 126,29, 125,75 (d, $J_{\text{c,f}}^3 = 4$ Hz, 2-ArC), 124,16 (d, $J_{\text{c,f}}^3 = 4$ Hz, 2-ArC), 122,11, 68,60 (CH_2OH), 54,25 (OCH_3), 40,42 (adamantyl CH_2), 37,06 (adamantyl CH_2), 36,83 (adamantyl kvaterní) a 29,01 (adamantyl CH); IR (KBr) 3385 (br, OH), 2905, 2850, 1325, 1130 a 1070 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 443 (MH^+), 442 (M^+), 441 ($\text{M}-\text{H}^+$), 135 ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$). Anal. vypočt. pro $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{F}_3\text{O}_2 \cdot 0,3 \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$: C, 72,23; H, 6,75. Nalez. C, 72,37; H, 6,59.

(Z)-2-(3-Trifluormethylfenyl-5-[4-(1-adamantyl)-3-*t*-butyldimethylsilyloxyfenyl]-2-pentenol (5dd): měřít-
ko = 6,7 mmol, výtěžek = 82 %;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,51 (m, 1 H, 2-ArH), 7,40 (m, 2 H, 2-ArH), 7,19 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,07 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 5-ArH), 6,61 (dd, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 5-ArH), 6,48 (d, $J = 2$ Hz, 1 H, 5-ArH), 5,83 (m, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 4,29 (d, $J = 5$ Hz, 2 H, CH_2OH), 2,56 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, ArCH_2), 2,23 (m, 2 H, ArCH_2CH_2), 2,06 (br s, 9 H, adamantyl), 1,74 (s, 6 H, adamantyl), 1,43 (m, 1 H, OH), 0,99 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) a 0,26 (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 154,50, 139,76, 139,43, 139,28, 137,17, 132,07, 130,88, 129,50, 128,75, 126,88, 125,24 (d, $J_{\text{c,f}}^3 = 4$ Hz, 2-ArC), 123,97 (d, $J_{\text{c,f}}^3 = 4$ Hz, 2-ArC), 120,38, 119,15, 67,85 (CH_2OH), 40,46 (adamantyl CH_2), 37,07 (adamantyl CH_2), 36,52 (adamantyl kvaterní) 35,16, 3,32, 29,04 (adamantyl CH), 26,39 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 18,90 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) a -3,42 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); IR (film) 3320 (br, OH), 2930, 2905, 2850, 1325, 1265, 1255, 1165, 1130, 855 a 835 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 571 (MH^+), 570 (M^+), 569 ($\text{M}-\text{H}^+$), 135 ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$). Přesné hm. spektrum (FAB). Vypočt. pro $\text{C}_{34}\text{H}_{45}\text{F}_3\text{O}_2\text{Si}$ (M^+): 570,3141. Nalez. 570,3122.

Příklad 5

Obecný postup syntézy sloučeniny 6

Roztok alkoholu 5 (1 ekvivalent) v bezvodém methylenchloridu (0,1 – 0,2M) se pod atmosférou argonu ochladí na teplotu -10 až 0 °C. Ke vzniklému roztoku se přidá terc.butyldimethyl-chlorsilan (1,3 ekvivalentu) v jedné dávce a potom 4-dimethylaminopyridin (0,05 ekvivalentu).

Dále se přikape triethylamin (1,4 ekvivalentu) a reakční směs se 2 až 5 hodin míchá při 0 až 25 °C. Potom se směs rozdělí mezi diethylether a nasycený roztok chloridu amonného a organický vrstva se promyje nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem hořečnatým, přefiltruje a zkoncentruje. Surový zbytek se přečistí sloupcovou chromatografií (při poměru silikagelu k surovému produktu 20:1 a za použití dvou až čtyřprocentního ethylacetátu v hexanech jako elučního činidla). Získá se požadovaný produkt.

(Z)-1-(t-Butyldimethylsiloxy)-2-(3-bromfenyl)-3-fenyl-2-propen (6a): měřítko = 2,62 mmol, výtěžek = 96 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,39 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,35 (t, J = 2 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,06–7,24 (m, 5 H, ArH), 6,95–6,98 (m, 2 H, ArH), 6,70 (t, J = 2 Hz, 1 H, C=CH), 4,37 (d, J = 2 Hz, 2 H, CH₂OSi), 0,92 (s, 9 H, Si(C(CH₃)₃)) a 0,07 (s, 6 H, Si(CH₃)₂); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 139,87, 136,30, 131,58, 130,35, 130,14, 129,17, 128,01, 127,72, 126,78, 125,87, 122,52, 67,80 (CH₂O), 29,71 (SiC(CH₃)₃), 25,91 (SiC(CH₃)₃) a -5,34 (Si(CH₃)₂); IR (film) 2955, 2930, 2885, 2855, 1560, 1472, 1250, 1125, 1075, 1005, 880, 840, 780, 750 a 695 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 401/403 (MH⁺, 1:1).

(Z)-1-(t-Butyldimethylsiloxy)-2-(3-bromfenyl)-3-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2-propen (6b): měřítko = 5,41 mmol, výtěžek = 98 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,42 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,38 (t, J = 2 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,09–7,24 (m, 3 H, ArH), 6,85 (d, J = 2 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,83 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,63 (s, 1 H, C=CH), 4,38 (s, 2 H, CH₂OSi), 1,60 (br s, 4 H, CH₂CH₂), 1,20 (s, 6 H, 2 x CH₃), 0,98 (s, 6 H, 2 x CH₃), 0,95 (s, 9 H, Si(C(CH₃)₃)) a 0,07 (s, 6 H, Si(CH₃)₂).

(Z)-1-(t-Butyldimethylsiloxy)-2-(3-bromfenyl)-3-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-anthryl)-2-propen (6c): měřítko = 2,3 mmol, výtěžek = 97 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,61 (d, J = 6 Hz, 2 H, ArH), 7,37–7,60 (m, 4 H, ArH), 7,08–7,15 (m, 2 H, ArH), 6,83–6,87 (m, 2 H, ArH a C=CH), 4,22 (d, J = 1 Hz, 2 H, CH₂OSi), 1,73 (s, 4 H, CH₂CH₂), 1,27–1,30 (m, 12 H, 4 x CH₃), 0,95 (s, 9 H, Si(C(CH₃)₃)) a 0,10 (s, 6 H, Si(CH₃)₂); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 153,16, 144,42, 141,47, 139,34, 133,13, 131,68, 131,62, 130,71, 131,36, 130,08, 128,02, 126,44, 126,38, 126,10, 124,95, 124,58, 122,51, 67,86 (CH₂OSi), 35,07 (CH₂CH₂), 34,55, 34,53, 32,48 (4 x CH₃), 29,72, 25,95 (SiC(CH₃)₃), 18,46 (SiC(CH₃)₃) a -5,29 (Si(CH₃)₂); IR (film) 2955, 2930, 2860, 1470, 1360, 1255, 1125 a 1110 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 563/561 (MH⁺, 1:1), 433/431 (MH⁺ - OTBDMS, 1:1).

(Z)-1-(t-Butyldimethylsiloxy)-2-(3-bromfenyl)-3-(4-decyloxyfenyl)-2-propen (6d): měřítko = 5,70 mmol, výtěžek = 97 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,35–7,41 (m, 2 H, 2-ArH), 7,16 (t, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,09 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 6,88 (d, J = 8 Hz, 2 H, 3-ArH), 6,61–6,66 (m, 3 H, 2 x 3-ArH a C=CH), 4,34 (d, J = 1 Hz, 2 H, CH₂OSi), 3,85 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArOCH₂), 1,71 (kvintet, J = 7 Hz, 2 H, ArOCH₂CH₂), 1,20–1,42 (m, 14 H, 7 x CH₂), 0,91 (s, 9 H, Si(C(CH₃)₃)), 0,85 (t, J = 7 Hz, 3 H, CH₃) a 0,06 (s, 6 H, Si(CH₃)₂); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 158,02, 141,74, 137,65, 131,69, 130,35, 130,19, 130,17, 128,62, 127,83, 125,61, 122,54, 114,00, 68,08 (CH₂OSi), 67,88 (ArOCH₂), 31,89, 29,72, 29,56, 29,38, 29,32, 29,23, 26,02, 25,91 (SiC(CH₃)₃), 22,69, 18,43 (SiC(CH₃)₃), 14,13 a d -5,40 (Si(CH₃)₂); IR (film) 2955, 2930, 2855, 1605, 1560, 1510, 1470, 1300, 1250, 1180, 1130, 1110, 1070, 1025, 1005, 885, 840, 780 a 695 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 559/561 (MH⁺, 1:1).

(Z)-1-(t-Butyldimethylsiloxy)-2-(3-bromfenyl)-3-(3,4-bisdecyloxyfenyl)-2-propen (6e): měřítko = 1,6 mmol, výtěžek = 100 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,37–7,40 (m, 2 H, 2-ArH), 7,21 (t, J = 9 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,11 (dt, J = 1, 9 Hz, 1 H, 2-ArH), 6,66 (d, J = 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,59 (dd, J = 2, 9 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,58 (br s, 1 H, C=CH), 6,40 (d, J = 2 Hz, 1 H, 3-ArH), 4,34 (d, J = 2 Hz, 2 H, CH₂OSi), 3,90 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArC⁴OCH₂), 3,53 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArC³OCH₂), 1,75 (kvint., J = 7 Hz,

2 H, $\text{ArC}^4\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 1,61 (kvint., $J = 7$ Hz, 2 H, $\text{ArC}^3\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 1,11–1,40 (m, 28 H, 14 x CH_2), 0,83–0,92 (m, 6 H, 2 x CH_3), 0,91 (s, 9 H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$) a 0,05 (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 148,24 (3–ArC), 148,11 (3–ArC), 142,01, 137,80, 131,92, 130,19, 130,12, 129,07, 127,85, 125,86, 122,51, 113,90, 113,04, 69,09, 68,61, 68,16, 31,93, 31,91, 29,65, 29,60, 29,57, 29,37, 29,22, 29,05, 25,98, 25,91 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 22,69, 18,43 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 14,12 a –5,35 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); IR (film) 2955, 2925, 2855, 1515, 1470, 1270, 1260, 1240, 1140, 1085, a 1070 cm^{-1} ; MS (FAB) m/e 717/715 (MH^+ , 1:1).

(Z)–1–(t-Butyldimethylsiloxy)–2–(3-bromfenyl)–5-fenyl–2-penten (6f): měřítko = 1,57 mmol, výtěžek = 98 %; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,39 (dt, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 2–ArH), 7,07–7,27 (m, 7 H, 3 x 2–ArH) a 4 x 5–ArH), 6,98 (dt, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 5–ArH), 5,75 (tt, $J = 1,5, 7,5$ Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 4,25 (d, $J = 1,5$ Hz, 2 H, CH_2OSi), 2,65 (t, $J = 7,5$ Hz, 2 H, ArCH_2), 2,26 (q, $J = 7,5$ Hz, 2 H, ArCH_2CH_2), 0,87 (s, 9 H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$) a 0,00 (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 141,43, 141,01, 139,35, 131,47, 129,77, 129,42, 128,15, 127,29, 126,51, 125,72, 121,94, 67,09 (CH_2OSi), 35,82, 30,16, 25,77 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 18,27 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$) a –5,52 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); IR (film) 3085, 3060, 3025, 3030, 2955, 2930, 2895, 2855, 1590, 1560, 1495, 1470, 1460, 1455, 1360, 1255, 1125, 1090, 1070, 1050, 1005, 840, 815, 775, 750, 700 a 675 cm^{-1} ; MS (FAB) m/e 429/431 (M^+ , 1:1), 373/375 ($\text{M}^+ - t\text{-Bu}$).

(Z)–1–(t-Butyldimethylsiloxy)–2–(3-bromfenyl)–5–(5,6,7,8-tetrahydro–5,5,8,8-tetramethyl–2-naftyl)–2-penten (6g): měřítko = 2,4 mmol, výtěžek = 94 %; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,35 (ddd, $J = 1, 2, 8$ Hz, 1 H, 2–ArH), 7,23 (t, $J = 2$ Hz, 1 H, 2–ArH), 7,18 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 2–ArH), 7,13 (t, $J = 8$ Hz, 1 H, 2–ArH), 7,01 (d, $J = 2$ Hz, 1 H, 5–ArH), 6,84–6,91 (m, 2 H, 5–ArH), 5,77 (t, $J = 7$ Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 4,22 (d, $J = 1$ Hz, 2 H, CH_2OSi), 2,60 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, ArCH_2), 2,25 (q, $J = 7$ Hz, 2 H, ArCH_2CH_2), 1,65 (s, 4 H, CH_2CH_2), 1,25 (s, 6 H, 2 x CH_3), 1,23 (s, 6 H, 2 x CH_3), 0,87 (s, 9 H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$) a 0,00 (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 144,58, 142,27, 141,22, 139,19, 138,43, 131,63, 129,84, 129,55, 127,44, 127,13, 126,45, 126,37, 125,80, 122,03, 67,27 (CH_2OSi), 35,70, 35,21, 35,14, 34,15, 33,94, 31,93, 31,87, 30,32, 25,91 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$) a 18,39 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$); IR (film) 2955, 2930, 2855, 1470, 1460, 1125, 840 a 775 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 539/541 (M-H^+ , 1:1). Anal. vypočet. pro $\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{OSiBr}$: C, 68,74; H, 8,37. Nalez. C, 69,02; H, 8,34.

(2Z),(4E)–1–(t-Butyldimethylsiloxy)–2–(3-bromfenyl)–5–(5,6,7,8-tetrahydro–5,5,8,8-tetramethyl–2-naftyl)–2,4-hexadien (6h): měřítko = 3,20 mmol, výtěžek = 92 %; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,45 (d, $J = 2$ Hz, 1 H, 2–ArH), 7,39–7,43 (m, 1 H, 2–ArH), 7,19–7,28 (m, 4 H, 2 x 2–ArH a 2 x 5–ArH), 7,09 (dd, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 5–ArH), 6,80 (dt, $J = 1,5, 12$ Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 6,45 (br d, $J = 12$ Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 4,46 (d, $J = 1,5$ Hz, 2 H, CH_2OSi), 2,20 (d, $J = 1,5$ Hz, 3 H, $\text{C}=\text{CCH}_3$), 1,67 (br s, 4 H, CH_2CH_2), 1,24 (s, 12 H, 4 x CH_3), 0,93 (s, 9 H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$) a 0,09 (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); IR (film) 2955, 2930, 2860, 1555, 1495, 1470, 1460, 1405, 1390, 1360, 1255, 1215, 1190, 1125, 1070, 1050, 1030, 885, 840, 780, 700 a 680 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 552/554 (M^+ , 1:1), 421/423 ($\text{M}^+ - \text{OSi}[\text{C}(\text{CH}_3)_3](\text{CH}_3)_2$).

(Z)–1–(t-Butyldimethylsiloxy)–2–(3-bromfenyl)–5–[4–(1-adamantyl)–3-methoxyfenyl]–2-penten (6i): měřítko = 4,36 mmol, výtěžek = 87 %; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,33–7,36 (m, 1 H, 2–ArH), 7,18 (t, $J = 2$ Hz, 1 H, 2–ArH), 7,12 (t, $J = 8$ Hz, 1 H, 2–ArH), 7,07 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 3–ArH), 6,88 (dt, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 2–ArH), 6,63 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 3–ArH), 6,56 (d, $J = 1$ Hz, 1 H, 3–ArH), 5,75 (t, $J = 8$ Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 4,20 (br s, 2 H, CH_2OSi), 3,76 (s, 3 H, OCH_3), 2,60 (t, $J = 8$ Hz, 2 H, ArCH_2), 2,24 (q, $J = 8$ Hz, 2 H, ArCH_2CH_2), 2,05 (br s, 9 H, adamantyl), 1,74 (br s, 6 H, adamantyl), 0,86 (s, 9 H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$) a –0,10 (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 158,66, 141,72, 140,19, 139,33, 136,04, 131,63, 129,85, 129,54, 127,45, 126,88, 126,24, 122,00, 120,38, 112,03, 67,23 (CH_2OSi), 54,89 (OCH_3), 37,16, 36,64, 35,63, 30,22, 29,12, 25,89 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 18,38 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$) a –5,39

(Si(CH₃)₂); IR (film) 2950, 2930, 2905, 2850, 1470, 1460, 1455, 1410, 1250 a 1125 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 595 (MH⁺), 465/463 (MH⁺ – OTBDMS, 1:1).

(Z)-1-(t-Butyldimethylsiloxy)-2-(3-bromfenyl)-5-[3-(1-adamantyl)-4-t-butyldimethylsiloxyfenyl]-2-penten (6j): měřítko = 6,90 mmol, výtěžek = 80 %; asi 3:1 směs Z:E izomerů. Tato sloučenina se připraví za použití modifikovaného postupu popsáného v US patentu č. 4 717 720 (Shreet B. et al., leden 1988).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (Z-izomer) 7,36 (dt, J = 8,2 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,24 (t, J = 2 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,15 (t, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 6,92–6,95 (m, 2 H, 2-ArH a 5-ArH), 6,77 (dd, J = 8,2 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,64 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 5,78 (t, J = 7 Hz, 1 H, C=CH), 4,22 (d, J = 1 H, 2 H, CH₂OSi), 2,58 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,22 (q, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,05 (m, 9 H, adamantyl), 1,76 (s, 6 H, adamantyl), 1,01 (s, 9 H, SiC(CH₃)₃), 0,88 (s, 9 H, SiC(CH₃)₃), 0,31 (s, 6 H, Si(CH₃)₂) a 0,00 (s, 6 H, Si(CH₃)₂); (E-izomer) 7,55 (t, J = 2 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,31 (m, 2 H, 2-ArH), 7,14 (t, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,01 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,86 (dd, J = 8, 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,72 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 5,82 (t, J = 7 Hz, 1 H, C=CH), 4,34 (s, 2 H, CH₂OSi), 2,68 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,52 (q, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 1,12 (s, 9 H, SiC(CH₃)₃), 0,82 (s, 9 H, SiC(CH₃)₃), 0,32 (s, 6 H, Si(CH₃)₂) a 0,01 (s, 6 H, Si(CH₃)₂).

(Z)-1-(t-Butyldimethylsiloxy)-2-(3-bromfenyl)-3-(3,4-bis(pentyloxy)fenyl)-2-propen (6k): měřítko = 1,52 mmol, výtěžek = 90 %; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,37–7,41 (m, 2 H, 2-ArH), 7,10–7,24 (m, 2 H, 2-ArH), 6,67 (d, J = 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,59 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,58 (t, J = 1,5 Hz, 1 H, C=CH), 6,41 (d, J = 2 Hz, 1 H, 3-ArH), 4,35 (d, J = 1,5 Hz, 2 H, CH₂OSi), 3,91 (t, J = 6,5 Hz, 2 H, 3-ArOCH₂), 3,53 (t, J = 6,5 Hz, 2 H, 3-ArOCH₂), 1,71–1,78 (m, 2 H, 3-ArOCH₂CH₂), 1,57–1,65 (m, 2 H, 3-ArOCH₂CH₂), 1,27–1,41 (m, 8 H), 0,86–0,93 (m, 15 H, 2 x CH₃ a Si(C(CH₃)₃) a 0,06 (Si(CH₃)₂); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 148,22, 148,09, 142,00, 137,80, 131,91, 130,21, 130,12, 129,07, 127,86, 125,85, 122,51, 113,86, 113,00, 69,06 (3-ArOCH₂), 68,57 (3-ArOCH₂), 68,15 (CH₂OSi), 29,70, 28,90, 28,71, 28,05, 25,91, (SiC(CH₃)₃), 22,45, 22,40, 18,43 (SiC(CH₃)₃), 14,06, 14,03 a –5,35 (Si(CH₃)₂); IR (film) 2955, 2930, 2860, 1590, 1560, 1515, 1470, 1430, 1390, 1270, 1240, 1170, 1140, 1085, 1070, 1050, 1030, 1005, 890, 840, 810, 780 a 700 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 575/577 (MH⁺, 1:1), 443/445 (M⁺ – OSi[C(CH₃)₃](CH₃)₂).

Příklad 6

Obecný postup syntézy sloučenin 7

Postup A:

Roztok arylbromidu 6 (1 ekvivalent) v bezvodém tetrahydrofuranu (0,1 až 0,15M) se ochladí na –78 °C pod atmosférou argonu a přidá se k němu roztok terc.butyllithia (1,4 až 1,8M roztok v pentanu, 2,1 ekvivalentu). Světle žlutá reakční směs se 30 minut míchá při –78 °C a potom se přidá kanylou k předchlazenému roztoku ethylchlorformiátu (1,5 až 3 ekvivalenty) v bezvodém tetrahydrofuranu při –78 °C. Výsledná směs se nechá ohřát na teplotu místnosti a potom se nalije do dělicí nálevky obsahující diethylether a nasycený roztok chloridu amonného. Vrstvy se promíchají, oddělí od sebe a organická vrstva se promyje nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem hořečnatým, přefiltruje a zkoncentruje. Surový produkt se přečistí sloupcovou chromatografií (při poměru silikagelu k surovému produktu 20:1 a za použití 1 až 2% ethylacetátu v hexanech jako elučního činidla). Získá se požadovaný produkt.

Postup B:

Roztok arylbromidu 6 (1 ekvivalent) v bezvodém tetrahydrofuranu (0,1M) se ochladí na –78 °C pod atmosférou argonu a přidá se k němu roztok terc.butyl-lithia (1,4 až 1,8M roztok v pentanu, 2 ekvivalenty). Světle žlutá reakční směs se 30 minut míchá při –78 °C a potom se k ní přidá

bezvodý dimethylformamid (2 ekvivalenty). Výsledná směs se nechá ohřát na teplotu místnosti a potom se nalije do dělicí nálevky obsahující diethylether a nasycený roztok chloridu amonného. Vrstvy se promíchají, oddělí od sebe a organická vrstva se promyje nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem hořečnatým, přefiltruje a zkoncentruje. Surový aldehyd (1 ekvivalent) se rozpustí v methanolu (0,1M roztok) a k tomuto roztoku se přidá kyanid sodný (5,4 ekvivalentu), kyselina octová (několik kapek) a oxid manganitý (hmotnostní poměr oxidu manganitého k surovému aldehydu je 5:1). Směs se míchá při teplotě místnosti po dobu 2 až 14 hodin a potom se zředí methylenchloridem a přefiltruje přes vrstvu celitu o tloušťce 2,5 cm. Filtrát se promyje vodou, nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem hořečnatým, přefiltruje a zkoncentruje. Surový produkt se přečistí sloupcovou chromatografií (při poměru silikagelu k surovému produktu 20 až 40:1 a za použití 1 až 2% ethylacetátu v hexanech jako elučního činidla). Získá se požadovaný produkt.

(Z)-1-(t-Butyldimethylsiloxy)-2-(3-ethoxykarbonylfenyl)-3-fenyl-2-propen (7a): postupem A, měřítko = 2,48 mmol, výtěžek = 46 %;
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,93–7,96 (m, 1 H, 2-ArH), 7,90 (t, J = 2 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,30–7,36 (m, 2 H, 2-ArH), 7,04–7,10 (m, 3 H, 3-ArH), 6,92–6,95 (m, 2 H, 3-ArH), 6,73 (t, J = 2 Hz, 1 H, C=CH), 4,41 (d, J = 2 Hz, 2 H, CH₂OSi), 4,34 (q, J = 7 Hz, 2 H, CO₂CH₂), 1,35 (t, J = 7 Hz, 3 H, CO₂CH₂CH₃), 0,91 (s, 9 H, Si(C(CH₃)₃)) a 0,07 (s, 6 H, Si(CH₃)₂); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,50 (C=O), 140,44, 139,41, 136,46, 133,73, 130,84, 129,70, 129,17, 128,62, 128,49, 127,97, 126,66, 125,81, 67,89 (CH₂OSi), 61,02 (CO₂CH₂), 25,91 (SiC(CH₃)₃), 18,42 (SiC(CH₃)₃), 14,30 (CO₂CH₂CH₃) a -5,34 (Si(CH₃)₂); IR (film) 2955, 2930, 2895, 2855, 1720 (C=O), 1470, 1465, 1370, 1265, 1195, 1125, 1110, 1080, 1020, 880, 840, 780, a 695 cm⁻¹; MS (FAB) m/e 395 (M-H⁺).

(Z)-1-(t-Butyldimethylsiloxy)-2-(3-ethoxykarbonylfenyl)-3-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2-propen (7b): postupem A, měřítko = 4,77 mmol, výtěžek = 73 %;
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,94–7,97 (m, 2 H, 2-ArH), 7,36–7,38 (m, 2 H, ArH), 7,05 (d, J = 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,75–6,83 (m, 2 H, 3-ArH), 6,64 (br s, 1 H, C=CH), 4,42 (d, J = 1,5 Hz, 2 H, CH₂OSi), 4,33 (q, J = 7 Hz, 2 H, CO₂CH₂), 1,54 (br s, 4 H, CH₂CH₂), 1,34 (t, J = 7 Hz, 3 H, CO₂CH₂CH₃), 1,19 (s, 3 H, CH₃), 1,18 (s, 3 H, CH₃), 0,98 (s, 6 H, 2 x CH₃), 0,95 (s, 9 H, Si(C(CH₃)₃)) a 0,06 (s, 6 H, Si(CH₃)₂); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,54 (C=O), 144,20, 143,57, 140,00, 139,30, 133,79, 133,26, 130,87, 129,94, 128,67, 128,34, 127,30, 126,67, 126,16, 126,10, 68,28 (CH₂OSi), 60,94 (CO₂CH₂), 34,96, 33,98, 33,86, 31,67, 31,42, 27,93, 25,91 (SiC(CH₃)₃), 18,42 (SiC(CH₃)₃), 14,31 (CO₂CH₂CH₃) a -5,33 (Si(CH₃)₂); IR (film) 2960, 2930, 2860, 1720 (C=O), 1470, 1460, 1280, 1260, 1195, 840 a 775 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 506 (M⁺).

(Z)-1-(t-Butyldimethylsiloxy)-2-(3-ethoxykarbonylfenyl)-3-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-anthryl)-2-propen (7c): postupem A, měřítko = 2,21 mmol, výtěžek = 43 %;
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,94–7,98 (m, 2 H, ArH), 7,58 (d, J = 9 Hz, 2 H, ArH), 7,45 (s, 1 H, ArH), 7,27–7,36 (m, 3 H, ArH), 6,88 (s, 1 H, C=CH), 6,80 (dd, J = 2, 9 Hz, 1 H, ArH), 4,47 (d, J = 1 Hz, 2 H, CH₂OSi), 4,34 (q, J = 7 Hz, 2 H, CO₂CH₂), 1,72 (s, 4 H, CH₂CH₂), 1,29–1,38 (m, 15 H, 4 x CH₃ a CO₂CH₂CH₃), 0,94 (s, 9 H, SiC(CH₃)₃) a 0,10 (s, 6 H, Si(CH₃)₂); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,58 (C=O), 144,38, 144,32, 139,95, 139,51, 134,07, 133,29, 131,66, 130,80, 130,64, 129,67, 128,56, 128,52, 127,93, 126,42, 126,31, 126,18, 124,92, 124,55, 67,95 (CH₂OSi), 61,02 (CO₂CH₂), 35,05, 34,51, 32,46, 25,95 (SiC(CH₃)₃), 18,45 (SiC(CH₃)₃) a 14,28; IR (film) 2960, 2930, 2860, 1720 (C=O), 1470, 1460, 1365, 1265, 1190, 1125 a 1110 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 556 (MH⁺), 425 (MH⁺ - OTBDMS).

(Z)-1-(t-Butyldimethylsiloxy)-2-(3-methoxykarbonylfenyl)-3-(4-decyloxyfenyl)-2-propen (7d): měřítko = 2,11 mmol, výtěžek = 89 %;
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,92–8,01 (m, 2 H, 2-ArH), 7,34–7,44 (m, 2 H, 2-ArH), 6,87 (d, J = 8 Hz, 2 H, 3-ArH), 6,60–6,67 (m, 3 H, 2 x 3-ArH a C=CH), 4,41 (d, J = 1 Hz, 2 H, CH₂OSi), 3,92 (s, 3 H, CO₂CH₃), 3,86 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArOCH₂), 1,72 (kvintet, J = 7 Hz, 2 H,

ArOCH₂CH₂), 1,20–1,42 (m, 14 H, 7 x CH₂), 0,92 (s, 9 H, Si(C(CH₃)₃), 0,85 (t, J = 7 Hz, 3 H, CH₃) a 0,08 (s, 6 H, Si(CH₃)₂); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,92 (C=O), 157,78, 139,75, 138,05, 134,33, 133,89, 131,38, 130,84, 130,33, 130,20, 129,71, 128,56, 128,26, 125,40, 113,95, 68,01 (CH₂OSi), 67,72 (ArOCH₂), 52,00 (CO₂CH₃), 31,75, 29,42, 29,24, 29,18, 29,09, 25,88, 25,78 (SiC(CH₃)₃), 25,58, 22,55, 18,29 (SiC(CH₃)₃), 14,00 a -4,72 (Si(CH₃)₂); IR (film) 2950, 2930, 2855, 17,30 (C=O), 1605, 1510, 1470, 1440, 1390, 1360, 1290, 1250, 1200, 1175, 1110, 1005, 985, 840, 780, 755, 730 a 695 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 538 (M⁺).

(Z)-1-(t-Butyldimethylsiloxy)-2-(3-ethoxykarbonylfenyl)-3-(3,4-bisdecyloxyfenyl)-2-propen (7e): postupem A, měřítko = 1,29 mmol, výtěžek = 44 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,92–7,96 (m, 2 H, 2-ArH), 7,36–7,37 (m, 2 H, 2-ArH), 6,63 (d, J = 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,57 (br s, 1 H, C=CH), 6,55 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,38 (d, J = 2 Hz, 1 H, 3-ArH), 4,39 (d, J = 2 Hz, 2 H, CH₂OSi), 4,34 (q, J = 6 Hz, 2 H, CO₂CH₂), 3,89 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArC⁴OCH₂), 3,48 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArC³OCH₂), 1,73 (kvint., J = 7 Hz, 2 H, ArC⁴OCH₂CH₂), 1,54–1,59 (m, 2 H, ArC³OCH₂CH₂), 1,36 (t, J = 6 Hz, 3 H, CO₂CH₂CH₃), 1,19–1,38 (m, 28 H, 14 x CH₂), 0,83–0,90 (m, 15 H, 2 x CH₃ a SiC(CH₃)₃) a 0,06 (s, 6 H, Si(CH₃)₂); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,42 (C=O), 148,15 (3-ArC), 148,00 (3-ArC), 140,01, 138,39, 133,93, 130,90, 129,97, 129,22, 128,63, 128,30, 125,81, 122,40, 114,06, 112,99, 69,04, 68,57, 68,25, 61,00 (CH₂OSi), 31,90, 29,60, 29,40, 29,36, 29,22, 29,01, 25,98, 25,91 (SiC(CH₃)₃), 25,85, 24,14, 24,03, 22,68, 18,42 (SiC(CH₃)₃), 14,30, 14,12 a -5,34 (Si(CH₃)₂); IR (film) 2955, 2925, 2855, 1720 (C=O), 1515, 1470, 1265, 1240, 1140, 1085 a 1020 cm⁻¹; MS (FAB) m/e 709 (MH⁺).

(Z)-1-(t-Butyldimethylsiloxy)-2-(3-ethoxykarbonylfenyl)-5-fenyl-2-penten (7f): postupem A, měřítko = 1,51 mmol, výtěžek = 52 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,94 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,82 (t, J = 2 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,34 (t, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,08–7,26 (m, 6 H, 1 x 2-ArH a 5 x 5-ArH), 5,80 (tt, J = 1,5, 7,5 Hz, 1 H, C=CH), 4,38 (q, J = 7 Hz, 2 H, CO₂CH₂), 4,28 (d, J = 1,5 Hz, 2 H, CH₂OSi), 2,67 (t, J = 7,5 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,26 (q, J = 7,5 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 1,40 (t, J = 7 Hz, 3 H, CO₂CH₂CH₃), 0,88 (s, 9 H, Si(C(CH₃)₃)) a 0,02 (s, 6 H, Si(CH₃)₂); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,50 (C=O), 141,53, 139,75, 139,09, 133,17, 130,21, 129,60, 128,36, 128,10, 127,95, 126,51, 125,66, 67,21 (CH₂OSi), 60,83 (CO₂CH₂), 35,87, 30,17, 25,78 (SiC(CH₃)₃), 18,26 (SiC(CH₃)₃), 14,22 (CO₂CH₂CH₃) a -5,52 (Si(CH₃)₂); IR (film) 3085, 3065, 3030, 2955, 2930, 2895, 2855, 1720 (C=O), 1470, 1460, 1455, 1365, 1270, 1170, 1125, 1110, 1085, 1050, 1030, 840, 815, 775, 755, 700 a 675 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 425 (MH⁺), 293 (M⁺ - OSi[(C(CH₃)₃)](CH₃)₂).

(Z)-1-(t-Butyldimethylsiloxy)-2-(3-methoxykarbonylfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2-penten (7g): měřítko = 1,40 mmol, výtěžek = 100 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,92 (dt, J = 1, 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,85 (t, J = 1 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,33 (t, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,12–7,17 (m, 2 H, 2-ArH a 5-ArH), 7,01 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,84 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 5,81 (br t, J = 7 Hz, 1 H, C=CH), 4,36 (q, J = 7 Hz, 2 H, CO₂CH₂), 4,28 (d, J = 1 Hz, 2 H, CH₂OSi), 2,60 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,24 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 1,64 (s, 4 H, CH₂CH₂), 1,38 (t, J = 7 Hz, 3 H, CO₂CH₂CH₃), 1,24 (s, 6 H, 2 x CH₃), 1,22 (s, 6 H, 2 x CH₃), 0,87 (s, 9 H, SiC(CH₃)₃) a 0,00 (s, 6 H, Si(CH₃)₂); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,64 (C=O), 144,56, 142,23, 139,63, 139,28, 138,54, 133,35, 130,28, 129,75, 128,04, 127,06, 126,40, 126,33, 125,76, 67,39 (CH₂OSi), 60,94 (CO₂CH₂), 35,74, 35,20, 35,13, 34,13, 33,92, 31,91, 31,85, 30,34, 25,91 (SiC(CH₃)₃), 18,39 (SiC(CH₃)₃), 14,35 (CO₂CH₂CH₃) a -5,36 (Si(CH₃)₂); IR (film) 2955, 2930, 2860, 1720 (C=O), 1270, 1120, 1110 a 840 cm⁻¹; MS (FAB) m/e 534 (M⁺), 533 (M-H)⁺. Anal. vypočt. pro C₃₄H₅₀O₃Si: C, 76,35; H, 9,42. Nalez. C, 76,78; H, 9,40.

(2Z),(4E)-1-(t-Butyldimethylsiloxy)-2-(3-ethoxykarbonylfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-hexadien (7h): měřítko = 2,04 mmol, výtěžek = 34 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,95 (d, J = 2 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,94 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,36–7,45 (m, 2 H, 2-ArH), 7,22 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 7,15 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 7,04 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,80 (br d, J = 12 Hz, 1 H, C=CH), 6,37 (br d, J = 12 Hz, 1 H, C=CH), 4,46 (s, 2 H, CH₂OSi), 4,35 (q, J = 7 Hz, 2 H, CO₂CH₂), 2,20 (s, 3 H, C=CCH₃), 1,62 (br s, 4 H, CH₂CH₂), 1,36 (t, J = 7 Hz, 3 H, CO₂CH₂CH₃), 1,20 (s, 6 H, 2 x CH₃), 1,19 (s, 6 H, 2 x CH₃), 0,91 (s, 9 H, Si(C(CH₃)₃)₃) a 0,07 (s, 6 H, Si(CH₃)₂); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,56 (C=O), 144,48, 143,88, 140,48, 140,42, 139,07, 137,49, 133,76, 130,42, 129,92, 128,35, 128,11, 126,31, 123,77, 123,06, 123,00, 122,60, 67,14 (CH₂OSi), 60,98 (CO₂CH₂), 35,12, 35,00, 34,24, 34,04, 31,74, 25,90 (SiC(CH₃)₃), 18,36 (SiC(CH₃)₃), 16,00 (C=CCH₃), 14,32 (CO₂CH₂CH₃) a – 5,32 (Si(CH₃)₂); IR (film) 2960, 2930, 2860, 1720 (C=O), 1470, 1460, 1390, 1365, 1260, 1215, 1110, 1085, 840, 780 a 755 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 546 (M⁺), 415 (M⁺ – OSi[(C(CH₃)₃)(CH₃)₂]).

(Z)-1-(t-Butyldimethylsiloxy)-2-(3-methoxykarbonylfenyl)-5-[4-(1-adamantyl)-3-methoxyfenyl]-2-penten (7i): měřítko = 3,81 mmol, výtěžek = 25 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,91 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,83 (t, J = 2 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,31 (t, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,14 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,04 (d, J = 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,63 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,55 (d, J = 2 Hz, 1 H, 3-ArH), 5,79 (br t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 4,26 (d, J = 2 Hz, 2 H, CH₂OSi), 3,90 (s, 3 H, CO₂CH₃), 3,73 (s, 3 H, OCH₃), 2,60 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,24 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,04 (br s, 9 H, adamantyl), 1,74 (br s, 6 H, adamantyl), 0,86 (s, 9 H, SiC(CH₃)₃) a –0,01 (s, 6 H, Si(CH₃)₂); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 137,11 (C=O), 158,64, 140,29, 139,67, 139,30, 136,01, 133,50, 129,92, 129,78, 128,08, 126,87, 126,20, 120,34, 112,00, 67,32 (CH₂OSi), 54,86 (OCH₃), 52,09 (CO₂CH₃), 40,67, 37,15, 36,62, 35,65, 30,20, 29,11, 25,88 (SiC(CH₃)₃) a 18,38 (SiC(CH₃)₃); IR (film) 2950, 2930, 2905, 2850, 1725 (C=O), 1460, 1455, 1440, 1410, 1280, 1260, 1160 a 1120 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 575 (MH⁺), 574 (M⁺), 573 (M – H)⁺ a 443 (MH⁺ – OSi[(C(CH₃)₃)(CH₃)₂]).

(Z)-1-(t-Butyldimethylsiloxy)-2-(3-ethoxykarbonylfenyl)-5-[3-(1-adamantyl)-4-t-butyldimethylsiloxyfenyl]-2-penten (7j): získá se postupem A, měřítko 3,6 mmol. Sloupcovou chromatografií na silikagelu se získá 1,6 g asi 1:1 směsi sloučeniny 7j (3:1, Z:E a 1-(t-butyldimethylsiloxy)-2-fenyl-5-[3-(1-adamantyl)-4-t-butyldimethylsiloxyfenyl]-2-pentenu (3:1, Z:E). Oddělené frakce se spolu spojí a potom se zkoncentrují. Tak se získá 0,800 g (36 %) posledně uvedené sloučeniny, tj. 1-(t-butyldimethylsiloxy)-2-fenyl-5-[3-(1-adamantyl)-4-t-butyldimethylsiloxyfenyl]-2-pentenu (3:1, Z:E):

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (Z-izomer) 7,20–7,32 (m, 3 H, 2-ArH), 7,04–7,07 (m, 2 H, 2-ArH), 6,94 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,77 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,66 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 5,77 (t, J = 7 Hz, 1 H, C=CH), 4,28 (d, J = 1 Hz, 2 H, CH₂OSi), 2,58 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,26 (q, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,08 (m, 9 H, adamantyl), 1,76 (s, 6 H, adamantyl), 1,03 (s, 9 H, SiC(CH₃)₃), 0,89 (s, 9 H, SiC(CH₃)₃), 0,32 (s, 6 H, Si(CH₃)₂) a 0,02 (s, 6 H, Si(CH₃)₂); (E-izomer, zčásti zastíněn) 7,40 (m, 1 H, 2-ArH), 6,90 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,72 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 5,88 (t, J = 7 Hz, 1 H, C=CH), 4,41 (s, 2 H, CH₂OSi), 2,69 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂), 1,04 (s, 9 H, SiC(CH₃)₃), 0,84 (s, 9 H, SiC(CH₃)₃), 0,34 (s, 6 H, Si(CH₃)₂) a 0,02 (s, 6 H, Si(CH₃)₂); IR (film) 2955, 2930, 2905, 2855, 1490, 1255 a 840 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 617 (MH⁺), 616 (M⁺). Anal. vypočet. pro C₃₉H₆₀O₂Si₂: C, 75,91; H, 9,80. Nalez. C, 75,62; H, 9,77.

(Z)-1-(t-Butyldimethylsiloxy)-2-(3-methoxykarbonylfenyl)-3-(3,4-bis(pentyloxy)fenyl)-2-propen (7k): postupem B, měřítko = 1,33 mmol, výtěžek = 84 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,91–7,95 (m, 2 H, 2-ArH), 7,36–7,38 (m, 2 H, 2-ArH), 6,63 (d, J = 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,62 (br s, J = 1,5 Hz, 1 H, C=CH), 6,56 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,37 (d, J = 2 Hz, 1 H, 3-ArH), 4,35 (d, J = 1,5 Hz, 2 H, CH₂OSi), 3,89 (t, J = 6,5 Hz, 2 H, ArOCH₂), 3,88 (s, 3 H, CO₂CH₃), 3,47 (t, J = 6,5 Hz, 2 H, ArOCH₂), 1,70–1,79 (m, 2 H, ArOCH₂CH₂), 1,55–1,60 (m, 2 H, ArOCH₂CH₂), 1,24–1,41 (m, 8 H, 2 x CH₂), 0,85–0,91 (m, 15 H, 2 x CH₃ a Si(C(CH₃)₃)₃) a 0,05 (Si(CH₃)₂); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,89 (C=O), 148,15, 148,00, 140,09, 138,34, 134,08, 130,57, 130,01, 129,20, 128,69, 128,33, 125,81, 122,42, 114,03, 112,97, 69,01 (ArOCH₂), 68,53 (CH₂OSi), 68,19 (ArOCH₂), 52,11 (CO₂CH₃), 28,89,

28,66, 28,15, 28,01, 25,91 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 22,44, 22,36, 18,42 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 14,02 a $-5,34$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); IR (film) 2955, 2930, 2860, 1725 ($\text{C}=\text{O}$), 1515, 1470, 1435, 1265, 1205, 1170, 1140, 1080, 1050, 1005, 840 a 780 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 554 (MH^+), 423 ($\text{M}^+ - \text{OSi}[\text{C}(\text{CH}_3)_3](\text{CH}_3)_2$).

5

Příklad 7

Obecný postup syntézy sloučenin 8

10 Ester 7 se rozpustí ve směsi kyseliny octové, tetrahydrofuranu a vody (3:2:1, 0,03M) a směs se 12 až 40 hodin míchá při teplotě místnosti. Vzniklá směs se zkoncentruje za sníženého tlaku a zbytek se přečistí sloupcovou chromatografií (při poměru silikagelu k surovému produktu 20:1 až 30:1 a za použití 10 až 20% ethylacetátu v hexanech jako elučního činidla).

15 (Z)-2-(3-Ethoxykarbonylfenyl)-3-fenyl-2-propenol (8a): měřítko = 1,09 mmol, výtěžek = 94 %;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,93–7,98 (m, 2 H, 2-ArH), 7,34–7,38 (m, 2 H, 2-ArH), 7,07–7,10 (m, 3 H, 3-ArH), 6,93–6,98 (m, 2 H, 3-ArH), 6,73 (s, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 4,47 (d, $J = 5\text{ Hz}$, 2 H, CH_2OH), 4,34 (q, $J = 7\text{ Hz}$, 2 H, CO_2CH_2), 1,73 (t, $J = 5\text{ Hz}$, 1 H, OH, vyměň.) a 1,35 (t, $J = 7\text{ Hz}$, 3 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 166,42 ($\text{C}=\text{O}$), 140,45, 138,90, 136,03, 133,74, 131,06, 129,55, 129,22, 128,83, 128,73, 128,07, 127,42, 127,04, 68,37 (CH_2OH), 61,09 (CO_2CH_2) a 14,30 ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); IR (film) 3400 (br, OH), 2980, 1720, 1370, 1265, 1195, 1110, 1090, 1022, 760 a 700 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 282 (MH^+).

25 (Z)-2-(3-Ethoxykarbonylfenyl)-3-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2-propenol (8b): měřítko = 3,35 mmol, výtěžek = 91 %;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,94–7,99 (m, 2 H, 2-ArH), 7,37–7,44 (m, 2 H, ArH), 7,05 (d, $J = 8\text{ Hz}$, 1 H, 3-ArH), 6,86 (d, $J = 2\text{ Hz}$, 1 H, 3-ArH), 6,76 (dd, $J = 2, 8\text{ Hz}$, 1 H, 3-ArH), 6,65 (s, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 4,45 (s, 2 H, CH_2OH), 4,33 (q, $J = 7\text{ Hz}$, 2 H, CO_2CH_2), 1,51–1,59 (m, 5 H, CH_2CH_2 a OH, vyměň.), 1,32 (t, $J = 7\text{ Hz}$, 3 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,17 (s, 6 H, 2 x CH_3) a 0,93 (s, 6 H, 2 x CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 166,42 ($\text{C}=\text{O}$), 144,35, 144,05, 139,47, 139,26, 133,71, 132,83, 131,13, 129,76, 128,92, 128,58, 127,76, 127,47, 126,63, 126,28, 68,78 (CH_2OH), 61,02 (CO_2CH_2), 34,92, 34,03, 33,88, 31,65, 31,44, 27,92 a 14,32 ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); IR (film) 3100–3400 (br, OH), 2960, 2925, 2860, 1720 ($\text{C}=\text{O}$), 1460, 1365, 1285, 1265, 1200, 1110, 1085, 755 a 750 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 392 (M^+), 375 ($\text{M}^+ - \text{OH}$).

(Z)-2-(3-Ethoxykarbonylfenyl)-3-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-anthryl)-2-propenol (8c): měřítko = 0,95 mmol, výtěžek = 97 %;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,95–7,99 (m, 2 H, ArH), 7,59 (d, $J = 12\text{ Hz}$, 2 H, ArH), 7,47 (s, 1 H, ArH), 7,29–7,40 (m, 3 H, ArH), 6,88 (br s, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 6,82 (dd, $J = 1, 9\text{ Hz}$, 1 H, ArH), 4,53 (dd, $J = 1, 6\text{ Hz}$, 2 H, CH_2OH), 4,34 (q, $J = 7\text{ Hz}$, 2 H, CO_2CH_2), 1,72 (s, 4 H, CH_2CH_2) a 1,31–1,36 (m, 15 H, 4 x CH_3 a $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 166,47 ($\text{C}=\text{O}$), 144,62, 144,55, 139,96, 138,98, 134,08, 132,84, 131,64, 131,08, 130,81, 129,53, 128,76, 128,22, 128,08, 126,58, 125,98, 124,98, 124,56, 68,52 (CH_2OH), 61,07 (CO_2CH_2), 35,04 (CH_2CH_2), 34,56, 34,52, 32,46 (4 x CH_3) a 14,27 ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); IR (KBr) 3400 (br, OH), 2960, 2930, 2860, 1720 ($\text{C}=\text{O}$), 1465, 1385, 1365, 1270, 1210, 1190, 1110, 1085 a 1020 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 443 (MH^+), 425 ($\text{MH}^+ - \text{OH}$).

50 (Z)-2-(3-Ethoxykarbonylfenyl)-3-(4-decyloxyfenyl)-2-propenol (8d): měřítko = 1,86 mmol, výtěžek = 94 %;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,96–8,00 (m, 2 H, 2-ArH), 7,34–7,43 (m, 2 H, 2-ArH), 6,88 (d, $J = 8\text{ Hz}$, 2 H, 3-ArH), 6,67 (s, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 6,63 (d, $J = 8\text{ Hz}$, 2 H, 3-ArH), 4,46 (br s, 2 H, CH_2OH), 3,90 (s, 3 H, CO_2CH_3), 3,86 (t, $J = 7\text{ Hz}$; 2 H, ArOCH_2), 1,72 (kvintet, $J = 7\text{ Hz}$, 2 H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 1,20–1,45 (m, 14 H, 7 x CH_2) a 0,87 (t, $J = 7\text{ Hz}$, 3 H, CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz,

CDCl₃) δ 166,96 (C=O), 158,22, 139,39, 138,19, 133,98, 130,78, 130,45, 129,69, 128,92, 128,64, 128,25, 127,39, 114,05, 68,74 (CH₂OH), 67,88 (ArOCH₂), 52,19 (CO₂CH₃), 31,89, 29,56, 29,37, 29,31, 29,21, 26,01, 22,69 a 14,14; IR (film) 3400 (br, OH), 2925, 2855, 1725 (C=O), 1605, 1510, 1470, 1440, 1390, 1290, 1270, 1250, 1200, 1180, 1110, 1090, 1020, 980, 885, 825, 755, 710 a 700 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 424 (M⁺), 407 (M⁺ - OH).

(Z)-2-(3-Ethoxykarbonylfenyl)-3-(3,4-bisdecyloxyfenyl)-2-propenol (8e): měřítko = 0,53 mmol, výtěžek = 96 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,94–7,97 (m, 2 H, 2-ArH), 7,33–7,43 (m, 2 H, 2-ArH), 6,63 (d, J = 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,62 (s, 1 H, C=CH), 6,56 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,40 (d, J = 2 Hz, 1 H, 3-ArH), 4,44 (d, J = 6 Hz, 2 H, CH₂OH), 4,34 (q, J = 7 Hz, 2 H, CO₂CH₂), 3,89 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArC⁴OCH₂), 3,49 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArC³OCH₂), 1,74 (kvint., J = 7 Hz, 2 H, ArC⁴OCH₂CH₂), 1,55–1,61 (m, 2 H, ArC³OCH₂CH₂), 1,36 (t, J = 7 Hz, 3 H, CO₂CH₃), 1,21–1,38 (m, 28 H, 14 x CH₂) a 0,83–0,89 (m, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,32 (C=O), 148,32 (3-ArC), 148,20 (3-ArC), 139,50, 138,32, 133,87, 131,17, 129,79, 128,87, 128,68, 128,54, 127,54, 122,53, 114,06, 112,93, 69,01, 68,76, 68,61, 61,07 (CO₂CH₂), 31,91, 29,60, 29,34, 29,19, 28,99, 25,97, 25,85, 22,68, 14,30 a 14,12; IR (KBr) 3500 (br, OH), 2960, 2920, 2850, 1720 (C=O), 1705 (C=O), 1515, 1295, 1265, 1235 a 1140 cm⁻¹; MS (FAB) m/e 595 (MH⁺).

(Z)-2-(3-Ethoxykarbonylfenyl)-5-fenyl-2-pentenol (8f): měřítko = 0,78 mmol, výtěžek = 99 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,95 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,83 (t, J = 2 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,39 (t, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,07–7,27 (m, 6 H, 1 x 2-ArH a 5 x 5-ArH), 5,81 (t, J = 7,5 Hz, 1 H, C=CH), 4,37 (q, J = 7 Hz, 2 H, CO₂CH₂), 4,28 (s, 2 H, CH₂OH), 2,67 (t, J = 7,5 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,31 (q, J = 7,5 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂) a 1,39 (t, J = 7 Hz, 3 H, CO₂CH₂CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,40 (C=O), 141,27, 140,12, 138,53, 133,01, 130,48, 129,43, 128,57, 128,31, 128,24, 128,17, 125,78, 67,73 (CH₂OH), 60,93 (CO₂CH₂), 35,73, 30,26 a 14,22 (CO₂CH₂CH₃); IR (film) 3420 (br, OH), 3085, 3060, 3025, 2980, 2930, 2860, 1720 (C=O), 1495, 1455, 1390, 1370, 1280, 1225, 1170, 1110, 1085, 1020, 1000, 755, 700 a 675 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 311 (MH⁺), 293 (M⁺ - OH).

(Z)-2-(3-Ethoxykarbonylfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2-pentenol (8g): měřítko = 1,3 mmol, výtěžek = 84 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,94 (d, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,88 (s, 1 H, 2-ArH), 7,36 (t, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,15–7,28 (m, 2 H, 2-ArH a 5-ArH), 7,00 (s, 1 H, 5-ArH), 6,84 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 5,83 (t, J = 7 Hz, 1 H, C=CH), 4,32–4,40 (m, 4 H, CO₂CH₂CH₃ a CH₂OH), 2,64 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,27 (q, J = 7 Hz, ArCH₂CH₂), 1,65 (s, 4 H, CH₂CH₂), 1,38 (t, J = 7 Hz, 3 H, CO₂CH₂CH₃), 1,24 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 1,22 (s, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,54 (C=O), 144,63, 142,38, 139,99, 138,76, 138,31, 133,20, 130,55, 129,58, 129,35, 129,08, 128,33, 126,42, 125,72, 67,85 (CH₂OH), 61,03 (CO₂CH₂CH₃), 35,66, 35,18, 35,12, 34,14, 33,94, 31,91, 31,86, 30,51 a 14,36 (CO₂CH₂CH₃); IR (film) 3410 (OH), 2960, 2925, 2860, 1720 (C=O), 1270, 1025 a 755 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 421 (MH⁺), 403, 201; přesné hm. spektrum (FAB). Vypočt. pro C₂₈H₃₆O₃Na (MNa⁺): 443,2562. Nalez. 443,2544.

(2Z),(4E)-2-(3-Ethoxykarbonylfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-hexadienol (8h): měřítko = 0,64 mmol, výtěžek = 93 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8,04 (d, J = 2 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,99 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,52 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,44 (t, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,25 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 7,20 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 7,10 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,80 (br d, J = 12 Hz, 1 H, C=CH), 6,37 (br d, J = 12 Hz, 1 H, C=CH), 4,46 (br d, J = 6 Hz, 2 H, CH₂OH), 4,39 (q, J = 7 Hz, 2 H, CO₂CH₂), 2,23 (s, 3 H, C=CCH₃), 1,65 (br s, 4 H, CH₂CH₂), 1,39 (t, J = 7 Hz, 3 H, CO₂CH₂CH₃), 1,25 (t, J = 6 Hz, 1 H, OH), 1,23 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 1,21 (s, 6 H, 2 x CH₃).

(Z)-2-(3-Methoxykarbonylfenyl)-5-[4-(1-adamantyl)-3-methoxyfenyl]-2-pentenol (8i): měřítko = 0,96 mmol, výtěžek = 98 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,93 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,86 (t, J = 2 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,37 (t, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,19 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,05 (d, J = 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,62 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,54 (d, J = 2 Hz, 1 H, 3-ArH), 5,81 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 4,30 (br s, 2 H, CH₂OH), 3,90 (s, 3 H, CO₂CH₃), 3,73 (s, 3 H, OCH₃), 2,61 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,28 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,04 (br s, 9 H, adamantyl) a 1,73 (br s, 6 H, adamantyl); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,00 (C=O), 158,66, 140,03, 138,74, 136,17, 133,31, 130,20, 129,64, 129,07, 128,40, 128,35, 126,25, 120,28, 111,95, 67,89 (CH₂OH), 54,89 (OCH₃), 52,17 (CO₂CH₃), 40,65, 37,13, 36,65, 35,52, 30,31, 29,70 a 29,08; IR (film) 3400 (br, OH), 2905, 2850, 1725 (C=O), 1450, 1440, 1410, 1285, 1270, 1245, 1110 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 461 (MH⁺), 460 (M⁺), 459 (M - H)⁺ a 443 (MH⁺ - H₂O).

(Z)-2-(3-Ethoxykarbonylfenyl)-5-[3-(1-adamantyl)-4-methoxyfenyl]-2-pentenol (8j): směs přibližně 1:1 sloučeniny 7j (3:1, Z:E) a 1-(t-butyldimethylsiloxy)-2-fenyl-5-[3-(1-adamantyl)-4-t-butyldimethylsiloxyfenyl]-2-pentenu (3:1, Z:E) (1,6 g) se rozpustí ve 30 ml směsi kyseliny octové, tetrahydrofuranu a vody a směs se 48 hodin míchá. Rozpouštědlo se odstraní za sníženého tlaku a zbytek se přečistí sloupcovou chromatografií na silikagelu (za použití methylenchloridu až 5% methanolu v methylenchloridu jako elučního činidla). Získá se 0,490 g čistého (Z)-2-(3-ethoxykarbonylfenyl)-5-[3-(1-adamantyl)-4-t-butyldimethylsiloxyfenyl]-2-pentenolu (74 %, vztaženo na přibližně 800 mg sloučeniny 7j, která je obsažena ve výchozí směsi):

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,96 (dt, J = 8, 1 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,89 (t, J = 1 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,38 (t, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,22 (m, 1 H, 2-ArH), 6,91 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,77 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,63 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 5,82 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 4,23-4,40 (m, 4 H, CH₂OH a CO₂CH₂CH₃), 2,59 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,26 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,08 (s, 9 H, adamantyl), 1,76 (s, 6 H, adamantyl), 1,39 (t, J = 8 Hz, 3 H, CO₂CH₂CH₃), 1,01 (s, 9 H, SiC(CH₃)₃) a 0,31 (s, 6 H, Si(CH₃)₂).

(Z)-2-(3-Ethoxykarbonylfenyl)-5-[3-(1-adamantyl)-4-t-butyldimethylsiloxyfenyl]-2-pentenol (490 mg) se ve 2 stupních převede na sloučeninu 8j působením tetrabutylamonium-fluoridu a potom alkylací dimethylsulfátem, způsobem popsaným při syntéze sloučeniny 5x. Surová sloučenina 8j se přečistí sloupcovou chromatografií na silikagelu za použití 30% ethylacetátu v hexanu, jako elučního činidla. Získá se 0,150 g čisté sloučeniny 8j (výtěžek v obou stupních je 37 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,96 (dt, J = 1, 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,89 (t, J = 1 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,39 (t, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,28 (m, 1 H, 2-ArH), 6,92 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,89 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,76 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 5,83 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 4,33-4,42 (m, 4 H, CH₂OH a CO₂CH₂CH₃), 3,80 (s, 3 H, OCH₃), 2,61 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,29 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,06 (s, 9 H, adamantyl), 1,76 (s, 6 H, adamantyl) a 1,40 (t, J = 8 Hz, 3 H, CO₂CH₂CH₃).

(Z)-2-(3-Methoxykarbonylfenyl)-3-(3,4-bis(pentyloxy)fenyl)-2-propenol (8k): měřítko = 1,08 mmol, výtěžek = 96 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,94-7,97 (m, 2 H, 2-ArH), 7,36-7,44 (m, 2 H, 2-ArH), 6,64 (d, J = 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,63 (br s, 1 H, C=CH), 6,57 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,39 (d, J = 2 Hz, 1 H, 3-ArH), 4,35 (dd, J = 1,5 6 Hz, 2 H, CH₂OH), 3,90 (t, J = 6,5 Hz, 2 H, ArOCH₂), 3,87 (s, 3 H, CO₂CH₃), 3,48 (t, J = 6,5 Hz, 2 H, ArOCH₂), 1,70-1,79 (m, 2 H, ArOCH₂CH₂), 1,63 (t, J = 6 Hz, 1 H, OH), 1,55-1,65 (m, 2 H, ArOCH₂CH₂), 1,22-1,44 (m, 8 H, 4 x CH₂) a 0,88 (t, J = 7 Hz, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,80 (C=O), 148,33, 148,20, 139,61, 138,28, 134,00, 130,82, 129,85, 128,92, 128,67, 128,57, 127,59, 122,57, 114,04, 112,93, 68,99, 68,74, 68,58, 52,17 (CO₂CH₃), 28,88, 28,66, 28,15, 28,01, 22,44, 22,36 a 14,02; IR (film) 3430 (br, OH), 2955, 2935, 2870, 1725 (C=O), 1510, 1470, 1440, 1265, 1235, 1205, 1170, 1140, 1110, 1090, 1020 a 760 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 441 (MH⁺), 423 (M⁺ - OH).

Příklad 8

Obecný postup syntézy sloučenin 9

5

Oxid mangančitý se přidá najednou k roztoku alkoholu 8 v methylenchloridu (0,1M) při hmotnostním poměru oxidu mangančitého k tomuto alkoholu 5:1. Reakční směs se míchá v uzavřené nádobě 4 až 18 hodin při teplotě místnosti. Potom se popřípadě přidá další oxid mangančitý, aby se reakce dovedla do konce. Hnědá suspenze se přefiltruje přes vrstvu celitu o

10

tloušťce 2,5 cm a oddělená pevná látka se promyje methylenchloridem. Filtrát se zkoncentruje za sníženého tlaku a takto získaného aldehydického produktu se použije bez dalšího čištění.

(Z)-2-(3-Ethoxykarbonylfenyl)-3-fenyl-2-propenal (9a): měřítko = 0,96 mmol, výtěžek = 85 %;

15

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 9,80 (s, 1 H, CHO), 8,07–8,11 (dt, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,88 (t, $J = 2$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,15–7,50 (m, 8 H, ArH), 4,35 (q, $J = 7$ Hz, 2 H, CO_2CH_2) a 1,35 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).

20

(Z)-2-(3-Ethoxykarbonylfenyl)-3-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2-propenal (9b): měřítko = 2,13 mmol, výtěžek = 90 %;

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 9,78 (s, 1 H, CHO), 8,09 (dt, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,92 (t, $J = 2$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,55 (t, $J = 8$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,38–7,43 (m, 2 H, ArH a C=CH), 7,20 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 3-ArH), 7,12 (d, $J = 2$ Hz, 1 H, 3-ArH), 6,97 (dd, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 3-ArH), 4,36 (q, $J = 7$ Hz, 2 H, CO_2CH_2), 1,60 (br s, 4 H, CH_2CH_2), 1,35 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,22 (s, 6 H, 2 x CH_3) a 0,98 (s, 6 H, 2 x CH_3).

25

(Z)-2-(3-Ethoxykarbonylfenyl)-3-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-anthryl)-2-propenal (9c): měřítko = 0,89 mmol, výtěžek = 88 %;

30

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 9,80 (s, 1 H, CHO) 8,08 (dt, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,93 (t, $J = 2$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,74 (s, 1 H, ArH nebo C=CH), 7,66 (s, 2 H, ArH), 7,57 (s, 1 H, ArH, nebo C=CH), 7,36–7,49 (m, 3 H, ArH), 6,92 (dd, $J = 2, 9$ Hz, 1 H, ArH), 4,33 (q, $J = 7$ Hz, 2 H, CO_2CH_2), 1,73 (s, 4 H, CH_2CH_2) a 1,31–1,41 (m, 15 H, 4 x CH_3 a OCH_2CH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 193,57 (CH=O), 166,32 (C=O), 151,49, 146,93, 145,45, 140,18, 134,18, 133,89, 132,32, 132,11, 131,33, 131,15, 130,79, 130,55, 129,51, 128,86, 127,35, 125,90, 125,33, 124,88, 61,09 (CO_2CH_2), 34,88 (CH_2CH_2), 34,78, 34,60, 32,43 a 32,39 (4 x CH_3) a 14,28 ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); IR (KBr) 2960, 2930, 1720 (ester C=O), 1685 (CH=O), 1470, 1365, 1270, 1210, 1190, 1110 a 1090 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 441 (MH^+).

35

(Z)-2-(3-Ethoxykarbonylfenyl)-3-(4-decyloxyfenyl)-2-propenal (9d): měřítko = 1,70 mmol, výtěžek = 80 %;

40

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 9,72 (s, 1 H, CHO), 8,08 (dt, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,91 (t, $J = 2$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,51 (t, $J = 8$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,39 (dt, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,37 (s, 1 H, C=CH), 7,12 (d, $J = 8$ Hz, 2 H, 3-ArH), 6,72 (d, $J = 8$ Hz, 2 H, 3-ArH), 3,92 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, ArOCH_2), 3,90 (s, 3 H, CO_2CH_3), 1,75 (kvintet, $J = 7$ Hz, 2 H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 1,20–1,46 (m, 14 H, 7 x CH_2) a 0,87 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, CH_3).

45

(Z)-2-(3-Ethoxykarbonylfenyl)-3-(3,4-bisdecyloxyfenyl)-2-propenal (9e): měřítko = 0,46 mmol, výtěžek = 93 %;

50

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 9,70 (s, 1 H, CHO), 8,05 (dt, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 2-ArH), 8,03 (t, $J = 2$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,50 (t, $J = 8$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,39 (dt, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,33 (s, 1 H, C=CH), 6,87 (dd, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 3-ArH), 6,73 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 3-ArH), 6,55 (d, $J = 2$ Hz, 1 H, 3-ArH), 4,33 (q, $J = 6$ Hz, 2 H, CO_2CH_2), 3,95 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, ArC^4OCH_2), 3,45 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, ArC^3OCH_2), 1,77 (kvint., $J = 7$ Hz, 2 H, $\text{ArC}^4\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 1,55–1,60 (m, 2 H, $\text{ArC}^3\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 1,35 (t, $J = 6$ Hz, 3 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,19–1,40 (m, 28 H, 14 x CH_2) a 0,83–

0,88 (m, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 193,45 (CH=O), 166,14 (C=O), 151,46, 151,17, 148,36, 139,63, 134,55, 134,15, 131,28, 130,79, 129,24, 129,00, 126,27, 126,01, 114,42, 112,42, 112,32, 68,91, 68,57, 61,09 (CO₂CH₂), 31,91, 29,57, 29,33, 28,98, 28,85, 25,91, 25,78, 22,68, 14,30 a 14,12; IR (KBr) 2960, 2920, 2875, 2850, 1715 (ester C=O), 1675 (CH=O), 1665, 1615, 1595, 1570, 1515, 1475, 1430, 1285, 1270, 1245, 1210, 1145 a 1120 cm⁻¹; MS (FAB) m/e 593 (MH⁺).

(Z)-2-(3-Ethoxykarbonylphenyl)-5-fenyl-2-pentenal (9f): měřítko = 0,76 mmol, výtěžek = 88 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9,62 (s, 1 H, CHO), 8,04 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,80 (t, J = 2 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,45 (t, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,11–7,31 (m, 6 H, 1 x 2-ArH a 5 x 5-ArH), 6,79 (t, J = 7,5 Hz, 1 H, C=CH), 4,40 (q, J = 7 Hz, 2 H, CO₂CH₂), 2,85 (t, J = 7,5 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,68 (q, J = 7,5 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂) a 1,40 (t, J = 7 Hz, 3 H, CO₂CH₂CH₃); MS (DCI) m/e 309 (MH⁺).

(Z)-2-(3-Methoxykarbonylphenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2-pentenal (9g): měřítko = 0,62 mmol, výtěžek = 100 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9,62 (s, 1 H, CHO), 8,01 (d, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,82 (s, 1 H, 2-ArH), 7,41 (t, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,21 (d, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,09 (d, J = 7 Hz, 1 H, 5-ArH), 7,03 (s, 1 H, 5-ArH), 6,88 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,82 (t, J = 7 Hz, 1 H, C=CH), 4,38 (q, J = 7 Hz, 2 H, CO₂CH₂), 2,78 (m, 2 H, ArCH₂), 2,64 (q, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 1,66 (s, 4 H, CH₂CH₂), 1,39 (t, J = 7 Hz, 3 H, CO₂CH₂CH₃), 1,26 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 1,23 (s, 6 H, 2 x CH₃).

(2Z),(4E)-2-(3-Ethoxykarbonylphenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-hexadienal (9h): měřítko = 0,54 mmol, výtěžek = 89 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9,72 (s, 1 H, CHO), 8,02 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,94 (d, J = 2 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,79 (br d, J = 12 Hz, 1 H, C=CH), 7,48–7,59 (m, 2 H, 2-ArH), 7,35 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 7,27 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 7,17 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,74 (br d, J = 12 Hz, 1 H, C=CH), 4,36 (q, J = 7 Hz, 2 H, CO₂CH₂), 2,43 (d, J = 1,5 Hz, 3 H, C=CCH₃), 1,66 (br s, 4 H, CH₂CH₂), 1,36 (t, J = 7 Hz, 3 H, CO₂CH₂CH₃), 1,23 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 1,21 (s, 6 H, 2 x CH₃).

(Z)-2-(3-Methoxykarbonylphenyl)-5-[4-(1-adamantyl)-3-methoxyfenyl]-2-pentenal (9i): měřítko = 0,93 mmol, výtěžek = 88 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9,59 (s, 1 H, CHO), 7,99 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,79 (t, J = 2 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,41 (t, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,10 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,08 (d, J = 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,79 (t, J = 7 Hz, 1 H, C=CH), 6,65 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,56 (d, J = 2 Hz, 1 H, 3-ArH), 3,89 (s, 3 H, CO₂CH₃), 3,74 (s, 3 H, OCH₃), 2,78 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,64 (q, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,08 (br s, 9 H, adamantyl) a 1,74 (br s, 6 H, adamantyl); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 193,08 (CH=O), 166,76 (ester C=O), 158,88, 155,58, 143,64, 138,64, 136,75, 133,98, 132,77, 130,49, 130,22, 129,16, 128,34, 126,55, 120,23, 111,82, 54,91 (OCH₃), 52,16 (CO₂CH₃), 40,64, 37,50, 37,11, 36,72, 34,40, 31,38 a 29,09.

(Z)-2-(3-Ethoxykarbonylphenyl)-5-[3-(1-adamantyl)-4-methoxyfenyl]-2-pentenal (9j): měřítko = 0,32 mmol, výtěžek = 93 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9,61 (s, 1 H, CHO), 8,02 (dt, J = 8, 1 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,81 (t, J = 1 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,44 (t, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,19 (dt, J = 8, 1 Hz, 1 H, 2-ArH), 6,89–6,95 (m, 2 H, 5-ArH a C=CH), 6,75–6,83 (m, 2 H, 5-ArH), 4,37 (q, J = 7 Hz, 2 H, CO₂CH₂), 3,80 (s, 3 H, OCH₃), 2,76 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,64 (q, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,04 (s, 9 H, adamantyl), 1,76 (s, 6 H, adamantyl) a 1,39 (t, J = 7 Hz, 3 H, CO₂CH₂CH₃).

(Z)-2-(3-Methoxykarbonylphenyl)-3-(3,4-bis(pentyloxy)fenyl)-2-propenal (9k): měřítko = 0,99 mmol, výtěžek = 96 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9,72 (s, 1 H, CHO), 8,07 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,93 (t, J = 2 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,53 (t, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,42 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,35 (s, 1 H, C=CH), 6,90 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,75 (d, J = 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,39 (d, J = 2 Hz, 1 H, 3-ArH), 3,98 (t, J = 6,5 Hz, 2 H, 3-ArOCH₂), 3,89 (s, 3 H, CO₂CH₃), 3,47 (t, J = 6,5 Hz, 2 H, 3-ArOCH₂), 1,75–1,86 (m, 2 H, 3-ArOCH₂CH₂), 1,56–1,66 (m, 2 H, 3-ArOCH₂CH₂), 1,25–1,49 (m, 8 H) a 1,86–1,96 (m, 6 H, 2 x CH₃).

Příklad 9

10

Obecný postup syntézy sloučenin 10

Roztok 18-crown-6 (5 ekvivalentů) a bis(2,2,2-trifluorethyl)(methoxykarbonylmethyl)fosfonátu (1,1 ekvivalentu) v bezvodém tetrahydrofuranu se pod argonovou atmosférou ochladí na –78 °C. Přidá se roztok bistrimethylsilylamidu draselného (0,5M roztok v toluenu, 1,1 ekvivalentu) a potom roztok aldehydu 9 (1 ekvivalent) v tetrahydrofuranu (konečná koncentrace 0,05M). Reakční směs se nechá ohřát na teplotu místnosti a potom se nalije do dělicí nálevky obsahující diethylether a nasycený roztok chloridu amonného. Vrstvy se promíchají a oddělí od sebe. Etherová vrstva se promyje dalším nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem hořečnatým, přefiltruje a zkoncentruje. Surový produkt se přečistí sloupcovou chromatografií (při poměru silikagelu k surovému produktu 30:1 až 40:1 a za použití pětiprocentního ethylacetátu v hexanech jako elučního činidla). Získá se cílová sloučenina.

Methyl (2Z),(4Z)-4-(3-ethoxykarbonylfenyl)-5-fenyl-2,4-pentadienoát (10a):

25 měřítko = 0,82 mmol, výtěžek = 93 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,94 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,86 (t, J = 2 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,30–7,37 (m, 2 H, 4-ArH), 7,08–7,11 (m, 3 H, 5-ArH), 6,91–6,94 (m, 2 H, 5-ArH), 6,86 (s, 1 H, C=CH), 6,67 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 5,87 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 4,33 (q, J = 7 Hz, 2 H, CO₂CH₂), 3,31 (s, 3 H, CO₂CH₃) a 1,34 (t, J = 7 Hz, 3 H, CO₂CH₂CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,72 (C=O), 166,35 (C=O), 142,77, 138,38, 136,95, 135,77, 135,09, 134,24, 130,82, 130,47, 129,58, 128,72, 128,52, 128,10, 127,70, 120,58, 61,01 (CO₂CH₂), 51,27 (CO₂CH₃) a 14,28 (CO₂CH₂CH₃); IR (film) 2980, 2950, 1720 (C=O), 1435, 1265, 1195, 1175, 1110, 1085, 1020, 760 a 700 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 336 (M⁺).

35 Methyl (2Z),(4Z)-4-(3-ethoxykarbonylfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-pentadienoát (10b): měřítko = 1,05 mmol, výtěžek = 83 %; UV_{max} (CH₃OH) 308 nm (ε = 20 100), 228 nm (ε = 22 700);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,94–7,98 (m, 1 H, 4-ArH), 7,90 (t, J = 2 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,37–7,43 (m, 2 H, 4-ArH), 7,06 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,80 (s, 2 H, 5-ArH a C=CH), 6,73 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,64 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 5,80 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 4,32 (q, J = 7 Hz, 2 H, CO₂CH₂), 3,25 (s, 3 H, CO₂CH₃), 1,50–1,58 (m, 4 H, CH₂CH₂), 1,33 (t, J = 7 Hz, 3 H, CO₂CH₂CH₃), 1,17 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 0,92 (s, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,90 (C=O), 166,38 (C=O), 145,04, 144,45, 142,72, 138,85, 136,23, 136,03, 134,26, 132,64, 130,88, 130,70, 128,67, 128,60, 127,81, 127,30, 126,39, 119,65, 60,95 (CO₂CH₂), 51,24 (OCH₃), 34,88, 34,13, 33,89, 31,61, 31,38 a 14,31 (CO₂CH₂CH₃); IR (film) 2960, 2930, 2860, 1720 (C=O), 1460, 1440, 1280, 1265, 1195, 1170, 1110, 1085 a 755 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 447 (MH⁺), 415 (M⁺ – OCH₃).

50 Methyl (2Z),(4Z)-4-(3-ethoxykarbonylfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-anthryl)-2,4-pentadienoát (10c): měřítko = 0,76 mmol, výtěžek = 94 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,96 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,91 (t, J = 2 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,58 (d, J = 12 Hz, 2 H, ArH), 7,47 (s, 1 H, ArH), 7,29–7,40 (m, 3 H, ArH), 7,01 (br s, 1 H, C=CH), 6,75 (dd, J = 2, 9 Hz, 1 H, ArH), 6,72 (dd, J = 1, 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 5,88 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 4,32 (q, J = 7 Hz, 2 H, CO₂CH₂), 3,30 (s, 3 H, CO₂CH₃), 1,72 (s,

4 H, CH₂CH₂) a 1,29–1,36 (m, 15 H, 4 x CH₃ a CO₂CH₂CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,89 (C=O), 166,41 (C=O), 145,12, 144,69, 142,97, 138,61, 136,51, 135,74, 134,51, 132,58, 131,54, 131,10, 130,82, 130,50, 129,22, 128,76, 128,49, 126,62, 125,82, 125,21, 124,62, 120,37, 61,01 (CO₂CH₃), 51,28 (CO₂CH₂), 35,00, 34,60, 34,52, 32,44 a 14,24 (CO₂CH₂CH₃); IR (film) 2960, 2860, 1720 (C=O), 1365, 1270, 1195, 1175 a 1110 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 497 (MH⁺), 465 (MH⁺ – CH₃OH).

Methyl (2Z),(4Z)-4-(3-ethoxykarbonylphenyl)-5-(4-decyloxyfenyl)-2,4-pentadienoát (10d): měřítko = 1,37 mmol, výtěžek = 98 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,95 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,88 (t, J = 2 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,34–7,41 (m, 2 H, 4-ArH), 6,82 (d, J = 8 Hz, 2 H, 5-ArH), 6,81 (s, 1 H, C=CH), 6,63 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 6,61 (d, J = 8 Hz, 2 H, 5-ArH), 5,79 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,88 (s, 3 H, CO₂CH₃), 3,85 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArOCH₂), 3,26 (s, 3 H, CO₂CH₃), 1,70 (kvintet., J = 7 Hz, 2 H, ArOCH₂CH₂), 1,17–1,42 (m, 14 H, 7 x CH₂) a 0,85 (t, J = 7 Hz, 3 H, CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,90 (C=O), 158,86, 142,94, 138,88, 135,64, 134,91, 134,48, 131,09, 130,58, 128,66, 128,00, 119,42, 114,11, 67,91 (ArOCH₂), 52,17 (CO₂CH₃), 51,24 (CO₂CH₃), 31,88, 29,54, 29,36, 29,31, 29,16, 25,98, 22,68 a 14,12; IR (film) 2925, 2855, 1725 (C=O), 1600, 1510, 1470, 1435, 1280, 1270, 1250, 1195, 1175, 1110, 1085, 1070, 1000, 825, 755 a 710 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 479 (MH⁺), 447 (M⁺ – OCH₃).

Methyl (2Z),(4Z)-4-(3-ethoxykarbonylphenyl)-5-(3,4-bisdecyloxyfenyl)-2,4-pentadienoát (10e): měřítko = 0,41 mmol, výtěžek = 86 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,90–7,96 (m, 2 H, 4-ArH), 7,38–7,48 (m, 2 H, 4-ArH), 6,79 (s, 1 H, C=CH), 6,56–6,65 (m, 3 H, 2 x 5-ArH a CH=CHCO₂), 6,32 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 4,78 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 4,33 (q, J = 7 Hz, 2 H, CO₂CH₂), 3,90 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArC⁴OCH₂), 3,45 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArC³OCH₂), 3,25 (s, 3 H, CO₂CH₃), 1,74 (kvint., J = 7 Hz, 2 H, ArC⁴OCH₂CH₂), 1,54–1,60 (m, 2 H, ArC³OCH₂CH₂), 1,35 (t, J = 7 Hz, 3 H, CO₂CH₂CH₃), 1,19–1,40 (m, 28 H, 14 x CH₂) a 0,83–0,88 (m, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,93 (C=O), 166,27 (C=O), 149,06, 148,17, 142,78, 135,03, 134,97, 134,45, 130,93, 130,75, 128,62, 128,54, 128,37, 123,68, 119,28, 114,05, 112,67, 68,93, 68,57, 61,03 (CO₂CH₂), 51,22 (CO₂CH₃), 31,91, 29,58, 29,37, 29,34, 29,13, 28,98, 25,95, 25,83, 22,68, 14,30 a 14,12; IR (film) 2925, 2855, 1720 (C=O), 1510, 1470, 1265, 1200, 1170 a 1140 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 649 (MH⁺).

Methyl (2Z),(4Z)-4-(3-ethoxykarbonylphenyl)-7-fenyl-2,4-heptadienoát (10f): měřítko = 0,65 mmol, výtěžek = 77 %; UV_{max} (CH₃OH) 262 nm (ε = 10 600);

¹H NMR (300 MHz, CD₃OD) δ 7,89 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,70 (t, J = 2 Hz, 1 H 4-ArH), 7,39 (t, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,04–7,22 (m, 6 H, 1 x 4-ArH a 5 x 7-ArH), 6,60 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 6,06 (t, J = 7,5 Hz, 1 H, C=CH), 5,74 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 4,35 (q, J = 7 Hz, 2 H, CO₂CH₂), 3,14 (s, 3 H, CO₂CH₃), 2,68 (t, J = 7,5 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,32 (q, J = 7,5 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂) a 1,38 (t, J = 7 Hz, 3 H, CO₂CH₂CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 168,68 (C=O), 167,89 (C=O), 142,98, 142,46, 139,60, 139,43, 139,33, 135,01, 131,44, 131,26, 129,47, 129,35, 129,30, 129,10, 127,02, 120,01, 62,21 (CO₂CH₂), 51,61 (CO₂CH₃), 36,37, 32,30 a 14,63 (CO₂CH₂CH₃); IR (film) 3060, 3025, 2980, 2950, 2855, 1720 (C=O), 1455, 1435, 1370, 1270, 1195, 1170, 1110, 1085, 1020, 760 a 700 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 365 (MH⁺), 333 (M⁺ – OCH₃).

Methyl (2Z),(4Z)-4-(3-methoxykarbonylphenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-heptadienoát (10g): měřítko = 0,62 mmol, výtěžek = 85 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,92 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,85 (s, 1 H, 4-ArH), 7,36 (t, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,15–7,24 (m, 2 H, 4-ArH a 7-ArH), 7,00 (d, J = 2 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,84 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,57 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 6,07 (t, J = 7 Hz, 1 H, C=CH), 5,73 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 4,36 (q, J = 7 Hz, 2 H, CO₂CH₂), 3,21 (s, 3 H, OCH₃), 2,63 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,35 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 1,64 (s, 4 H,

CH₂CH₂), 1,38 (t, J = 7 Hz, 3 H, CO₂CH₂CH₃), 1,24 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 1,22 (s, 6 H, 2 x CH₃);
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,80 (C=O), 166,47 (C=O), 144,71, 142,48, 142,26, 138,53,
 138,20, 137,98, 137,28, 133,51, 130,29, 130,12, 128,21, 128,06, 126,46, 126,39, 125,64, 119,07,
 61,01 (CO₂CH₂), 51,09 (OCH₃), 35,22, 35,15, 35,09, 34,15, 33,94, 31,89, 31,84, 31,13 a 14,35
 5 (CO₂CH₂CH₃); IR (film) 2960, 2925, 1720 (C=O), 1270 a 1170 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 475 (MH⁺),
 474 (M⁺); přesné hm. spektrum (FAB) vypočt. pro C₃₁H₃₈O₄Na: 497,2668 (MNa⁺). Nalez. 497,2652.

10 Methyl (2Z),(4Z),(6E)-4-(3-ethoxykarbonylfenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-
 2-naftyl)-2,4,6-oktatrienoát (10h): měřitko = 0,47 mmol, výtěžek = 74 %; UV_{max} (CH₃OH)
 348 nm (ε = 14 300);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,95 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,91 (d, J = 2 Hz, 1 H, 4-ArH),
 7,41–7,51 (m, 2 H, 4-ArH), 7,04–7,22 (m, 4 H, 3 x 7-ArH a C=CH), 6,81 (d, J = 12 Hz, 1 H,
 CH=CHCO₂), 6,41 (br d, J = 12 Hz, 1 H, C=CH), 5,82 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 4,35 (q,
 15 J = 7 Hz, 2 H, CO₂CH₂), 3,15 (s, 3 H, CO₂CH₃), 2,25 (d, J = 1,5 Hz, 3 H, C=CCH₃), 1,63 (s, 4 H,
 CH₂CH₂), 1,35 (t, J = 7 Hz, 3 H, CO₂CH₂CH₃), 1,21 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 1,16 (s, 6 H, 2 x CH₃);
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 168,50 (C=O), 167,90 (C=O), 145,89, 145,69, 143,19, 140,96,
 140,17, 138,62, 135,27, 134,69, 132,02, 131,50, 129,44, 129,26, 127,62, 124,73, 124,09, 123,55,
 120,03, 62,29 (CO₂CH₂), 51,64 (OCH₃), 36,18, 36,09, 35,18, 35,04, 32,21, 32,08, 16,20
 20 (C=CCH₃) a 14,62 (CO₂CH₂CH₃); IR (film) 2960, 2930, 2860, 1720 (C=O), 1460, 1440, 1365,
 1265, 1205, 1170, 1110, 1085 a 760 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 487 (MH⁺), 455 (M⁺ - OCH₃).

Methyl (2Z),(4Z)-4-(3-methoxykarbonylfenyl)-7-[4-(1-adamantyl)-3-methoxyfenyl]-2,4-
 heptadienoát (10i): měřitko = 0,81 mmol, výtěžek = 69 %;

25 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,91 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,84 (t, J = 2 Hz, 1 H, 4-ArH),
 7,36 (t, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,21 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,05 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH),
 6,62 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,54–6,58 (m, 2 H, 7-ArH a CH=CHCO₂), 6,05 (t, J = 8 Hz,
 1 H, C=CH), 5,72 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,89 (s, 3 H, ArCO₂CH₃), 3,73 (s, 3 H,
 OCH₃), 3,21 (s, 3 H, CO₂CH₃), 2,63 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,36 (q, J = 8 Hz, 2 H,
 30 ArCH₂CH₂), 2,04 (br s, 9 H, adamantyl), a 1,73 (br s, 6 H, adamantyl); ¹³C NMR (75 MHz,
 CDCl₃) δ 166,40 (C=O), 166,30 (C=O), 142,20, 139,71, 138,19, 137,30, 136,27, 133,62, 130,16,
 129,96, 128,23, 128,10, 126,31, 120,22, 119,17, 111,94, 54,89 (OCH₃), 52,12 (ArCO₂CH₃),
 51,06 (CO₂CH₃), 40,66, 37,13, 36,66, 35,12, 30,94 a 29,10.

35 Methyl (2Z),(4Z)-4-(3-ethoxykarbonylfenyl)-7-[3-(1-adamantyl)-4-methoxyfenyl]-2,4-
 heptadienoát (10j): měřitko = 0,29 mmol, výtěžek = 76 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,92 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,83 (t, J = 2 Hz, 1 H, 4-ArH),
 7,37 (t, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,25 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 6,91 (d, J = 2 Hz, 1 H, 7-ArH),
 6,87 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,73 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,57 (d, J = 13 Hz, 1 H,
 40 CH=CHCO₂), 6,06 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 5,73 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 4,36 (q,
 J = 7 Hz, 2 H, CO₂CH₂), 3,77 (s, 3 H, OCH₃), 3,20 (s, 3 H, CO₂CH₃), 2,62 (t, J = 8 Hz, 2 H,
 ArCH₂), 2,34 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,03 (s, 9 H, adamantyl), 1,74 (s, 6 H, adamantyl) a
 1,38 (t, J = 7 Hz, 3 H, CO₂CH₂CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,50 (C=O), 157,13,
 142,28, 138,67, 138,33, 138,22, 137,28, 133,55, 132,72, 130,28, 130,12, 128,18, 128,07, 126,72,
 45 126,23, 119,01, 111,59, 61,02 (CO₂CH₂), 55,06, 51,09, 40,56, 37,13, 36,86, 35,01 31,44, 29,10 a
 14,34 (CO₂CH₂CH₃); IR (film) 2905, 2850, 1720 (C=O), 1495, 1270 a 1235 cm⁻¹; MS (DCI) m/e
 529 (MH⁺), 135 (C₁₀H₁₅⁺). Anal. vypočt. pro C₃₄H₄₀O₅: C, 77,24; H, 7,63. Nalez. C, 77,55; H,
 7,56.

50 Methyl (2Z),(4Z)-4-(3-methoxykarbonylfenyl)-5-(3,4-bispenyloxyfenyl)-2,4-pentadienoát
 (10k): měřitko = 0,63 mmol, výtěžek = 85 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,91–7,96 (m, 2 H, 4-ArH), 7,36–7,45 (m, 2 H, 4-ArH), 6,79 (s,
 1 H, C=CH), 6,56–6,66 (m, 3 H, 2 x 5-ArH a CH=CHCO₂), 6,31 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 5,78
 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,89 (t, J = 6,5 Hz, 2 H, ArOCH₂), 3,87 (s, 3 H, CO₂CH₃), 3,44

(t, $J = 6,5$ Hz, 2 H, ArOCH_2), 3,25 (s, 3 H, CO_2CH_3), 1,70–1,80 (m, 2 H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 1,54–1,60 (m, 2 H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 1,25–1,43 (m, 8 H, 4 x CH_2) a 0,86–0,94 (m, 6 H, 2 x CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 166,92 (C=O), 166,75 (C=O), 149,06, 148,16, 142,76, 139,05, 136,06, 134,93, 134,58, 130,81, 130,59, 128,67, 128,59, 128,34, 123,71, 119,30, 114,00, 112,65, 68,91 (ArOCH_2), 68,52 (ArOCH_2), 52,16 (CO_2CH_3), 51,22 (CO_2CH_3), 28,81, 28,64, 28,13, 27,99, 22,43, 22,35 a 14,02; IR (film) 2955, 2870, 1725 (C=O), 1595, 1510, 1470, 1435, 1265, 1200, 1170, 1140, 1110 a 1000 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 495 (MH^+), 463 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$).

10 Příklad 10a

Obecný postup syntézy sloučenin 11a až 11j

Ester 10 ve směsi methanolu, tetrahydrofuranu a 2N roztoku hydroxidu sodného (1:1:1, 0,1M) se 1 až 4 hodiny vaří pod zpětným chladičem. Potom se nechá reakční směs zchladnout na teplotu místnosti a přidává se k ní 10% roztok kyseliny chlorovodíkové tak dlouho, dokud pH roztoku neklesne na 1. Výsledná zakalená směs se extrahuje methylenchloridem (2 až 4 dávky) a organická fáze se promyje roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem sodným, přefiltruje a zkoncentruje. Zbytek se odpaří z pentanu (3 dávky) a potom vysuší za sníženého tlaku.

(2Z),(4Z)-4-(3-Karboxyfenyl)-5-fenyl-2,4-pentadienová kyselina (11a): měřítko = 2,05 mmol, výtěžek = 99 %; UV_{max} (CH_3OH) 269 nm ($\epsilon = 14\,700$), 222 nm ($\epsilon = 23\,500$); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,90–7,95 (m, 1 H, 4-ArH), 7,86 (t, $J = 2$ Hz, 1 H, 4-ArH), 7,37–7,41 (m, 2 H, 4-ArH), 7,06–7,13 (m, 3 H, 5-ArH), 6,95–6,98 (m, 2 H, 5-ArH), 6,90 (s, 1 H, C=CH), 6,71 (d, $J = 12$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CHCO}_2$) a 5,92 (d, $J = 12$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CHCO}_2$); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 170,12 (C=O), 159,54 (C=O), 143,47, 140,11, 138,83, 137,47, 135,51, 135,15, 132,14, 130,66, 129,91, 129,63, 129,09, 128,67 a 122,57; IR (film) 2200–3400 (br, CO_2H), 1695 (C=O), 1625, 1600, 1580, 1435, 1305, 1275, 1250, 1230, 950, 910, 750 a 690 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 295 (MH^+). Anal. vypočt. pro $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$: C, 73,46; H, 4,79. Nalez. C, 73,40; H, 4,78.

(2Z),(4Z)-4-(3-Karboxyfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-pentadienová kyselina (11b): měřítko = 1,35 mmol, výtěžek = 98 %; UV_{max} (CH_3OH) 308 nm ($\epsilon = 21\,100$); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,91–7,96 (m, 1 H, 4-ArH), 7,89 (t, $J = 2$ Hz, 1 H, 4-ArH), 7,42–7,46 (m, 2 H, 4-ArH), 7,13 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 5-ArH), 6,82 a 6,85 (2 s, 3 H, 2 x 5-ArH a C=CH), 6,68 (d, $J = 12$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CHCO}_2$), 5,86 (d, $J = 12$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CHCO}_2$), 1,52–1,65 (m, 4 H, CH_2CH_2), 1,19 (s, 6 H, 2 x CH_3) a 0,89 (s, 6 H, 2 x CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 170,29 (C=O), 169,63 (C=O), 145,89, 145,32, 143,52, 140,66, 137,87, 136,09, 135,52, 134,32, 132,35, 129,81, 128,71, 127,46, 121,76, 36,04, 35,05, 34,82, 32,03 a 31,87; IR (film) 2500–3400 (br, CO_2H), 1695 (C=O), 1615, 1585, 1440, 1415, 1365, 1285, 1225 a 910 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 405 (MH^+), 387 ($\text{M}^+ - \text{OH}$). Anal. vypočt. pro $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_4 \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$: C, 75,85; H, 7,05. Nalez. C, 75,89; H, 6,96.

(2Z),(4Z)-4-(3-Karboxyfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-anthracenyl)-2,4-pentadienová kyselina (11c): měřítko = 0,69 mmol, výtěžek = 100 %; t. t. 211–213 °C; UV_{max} (CH_3OH) 332 nm ($\epsilon = 21\,100$), 284 nm ($\epsilon = 21\,700$); ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 7,86 (dt, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 4-ArH), 7,74 (s, 1 H, 4-ArH), 7,69 (d, $J = 12$ Hz, 2 H, 5-ArH), 7,56 (s, 1 H, ArH), 7,34–7,44 (m, 3 H, ArH), 7,00 (s, 1 H, C=CH), 6,67–6,74 (m, 2 H, ArH a $\text{CH}=\text{CHCO}_2$), 5,94 (d, $J = 12$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CHCO}_2$), 1,67 (s, 4 H, CH_2CH_2) a 1,29 (br s, 12 H, 4 x CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 167,13 (C=O), 167,02 (C=O), 144,56, 144,29, 141,53, 138,47, 136,94, 133,90, 133,36, 132,54, 131,27, 130,80, 130,61, 130,24, 128,72, 128,52, 126,38, 125,29, 124,84, 124,47, 122,48, 34,48, 34,28, 34,21 a 32,18; IR

(KBr) 3430 (br, CO₂H), 3010, 2960, 2925, 2865, 1690 (C=O), 1615, 1435, 1290, 1260 a 1225 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 455 (MH⁺) a 411 (MH⁺ - CO₂H). Anal. vypočt. pro C₃₀H₃₀O₄ · 0,67 H₂O: C, 77,20; H, 6,77. Nalez. C, 77,21; H, 6,58.

- 5 (2Z),(4Z)-4-(3-Karboxyfenyl)-5-(4-decyloxyfenyl)-2,4-pentadienová kyselina (11d):
měřitko = 1,27 mmol, výtěžek = 94 %; UV_{max} (CH₃OH) 314 nm (ε = 19 700), 228 nm (ε = 23 000);
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,93–7,96 (m, 1 H, 4-ArH), 7,88 (t, J = 2 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,38–7,41 (m, 2 H, 4-ArH), 6,87 (d, J = 8 Hz, 2 H, 5-ArH), 6,86 (s, 1 H, C=CH), 6,63–6,69 (m, 3 H, CH=CHCO₂ a 2 x 5-ArH), 5,85 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,87 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArOCH₂), 1,70 (kvintet, J = 7 Hz, 2 H, ArOCH₂CH₂), 1,21–1,42 (m, 14 H, 7 x CH₂) a 0,88 (t, J = 7 Hz, 3 H, CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 169,25 (C=O), 160,30, 143,78, 140,51, 136,75, 135,62, 132,16, 129,82, 129,71, 121,47, 115,08, 68,92 (ArOCH₂), 33,07, 30,69, 30,50, 30,46, 30,34, 27,12, 23,74 a 14,45; IR (KBr) 2400–3500 (br, CO₂H), 2950, 2920, 2850, 1695 (C=O), 1605, 1510, 1465, 1440, 1420, 1300, 1255, 1175, 1025, 935, 915, 890, 830 a 750 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 451 (MH⁺). Anal. vypočt. pro C₂₈H₃₄O₅: C, 74,64; H, 7,61. Nalez. C, 74,50; H, 7,56.

- 20 (2Z),(4Z)-4-(3-Karboxyfenyl)-5-(3,4-bisdecyloxyfenyl)-2,4-pentadienová kyselina (11e):
měřitko = 0,32 mmol, výtěžek = 100 %; UV_{max} (CH₂Cl₂), 342 nm (ε = 20 200);
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8,01 (s, 1 H, 4-ArH), 7,92–7,96 (m, 1 H, 4-ArH), 7,40–7,45 (m, 2 H, 4-ArH), 6,91 (s, 1 H, C=CH), 6,75 (d, J = 13 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 6,64 (d, J = 8,5 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,58 (dd, J = 2, 8,5 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,31 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 5,79 (d, J = 13 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,89 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArC⁴OCH₂), 3,42 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArC³OCH₂), 1,73 (kvintet, J = 7 Hz, 2 H, ArC⁴OCH₂CH₂), 1,50–1,60 (m, 2 H, ArC³OCH₂CH₂), 1,21–1,38 (m, 28 H, 14 x CH₂) a 0,82–0,87 (m, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 173,39 (C=O), 171,72 (C=O), 149,30, 149,14, 141,84, 138,74, 138,66, 136,11, 135,36, 130,94, 129,64, 129,39, 129,14, 128,07, 123,97, 117,78, 114,15, 112,58, 68,91, 68,50, 31,90, 29,58, 29,36, 29,33, 29,09, 28,94, 25,94, 24,78, 22,68 a 14,12; IR (KBr) 2955, 2925, 2850, 2665, 1700 (C=O), 1585, 1515, 1435, 1310, 1270, 1240 a 1140 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 607 (MH⁺), 563 (M - 2 x CO₂H + 2H)⁺. Anal. vypočt. pro C₃₈H₅₄O₆: C, 75,21; H, 8,97. Nalez. C, 75,22; H, 8,97.

- 35 (2Z),(4Z)-4-(3-Karboxyfenyl)-7-fenyl-2,4-heptadienová kyselina (11f): měřitko = 0,40 mmol, výtěžek = 85 %; UV_{max} (CH₃OH) 262 nm (ε = 8 800);
¹H NMR (300 MHz, CD₃OD) δ 7,90 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,80 (t, J = 2 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,38 (t, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,06–7,27 (m, 6 H, 1 x 2-ArH a 5 x 5-ArH), 6,58 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 6,04 (t, J = 7,5 Hz, 1 H, C=CH), 5,76 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 2,68 (t, J = 7,5 Hz, 2 H, ArCH₂) a 2,33 (q, J = 7,5 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂); ¹³C NMR (75 MHz, CD₃OD) δ 170,10 (C=O), 143,14, 142,60, 139,70, 139,13, 137,78, 134,94, 131,66, 129,49, 129,43, 129,34, 129,14, 126,96, 121,16, 36,41 a 32,43; IR (film) 2400–3500 (br, CO₂H), 1695 (C=O), 1620, 1605, 1585, 1440, 1290, 1245, 1170, 915, 885, 755, 725 a 700 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 323 (MH⁺), 305 (M⁺ - OH). Anal. vypočt. pro C₂₀H₁₈O₄ · 0,1 H₂O: C, 74,11; H, 5,66. Nalez. C, 74,08; H, 5,61.

- 45 (2Z),(4Z)-4-(3-Karboxyfenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-heptadienová kyselina (11g): měřitko = 2,21 mmol, výtěžek = 75 %;
¹H NMR (300 MHz, CD₃OD) δ 7,89 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,82 (t, J = 2 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,34 (t, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,15 (m, 2 H, 4-ArH a 7-ArH), 6,99 (d, J = 2 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,80 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,58 (dd, J = 1, 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 6,06 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 5,75 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 2,61 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,29 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 1,65 (s, 4 H, CH₂CH₂), 1,23 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 1,20 (s, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CD₃OD) δ 170,10 (C=O), 169,78 (C=O), 145,62, 143,35, 143,25, 139,75, 139,46, 139,04, 138,28, 134,96, 131,69, 129,37, 129,08, 127,72, 127,52, 127,48, 126,85, 120,99, 36,37, 36,32, 36,19, 35,06, 34,85, 32,67, 32,34 a 31,43; IR (film) 2400–3500 (br, CO₂H),

2960, 2925, 2860, 1695 (C=O) a 755 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 434 ($M + 2H$)⁺. Anal. vypočt. pro $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_4 \cdot 0,1 \text{ H}_2\text{O}$: C, 77,43; H, 7,47. Nalez. C, 77,22; H, 7,47.

(2Z),(4Z),(6E)-4-(3-Karboxyfenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-
5 2,4,6-oktadienová kyselina (11h): měřítka = 0,30 mmol, výtěžek = 67 %; UV_{max} (CH_3OH)
348 nm ($\epsilon = 33\,200$);

¹H NMR (300 MHz, CD_3OD) δ 7,94–7,98 (m, 2 H, 4-ArH), 7,43–7,47 (m, 2 H, 4-ArH), 7,05–
7,25 (m, 4 H, 3 x 7-ArH a C=CH), 6,73 (d, $J = 12$ Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 6,48 (br d, $J = 12$ Hz,
1 H, C=CH), 5,84 (d, $J = 12$ Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 2,25 (d, $J = 1,5$ Hz, 3 H, C=CCH₃), 1,65 (s,
10 4 H, CH₂CH₂), 1,22 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 1,18 (s, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz,
CDCl₃) δ 170,56 (C=O), 169,89 (C=O), 145,71, 142,66, 142,46, 141,08, 140,26, 138,66, 135,20,
133,36, 132,39, 131,89, 129,58, 129,21, 127,59, 124,76, 124,07, 123,78, 121,58, 36,24, 36,13,
35,19, 35,03, 32,21, 32,10 a 16,19 (C=CCH₃); IR (film) 2400–3600 (br, CO₂H), 2960, 2925,
2860, 1690 (C=O), 1585, 1445, 1295, 1255 a 1225 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 445 (MH^+), 399 ($M^+ -$
15 CO₂H). Anal. vypočt. pro $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{O}_4 \cdot 0,33 \text{ H}_2\text{O}$: C, 77,30; H, 7,31. Nalez. C, 77,36; H, 7,20.

(2Z),(4Z)-4-(3-Karboxyfenyl)-7-[4-(1-adamantyl)-3-methoxyfenyl]-2,4-heptadienová
kyselina (11i): měřítka = 0,54 mmol, výtěžek = 100 %;

UV_{max} (CH_3OH) 280 nm ($\epsilon = 8\,600$), 270 nm ($\epsilon = 10\,500$);
20 ¹H NMR (300 MHz, CD_3OD) δ 7,90 (dt, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 4-ArH), 7,84 (t, $J = 2$ Hz, 1 H, 4-
ArH), 7,35 (t, $J = 8$ Hz, 1 H, 4-ArH), 7,17 (dt, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 4-ArH), 7,01 (d, $J = 8$ Hz, 1 H,
7-ArH), 6,56–6,61 (m, 3 H, 2 x 7-ArH a CH=CHCO₂), 6,05 (t, $J = 8$ Hz, 1 H, C=CH), 5,76 (d,
 $J = 12$ Hz, 1 H, CHCO₂), 3,72 (s, 3 H, OCH₃), 2,64 (t, $J = 8$ Hz, 2 H, ArCH₂), 2,33 (q, $J = 8$ Hz, 2
H, ArCH₂CH₂), 2,06 (br s, 6 H, adamantyl), 2,01 (br s, 3 H, adamantyl) a 1,73 (br s, 6 H,
25 adamantyl); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 170,10 (C=O), 169,78 (C=O), 160,11, 143,20, 141,32,
139,76, 139,06, 138,07, 137,13, 134,96, 131,72, 131,59, 129,38, 129,12, 127,15, 121,49, 121,07,
113,16, 55,34 (OCH₃), 41,94, 38,28, 37,74, 36,08, 32,42 a 30,63; IR (KBr) 3420 (br, CO₂H),
2905, 2850, 1695 (C=O), 1450, 1415, 1290 a 1245 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 487 (MH^+) a 443 ($MH^+ -$
CO₂H). Anal. vypočt. pro $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{O}_5 \cdot 0,33 \text{ H}_2\text{O}$: C, 75,58; H, 7,09. Nalez. C, 75,59; H, 7,02.

(2Z),(4Z)-4-(3-Karboxyfenyl)-7-[3-(1-adamantyl)-4-methoxyfenyl]-2,4-heptadienová
kyselina (11j): měřítka = 0,21 mmol, výtěžek = 87 %;

¹H NMR (300 MHz, CD_3OD) δ 7,81 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 4-ArH), 7,68 (s, 1 H, 4-ArH), 7,39 (t,
 $J = 8$ Hz, 1 H, 4-ArH), 7,24 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 4-ArH), 6,77–6,88 (m, 3 H, 7-ArH), 6,55 (d,
35 $J = 13$ Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 6,00 (t, $J = 7$ Hz, C=CH), 5,76 (d, $J = 12$ Hz, 1 H, CH=CHCO₂),
3,71 (s, 3 H, OCH₃), 2,55 (t, $J = 8$ Hz, 2 H, ArCH₂), 2,22 (q, $J = 8$ Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 1,95 (m,
9 H, adamantyl) a 1,68 (s, 6 H, adamantyl); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 167,29 (C=O), 167,01
(C=O), 156,67, 141,05, 138,05, 137,26, 137,13, 136,19, 133,14, 132,58, 130,54, 129,67, 128,05,
127,83, 126,30, 126,12, 121,06, 111,92, 55,13 (OCH₃), 40,12, 36,57, 36,24, 34,34, 31,23 a 28,38;
40 IR (KBr) 2400–3500 (br, CO₂H), 2905, 2850, 1695 (C=O), 1495, 1445, 1285, 1260, a 1235 cm^{-1} ;
MS (DCI) m/e 487 (MH^+), 135 ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$). Anal. vypočt. pro $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{O}_5$: C, 76,52; H, 7,04. Nalez.
C, 76,19; H, 7,14.

45 Příklad 10b

Syntéza sloučeniny 11k

(2Z),(4Z)-3-Methyl-4-(3-karboxyfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-
50 anthryl)-2,4-pentadienová kyselina (11k): suspenze terc.butoxidu draselného (1,40 g,
12,5 mmol) v tetrahydrofuranu (40 ml) se ochladí pod atmosférou dusíku na -5°C . Potom se
k této suspenzi přidá roztok 4-(3-methoxykarbonylfenyl)-3-methyl-2-butenóátu (Tramposch,
K. M. et al., Biochemical and Biophysical Research Communications 1992, 189, 272) (1,66 g,
6,00 mmol) v tetrahydrofuranu (5 ml). Směs se 30 minut míchá při 0°C . K reakční směsi se

pomalu přidá roztok 5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-anthracenaldehydu (3b) (1,33 g, 5,00 mmol) v tetrahydrofuranu (5 ml). Směs se míchá 30 minut při 0 °C a potom se k ní přidají 4 ml vody. Po 3 hodinách dalšího míchání se roztok okyslí 1N kyselinou chlorovodíkovou na pH 2. Tento kyselý roztok se nalije do dělicí nálevky a protřepe se v ní s etherem. Organická fáze se promyje vodou a roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem hořečnatým, přefiltruje a zkoncentruje. Surový produkt se přečistí průchodem přes vrstvu silikagelu za použití gradientové eluce (methylenchlorid až 5% methanol v methylenchloridu). Rozpouštědla se odstraní a zbývající olej se rozpustí v acetonitrilu. Sloučenina 11k se vysráží ve formě bílé pevné látky (1,34 g, 55 %): teplota tání 186 až 187 °C; UV_{max} (CH_3CH_2OH) 318 nm ($\epsilon = 16000$), 222 nm ($\epsilon = 45000$); ^1H NMR (300 MHz, 1 kapka $DMSO-d_6$ v $CDCl_3$) δ 7,95 (s, 1 H, ArH), 7,88 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, ArH), 7,54 (d, $J = 13$ Hz, 2 H, ArH), 7,39–7,42 (m, 2 H, ArH), 7,31 (d, $J = 8,5$ Hz, 1 H, ArH), 7,20 (t, $J = 8$ Hz, 1 H, ArH), 6,85 (dd, $J = 8,5$, 1 Hz, 1 H, ArH), 6,64 (s, 1 H, ArCH=C), 5,82 (d, $J = 1$ Hz, 1 H, C=CHCO₂), 1,84 (s, 3 H, C=CCH₃), 1,68 (s, 4 H, CH₂CH₂) a 1,29 (s, 12 H, 4 x CH₃); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 168,96 (C=O), 168,80 (C=O), 156,12, 144,38, 144,25, 140,50, 138,24, 134,70, 133,18, 131,52, 130,85, 130,78, 130,71, 128,86, 128,42, 128,30, 128,15, 126,28, 124,88, 124,41, 119,55, 34,91, 34,40, 34,36, 32,33 a 24,19; IR (KBr) 2965, 2925, 2860, 1690 (C=O), 1650, 1465, 1360, 1300, 1250, 960 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 469 (MH^+), 425. Anal. vypočt. pro $C_{31}H_{32}O_4$: C, 79,48; H, 6,84. Nalez. C, 79,30; H, 7,08.

Příklad 11

Obecný způsob syntézy sloučeniny 12

Oxid manganičitý se přidá najednou k roztoku alkoholu 5 v methylenchloridu (0,1M) při hmotnostním poměru oxidu manganičitého k tomuto alkoholu 5:1. Reakční směs se míchá v uzavřené nádobě 4 až 40 hodin. Potom se popřípadě přidá další oxid manganičitý, aby se reakce dovedla do konce. Hnědá suspenze se přefiltruje přes vrstvu celitu o tloušťce 2,5 cm a oddělená pevná látka se promyje methylenchloridem. Filtrát se zkoncentruje za sníženého tlaku a takto získaného aldehydického produktu se použije bez dalšího čištění.

(Z)-2-(3-Trifluormethylfenyl)-3-(4-decyloxyfenyl)-2-propenal (12a): měřítko = 5,9 mmol, výtěžek = 90 %;

^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 9,69 (s, 1 H, CHO), 7,63 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,53 (t, $J = 8$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,47 (s, 1 H, C=CH), 7,38 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,36 (s, 1 H, 2-ArH), 7,09 (dt, $J = 3$, 9 Hz, 2 H, 3-ArH), 6,73 (dt, $J = 3$, 9 Hz, 2 H, 3-ArH), 3,91 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, ArOCH₂), 1,73 (kvint., $J = 7$ Hz, 2 H, ArOCH₂CH₂), 1,16–1,40 (m, 14 H, 7 x CH₂), 0,85 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, CH₃); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 193,14 (C=O), 161,31 (3-ArC), 151,30, 138,01, 134,67, 133,10, 132,74, (3-ArC), 129,34, 126,49 (q, $J^3_{c,f} = 4$ Hz, 2-ArC), 125,79, 124,98 (q, $J^3_{c,f} = 4$ Hz, 2-ArC), 114,69 (3-ArC), 68,19 (ArOCH₂), 40,60, 31,87, 29,52, 29,30, 29,04, 25,92 a 14,10; IR (KBr) 2960, 2920, 2870, 2850, 1675 (C=O), 1600, 1570, 1510, 1475, 1425, 1325, 1310, 1260, 1180 a 1165 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 433 (MH^+).

(Z)-2-(3-Trifluormethylfenyl)-3-(3-decyloxyfenyl)-2-propenal (12b): měřítko = 1,8 mmol, výtěžek = 95 %;

^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 9,75 (s, 1 H, CHO), 7,62 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,56 (t, $J = 8$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,48 (s, 1 H, 2-ArH), 7,41 (s, 1 H, C=CH), 7,38 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,15 (t, $J = 8$ Hz, 1 H, 3-ArH), 6,85 (dt, $J = 2$, 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,78 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 3-ArH), 6,58 (t, $J = 2$ Hz, 1 H, 3-ArH), 3,57 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, ArOCH₂), 1,57–1,65 (m, 2 H, ArOCH₂CH₂), 1,21–1,37 (m, 14 H, 7 x CH₂) a 0,87 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, CH₃); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 193,16 (C=O), 158,98 (3-ArC), 151,28, 140,32, 134,50, 134,37, 134,00, 129,68, 129,34, 126,50 (q, $J^3_{c,f} = 4$ Hz, 2-ArC), 125,04 (q, $J^3_{c,f} = 4$ Hz, 2-ArC), 123,60, 118,21, 115,02,

67,78 (ArOCH₂), 31,89, 29,53, 29,31, 29,27, 28,98, 25,83, 22,68 a 14,11; IR (film) 2925, 2855, 1690 (C=O), 1580, 1325, 1270 a 1165 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 433 (MH⁺).

5 (Z)-2-(3-trifluormethylfenyl)-3-(2-decyloxyfenyl)-2-propenal (12c): měřítko = 2,0 mmol, výtěžek = 93 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9,77 (s, 1 H, CHO), 7,87 (s, 1 H, C=CH), 7,58 (d, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,39–7,47 (m, 2 H, 2-ArH), 7,38 (d, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,25 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,92 (d, J = 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,77 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,61 (t, J = 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 4,03 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArOCH₂), 1,85 (kvint., J = 7 Hz, 2 H, ArOCH₂CH₂), 1,22–1,54 (m, 14 H, 7 x CH₂) a 0,87 (t, J = 7 Hz, 3 H, CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 193,46 (C=O), 157,90 (3-ArC), 146,68, 139,54, 134,30, 133,16, 132,11, 130,30, 129,04, 126,58 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 2-ArC), 124,82 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 2-ArC), 122,47, 119,97, 111,95, 68,62 (OCH₂), 31,89, 29,59, 29,57, 29,37, 29,32, 29,13, 26,12, 22,68 a 14,11; IR (film) 2925, 2855, 1690 (C=O), 1600, 1455, 1325, 1250 a 1165 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 433 (MH⁺).

15 (Z)-2-(3-Trifluormethylfenyl)-3-[4-(2E),(6E)-3,7-dimethylokta-2,6-dienoxy]fenyl)-2-propenal (12d): měřítko = 1,35 mmol, výtěžek = 92 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9,70 (s, 1 H, CHO), 7,63 (d, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,53 (t, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,47 (s, 1 H, ArCH=C), 7,39 (d, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,36 (s, 1 H, 2-ArH), 7,10 (dt, J = 3, 9 Hz, 2 H, 3-ArH), 6,75 (dt, J = 3, 9 Hz, 2 H, 3-ArH), 5,41 (dt, J = 1, 7 Hz, 1 H, C=CHCH₂O), 5,03–5,06 (m, 1 H, CH=C(CH₃)₂), 4,51 (d, J = 7 Hz, 2 H, ArOCH₂), 2,03–2,12 (m, 4 H, C=CHCH₂CH₂) a 1,55–1,69 (m, 9 H, 3 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 193,11 (C=O), 161,06 (3-ArC), 151,22, 141,89, 138,07, 134,66, 133,10, 132,71 (3-ArC), 131,89, 131,48, 129,34, 126,52 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 2-ArC), 125,90, 124,99 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 2-ArC), 123,65, 118,74, 114,92, (3-ArC), 65,03 (ArOCH₂), 39,48, 26,22, 25,66, 17,67 a 16,67; IR (KBr) 2970, 2915, 2890, 1675, 1600, 1570, 1510, 1425, 1325, 1310, 1255, 1180, 1160 a 1115 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 429 (MH⁺).

30 (Z)-2-(3-Trifluormethylfenyl)-3-(3,4-bisdecyloxyfenyl)-2-propenal (12e): měřítko = 2,11 mmol, výtěžek = 94 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9,72 (s, 1 H, CHO), 7,40–7,68 (m, 4 H, 2-ArH), 7,37 (s, 1 H, C=CH), 6,91 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,79 (d, J = 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,50 (d, J = 2 Hz, 1 H, 3-ArH), 4,00 (t, J = 7 Hz, 2 H, CH₂OAr), 3,45 (t, J = 7 Hz, 2 H, CH₂OAr), 1,75–1,88 (m, 2 H, CH₂CH₂OAr), 1,55–1,67 (m, 2 H, CH₂CH₂OAr), 1,20–1,48 (m, 28 H, 14 x CH₂) a 0,83–0,95 (m, 6 H, 2 x CH₃).

40 (Z)-2-(3-Trifluormethylfenyl)-3-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-anthryl)-2-propenal (12f): měřítko = 1,6 mmol, výtěžek = 78 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9,80 (s, 1 H, CHO), 7,75 (s, 1 H, ArH), 7,64–7,68 (m, 3 H, ArH), 7,58 (s, 1 H, ArH), 7,45–7,55 (m, 3 H, 2 x ArH a C=CH), 4,42 (d, J = 8 Hz, 1 H, ArH), 6,90 (dd, J = 2, 9 Hz, 1 H, ArH), 1,74 (s, 4 H, CH₂CH₂) a 1,35 (br s, 12 H, 4 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 193,26 (C=O), 151,94, 147,10, 145,58, 139,48, 133,30, 132,41, 132,20, 131,33, 130,22, 129,22, 127,41, 126,73, 125,95, 125,15, 124,91, 34,86 (CH₂CH₂), 34,81, 34,61 a 32,42 a 32,38 (4 x CH₃); IR (KBr) 2960, 2930, 1685 (C=O), 1605, 1325, 1165 a 1125 cm⁻¹.

45 (Z)-2-(3-Trifluormethylfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2-pentenal (12g): měřítko = 1,39 mmol, výtěžek = 89 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9,80 (s, 1 H, CHO), 7,50 (br d, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,39 (t, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,31 (s, 1 H, 2-ArH), 7,21 (d, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,10 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 7,04 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,88 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,82 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 2,79 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,65 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 1,65 (br s, 4 H, CH₂CH₂), 1,25 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 1,22 (s, 6 H, 2 x CH₃).

(Z)-2-(4-Fluorfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2-pental (12h):

měřitko = 1,94 mmol, výtěžek = 95 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9,61 (s, 1 H, CHO), 7,24 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,98–7,08 (m, 3 H, ArH), 6,85–6,93 (m, 3 H, ArH), 6,76 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 2,79 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,65 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 1,67 (br s, 4 H, CH₂CH₂), 1,25 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 1,23 (s, 6 H, 2 x CH₃).

(Z)-2-(3-Fluorfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2-pental (12i):

měřitko = 2,73 mmol, výtěžek = 94 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9,59 (s, 1 H, CHO), 7,22–7,31 (m, 2 H, 1 x 2-ArH a 1 x 5-ArH), 7,03 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,98 (zdánlivý tt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 6,88 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,79 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 6,72 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 6,63 (zdánlivý dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 2,79 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,64 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 1,67 (br s, 4 H, CH₂CH₂), 1,27 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 1,24 (s, 6 H, 2 x CH₃).

(Z)-2-Fenyl-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2-pental (12j):

měřitko = 0,78 mmol, výtěžek = 95 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9,61 (s, 1 H, CHO), 7,28–7,38 (m, 3 H, 2-ArH), 7,22 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 7,05 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,92–7,00 (m, 2 H, 2-ArH), 6,88 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,75 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 2,78 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,66 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 1,66 (br s, 4 H, CH₂CH₂), 1,26 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 1,24 (s, 6 H, 2 x CH₃).

(Z)-2-(3-Trifluormethylfenyl)-5-[3-(1-adamantyl)-4-methoxyfenyl]-2-pental (12k):

měřitko = 0,60 mmol, výtěžek = 100 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9,63 (s, 1 H, CHO), 7,61 (d, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,50 (t, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,30 (s, 1 H, 2-ArH), 7,19 (d, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 6,96 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,92 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,85 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 6,80 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 3,83 (s, 3 H, OCH₃), 2,80 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,65 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,07 (s, 9 H, adamantyl) a 1,78 (s, 6 H, adamantyl).

(Z)-2-(3-Fenyl)-5-[3-(1-adamantyl)-4-methoxyfenyl]-2-pental (12l): měřitko = 0,96 mmol, výtěžek = 89 %; asi 6:1 směs Z:E izomerů.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (Z-izomer) 9,60 (s, 1 H, CHO), 7,33–7,39 (m, 3 H, 2-ArH), 7,03–7,07 (m, 2 H, 2-ArH), 6,98 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,93 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,78 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,75 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 3,80 (s, 3 H, OCH₃), 2,79 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,64 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,02 (s, 9 H, adamantyl) a 1,76 (s, 6 H, adamantyl).

(Z)-2-(3-Trifluormethylfenyl)-5-[4-(1-adamantyl)-3-methoxyfenyl]-2-pental (12m):

měřitko = 1,06 mmol (87 %);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9,58 (s, 1 H, CHO), 7,57 (d, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,45 (t, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,30 (s, 1 H, 2-ArH), 7,09 (m, 2 H, 2-ArH a 5-ArH), 6,82 (t, J = 7 Hz, 1 H, C=CH), 6,65 (dd, J = 1, 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,57 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 3,76 (s, 3 H, OCH₃), 2,79 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,63 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,04 (s, 9 H, adamantyl) a 1,76 (s, 6 H, adamantyl).

(Z)-2-Fenyl-5-[4-(1-adamantyl)-3-methoxyfenyl]-2-pental (12n):

měřitko = 3,48 mmol, výtěžek = 86 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9,62 (s, 1 H, CHO), 7,30–7,40 (m, 3 H, 2-ArH), 7,11 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,96–7,03 (m, 2 H, 2-ArH), 6,75 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 6,68 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,58 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 3,77 (s, 3 H, OCH₃), 2,79 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,68 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,07 (br s, 9 H, adamantyl) a 1,76 (br s, 6 H, adamantyl).

(Z)-2-(3-Trifluormethylfenyl)-5-[2-(1-adamantyl)-4-methoxyfenyl]-2-pentenal (12o):
měřítka = 0,30 mmol (100 %);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9,65 (s, 1 H, CHO), 7,60 (d, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,49 (t, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,33 (s, 1 H, 2-ArH), 7,26 (m, 1 H, 2-ArH), 6,97 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,89 (m, 2 H, 5-ArH a C=CH), 6,67 (dd, J = 3, 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 3,77 (s, 3 H, OCH₃), 3,08 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,65 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,04 (s, 3 H, adamantyl), 1,94 (s, 6 H, adamantyl) a 1,74 (m, 6 H, adamantyl).

(Z)-2-(3-Trifluormethylfenyl)-3-[4-(1-adamantyl)-3-methoxyfenyl]-2-propenal (12p):
měřítka = 2,13 mmol (94 %);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9,74 (s, 1 H, CHO), 7,65 (d, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,57 (t, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,51 (s, 1 H, 2-ArH), 7,41 (m, 2 H, 2-ArH a C=CH), 7,15 (d, J = 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,88 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 3-ArH), 6,49 (d, J = 2 Hz, 1 H, 3-ArH), 3,34 (s, 3 H, OCH₃), 2,00 (s, 9 H, adamantyl) a 1,72 (s, 6 H, adamantyl).

(Z)-2-(3-Trifluormethylfenyl)-5-[4-(1-adamantyl)-3-t-butyldimethylsilyloxyfenyl]-2-pentenal (12q): měřítka = 1,43 mmol, výtěžek = 90 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9,60 (s, 1 H, CHO), 7,59 (d, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,46 (t, J = 8 Hz, 1 H, 2-ArH), 7,31 (s, 1 H, 2-ArH), 7,11 (m, 2 H, 2-ArH a 5-ArH), 6,82 (t, J = 7 Hz, 1 H, HC=CCHO), 6,65 (dd, J = 1, 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,52 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 2,73 (t, J = 7 Hz, 2 H, CH₂Ar), 2,61 (q, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,07 (s, 9 H, adamantyl), 1,76 (s, 6 H, adamantyl), 1,01 (s, 9 H, t-butyl) a 0,28 (s, 6 H, Si(CH₃)₂).

25 Příklad 12

Obecný postup syntézy sloučeniny 13

Roztok 18-crown-6 (5 ekvivalentů) a bis(2,2,2-trifluorethyl)(methoxykarbonylmethyl)fosfonátu (1,1 ekvivalentu) v bezvodém tetrahydrofuranu se pod argonovou atmosférou ochladí na -78 °C. Přidá se roztok bistrimethylsilylamidu draselného (0,5M roztok v toluenu, 1,1 ekvivalentu) a potom roztok aldehydu 12 (1 ekvivalent) v tetrahydrofuranu (konečná koncentrace 0,05M). Reakční směs se nechá ohřát na teplotu místnosti a potom se nalije do dělicí nálevky obsahující diethylether a nasycený roztok chloridu amonného. Vrstvy se promíchají a oddělí od sebe. Etherová vrstva se promyje dalším nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem hořečnatým, přefiltruje a zkoncentruje. Surový produkt se přečistí sloupcovou chromatografií (při poměru silikagelu k surovému produktu 40:1 a za použití tří až pětiprocentního ethylacetátu v hexanech jako elučního činidla). Získá se cílová sloučenina.

Methyl-(2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-5-(4-decyloxyfenyl)-2,4-pentadienoát (13a):
měřítka = 2,8 mmol, výtěžek = 75 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,36-7,53 (m, 4 H, 4-ArH), 6,78-6,86 (m, 3 H, 2 x 5-ArH a C=CH), 6,60-6,66 (m, 3 H, 2 x 5-ArH a CH=CHCO₂), 5,81 (d, J = 16 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,86 (t, J = 6 Hz, 2 H, ArOCH₂), 3,25 (s, 3 H, CO₂CH₃), 1,71 (kvintet, J = 6 Hz, 2 H, ArOCH₂CH₂), 1,24-1,50 (m, 14 H, 7 x CH₂) a 0,85 (t, J = 6 Hz, 3 H, CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,82 (C=O), 159,02 (5-Ar), 142,64, 139,32, 136,11, 134,47, 133,26, 131,54, 131,03 (5-ArC), 129,01, 127,73, 126,42 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 4-ArC), 124,13 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 4-ArC), 119,68, 114,18 (5-ArC), 67,96 (ArOCH₂), 51,22 (CO₂CH₃), 31,87, 29,53, 29,35, 29,30, 29,14, 25,97, 22,66 a 14,10; IR (film) 2925, 2855, 1730 (C=O), 1600, 1510, 1325, 1310, 1255, 1175 a 1165 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 489 (MH⁺).

Methyl-(2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-5-(3-decyloxyfenyl)-2,4-pentadienoát (13b):
měřítka = 0,90 mmol, výtěžek = 95 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,51 (dd, J = 2, 7 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,48 (s, 1 H, 4-ArH), 7,36–7,44 (m, 2 H, 4-ArH), 7,03 (t, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,84 (br s, 1 H, C=CH), 6,66–6,70 (m, 1 H, 5-ArH), 6,66 (dd, J = 2, 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 6,54 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,37 (t, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 5,87 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,56 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArOCH₂), 3,28 (s, 3 H, CO₂CH₃), 1,55–1,65 (m, 2 H, ArOCH₂CH₂), 1,21–1,35 (m, 14 H, 7 x CH₂) a 0,87 (t, J = 7 Hz, 3 H, CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,65 (C=O), 158,72 (5-ArC), 142,13, 139,06, 136,60, 135,92, 133,26, 131,08, 130,66, 129,13, 129,01, 126,42 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 4-ArC), 124,18 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 4-ArC), 122,30, 120,76, 115,29, 114,42, 67,66 (ArOCH₂), 51,28 (CO₂CH₃), 31,89, 29,55, 29,31, 25,88, 22,68 a 14,11; IR (film) 2925, 1730 (C=O), 1435, 1325, 1265 a 1165 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 489 (MH⁺).

Methyl-(2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-5-(2-decyloxyfenyl)-2,4-pentadienoát (13c):
měřítka = 0,92 mmol, výtěžek = 72 %; 12:1 směs Z:E izomerů.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,42–7,57 (m, 2 H, 4-ArH), 7,33–7,37 (m, 2 H, 4-ArH), 7,07–7,13 (m, 2 H, 5-ArH a C=CH), 6,80 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,72 (dd, J = 2, 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 6,48–6,70 (m, 2 H, 5-ArH), 5,88 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,95 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArOCH₂), 3,28 (s, 3 H, CO₂CH₃), 1,78 (kvint., J = 7 Hz, 2 H, ArOCH₂CH₂), 1,21–1,47 (m, 14 H, 7 x CH₂) a 0,87 (t, J = 7 Hz, 3 H, CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,77 (C=O), 157,29 (5-ArC), 142,93, 139,27, 136,00, 133,11, 131,55, 130,23, 129,21, 128,68, 126,30 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 4-ArC), 124,71, 123,89 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 4-ArC), 120,43, 119,73, 68,38 (ArOCH₂), 51,18 (CO₂CH₃), 31,90, 29,58, 29,38, 29,33, 29,19, 26,07, 22,67 a 14,11; IR (film) 2925, 2855, 1730 (C=O), 1325, 1250 a 1165 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 489 (MH⁺).

Methyl-(2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-5-[4-(2E),(6E)-3,7-dimethylocta-2,6-dienoxy]-fenyl)-2,4-pentadienoát (13d):
měřítka = 1,20 mmol, výtěžek = 62 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,51–7,53 (m, 1 H, 4-ArH), 7,47 (s, 1 H, 4-ArH), 7,38–7,42 (m, 2 H, 4-ArH), 6,79–6,84 (m, 3 H, 2 x 5-ArH a C=CH), 6,62–6,68 (m, 3 H, 2 x 5-ArH a CH=CHCO₂), 5,81 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 5,41 (t, J = 7 Hz, 1 H, C=CHCH₂O), 5,03–5,06 (m, 1 H, CH=C(CH₃)₂), 4,45 (d, J = 7 Hz, 2 H, ArOCH₂), 3,26 (s, 3 H, CO₂CH₃), 2,02–2,08 (m, 4 H, C=CHCH₂CH₂) a 1,55–1,68 (m, 9 H, 3 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,80 (C=O), 158,77 (5-ArC), 142,64, 141,37, 139,30, 136,04, 134,53, 133,26, 131,83, 131,02 (5-ArC), 129,02, 127,86, 126,40 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 4-ArC), 124,12 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 4-ArC), 123,74, 119,73, 119,16, 114,41, (5-ArC), 64,84 (ArOCH₂), 51,22 (CO₂CH₃), 39,50, 26,26, 25,67, 17,67 a 16,64; IR (film) 2925, 1725 (C=O), 1670, 1600, 1510, 1325, 1310, 1250, 1165 a 1125 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 485 (MH⁺).

Methyl-(2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-5-(3,4-bisdecyloxyfenyl)-2,4-pentadienoát (13e):
měřítka = 1,40 mmol, výtěžek = 94 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,39–7,53 (m, 4 H, 4-ArH), 6,81 (s, 1 H, C=CH), 6,57–6,67 (m, 3 H, 2 x 5-ArH a CH=CHCO₂), 6,26 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 5,79 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,91 (t, J = 7 Hz, 2 H, CH₂OAr), 3,43 (t, J = 7 Hz, 2 H, CH₂OAr), 3,24 (s, 3 H, CO₂CH₃), 1,70–1,79 (m, 2 H, CH₂CH₂OAr), 1,54–1,61 (m, 2 H, CH₂CH₂OAr), 1,24–1,45 (m, 28 H, 14 x CH₂) a 0,83–0,89 (m, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,81 (C=O), 149,23, 148,33, 142,31, 139,58, 136,64, 134,49, 133,46, 131,00 (q, J_{c,f} = 38 Hz, 2-ArC), 129,12, 128,08, 126,57 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 2-ArC), 124,02 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 2-ArC), 124,00 (q, J_{c,f} = 273 Hz, CF₃), 123,78, 119,47, 113,82, 112,79, 69,00 (CH₂O), 68,50 (CH₂O), 51,21 (CO₂CH₃), 31,90, 29,58, 29,32, 29,12, 29,01, 25,94, 25,80, 22,67 a 14,10; IR (KBr) 2925, 2855, 1730 (C=O), 1595, 1510, 1470, 1435, 1325, 1310, 1270, 1240, 1200, 1165, 1130, 1095, 1070, 1000, 800 a 705 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 645 (MH⁺).

Methyl-(2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-anthryl)-2,4-pentadienoát (3f): měřítka = 1,3 mmol, výtěžek = 82 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,62 (s, 1 H, ArH), 7,52–7,57 (m, 3 H, ArH), 7,45 (s, 1 H, ArH), 7,36–7,39 (m, 3 H, ArH), 7,02 (s, 1 H, C=CH), 6,74 (dd, J = 2, 9 Hz, 1 H, ArH), 6,72 (dd, J = 1, 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 5,89 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,28 (s, 3 H, CO₂CH₃), 1,72 (s, 4 H, CH₂CH₂) a 1,33 (s, 12 H, 4 x CH₃); IR (KBr) 3010, 2960, 2930, 2865, 1730 (C=O), 1620, 1465, 1435, 1320, 1310, 1240, 1210, 1170 a 1135 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 492 (MH⁺).

Methyl-(2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-heptadienoát (13g): měřítko = 0,47 mmol, výtěžek = 90 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,48 (br d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,39 (t, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,36 (s, 1 H, 4-ArH), 7,18 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,17 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,98 (d, J = 2 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,82 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,54 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 6,07 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 5,72 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,18 (s, 3 H, CO₂CH₃), 2,63 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,32 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 1,64 (br s, 4 H, CH₂CH₂), 1,23 (s, 6 H, 2 x CH₃), a 1,21 (s, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,50 (C=O), 144,76, 142,58, 141,77, 139,15, 138,69, 137,73, 136,97, 132,51, 128,50, 126,52, 126,39, 125,79 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 4-ArC), 125,61, 123,75 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 4-ArC), 119,23, 51,08 (CO₂CH₃), 35,12, 35,07, 34,13, 33,94, 31,86, 31,80 a 31,07; IR (film) 2960, 2925, 2860, 1730 (C=O), 1495, 1460, 1435, 1385, 1365, 1325, 1310, 1280, 1165, 1125, 1095, 1070, 825, 800 a 760 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 471 (MH⁺).

Methyl-(2Z),(4Z)-4-(4-fluorfenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-heptadienoát (13h): měřítko = 0,96 mmol, výtěžek = 82 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,16 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,91–6,98 (m, 5 H, 4 x 4-ArH a 1 x 7-ArH), 6,82 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,52 (d, J = 13 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 5,99 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 5,69 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,24 (s, 3 H, CO₂CH₃), 2,61 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,32 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 1,64 (br s, 4 H, CH₂CH₂), 1,24 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 1,22 (s, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,97, 166,57 (d, J_{c,f} = 246 Hz, 4-ArC), 144,07, 142,39, 138,09, 137,99, 137,23, 130,71 (d, J_{c,f} = 8 Hz, 4-ArC), 126,44, 125,67, 118,84, 114,79 (J_{c,f} = 21 Hz, 4-ArC), 51,15 (CO₂CH₃), 35,16, 35,14, 35,09, 34,14, 33,94, 31,89, 31,84 a 31,06; IR (film) 2960, 2925, 2860, 1730 (C=O), 1600, 1510, 1455, 1435, 1360, 1220, 1195, 1170, 1160, 840 a 820 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 421 (MH⁺).

Methyl-(2Z),(4Z)-4-(3-fluorfenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-heptadienoát (13i): měřítko = 1,35 mmol, výtěžek = 91 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,21–7,27 (m, 1 H, 4-ArH), 7,17 (d, J = 2 Hz, 1 H, 7-ArH), 7,00 (d, J = 2 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,80–6,85 (m, 3 H, 2 x 4-ArH a 1 x 7-ArH), 6,71 (zdánlivý dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 6,51 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 6,01 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 5,71 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,27 (s, 3 H, CO₂CH₃), 2,62 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,36 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 1,64 (br s, 4 H, CH₂CH₂), 1,24 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 1,22 (s, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,85 (C=O), 162,47 (d, J_{c,f} = 246 Hz, 4-ArC), 144,74, 142,54, 142,07, 140,11 (d, J_{c,f} = 9 Hz, 4-ArC), 138,36, 137,92, 137,02, 129,38 (d, J_{c,f} = 9 Hz, 4-ArC), 126,45 (d, J_{c,f} = 3 Hz, 4-ArC), 125,67, 124,77, 119,04, 115,98 (J_{c,f} = 21 Hz, 4-ArC), 113,85 (J_{c,f} = 21 Hz, 4-ArC), 51,09 (CO₂CH₃), 35,15, 35,09, 34,15, 33,94, 31,87, 31,83 a 31,10; IR (film) 2960, 2925, 2860, 1730 (C=O), 1610, 1580, 1490, 1455, 1435, 1265, 1195, 1170, 825, 790 a 700 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 421 (MH⁺).

Methyl-(2Z),(4Z)-4-fenyl-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-heptadienoát (13j): měřítko = 0,69 mmol, výtěžek = 72 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,19–7,30 (m, 3 H, 4-ArH), 7,16 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 7,03–7,07 (m, 2 H, 4-ArH), 7,00 (d, J = 2 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,84 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,55 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 6,00 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 5,69 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,19 (s, 3 H, CO₂CH₃), 2,62 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,36 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 1,64 (br s, 4 H, CH₂CH₂), 1,24 (s, 6 H, 2 x CH₃), a 1,22 (s, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 167,15 (C=O), 144,66, 142,55, 142,41, 138,15, 137,83, 129,03, 127,94,

126,97, 126,42, 125,67, 118,74, 51,08 (CO₂CH₃), 35,27, 35,16, 35,10, 34,15, 33,94, 31,89, 31,84 a 30,04; IR (film) 3020, 2960, 2825, 2860, 1730 (C=O), 1625, 1495, 1455, 1435, 1360, 1275, 1190, 1170, 825, 765 a 700 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 403 (MH⁺), 371 (M⁺ - OCH₃).

- 5 Methyl-(2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-7-[3-(1-adamantyl)-4-methoxyfenyl]-2,4-heptadienoát (13k): měřítko = 0,30 mmol, výtěžek = 82 %;
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,49 (m, 1 H, 4-ArH), 7,41 (t, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,31 (s, 1 H, 4-ArH), 7,23 (m, 1 H, 4-ArH), 6,91 (d, J = 2 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,86 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,74 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,55 (dd, J = 1, 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 6,07 (br t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 5,73 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,78 (s, 3 H, OCH₃), 3,18 (s, 3 H, CO₂CH₃), 2,62 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,32 (q, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,04 (s, 9 H, adamantyl) a 1,74 (s, 6 H, adamantyl); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,71 (C=O), 157,18, 141,77, 139,29, 138,72, 138,36, 137,01, 132,56, 132,49, 128,49, 126,77, 126,21, 125,80, 123,72 (d, J_{c,f}³ = 3 Hz, 4-ArC), 123,70, 119,17, 111,63, 55,03 (ArOCH₃), 51,07 (CO₂CH₃), 40,55 a 37,12; IR (film) 2905, 2850, 1730 (C=O), 1325, 1235, 1165 a 1125 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 525 (MH⁺), 524 (M⁺), 523 (M-H)⁺, 135 (C₁₀H₁₅⁺). Anal. vypočt. pro C₃₂H₃₅O₃F₃: C, 73,26; H, 6,72. Nalez. C, 72,85; H, 6,66.

- Methyl-(2Z),(4Z)-4-fenyl-7-[3-(1-adamantyl)-4-methoxyfenyl]-2,4-heptadienoát (13l):
 20 měřítko = 0,86 mmol, výtěžek = 51 %;
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,19-7,32 (m, 3 H, 4-ArH), 7,07-7,10 (m, 2 H, 4-ArH), 6,92 (d, J = 2 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,87 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,74 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,55 (dd, J = 12, 1 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 5,99 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 5,70 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,78 (s, 3 H, ArOCH₃), 3,19 (s, 3 H, CO₂CH₃), 2,62 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,37 (q, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,04 (s, 9 H, adamantyl) a 1,75 (s, 6 H, adamantyl); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 167,14 (C=O), 157,11, 142,57, 138,33, 138,12, 137,96, 137,87, 132,92, 129,06, 127,96, 126,95, 126,75, 126,23, 118,71, 111,59, 55,08 (OCH₃), 51,08 (CO₂CH₃), 40,57, 37,14, 36,87, 35,06, 31,34 a 29,11; IR (film) 2905, 2850, 1730 (C=O), 1495 a 1235 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 457 (MH⁺), 425 (M-OCH₃)⁺, 255, 135 (C₁₀H₁₅⁺). Anal. vypočt. pro C₃₁H₃₆O₃: C, 81,54; H, 7,95. Nalez. C, 81,33; H, 7,81.

- Methyl-(2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-7-[4-(1-adamantyl)-3-methoxyfenyl]-2,4-heptadienoát (13m): měřítko = 0,46 mmol, výtěžek = 96 %;
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,51 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,42 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,38 (s, 1 H, 4-ArH), 7,21 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,08 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,64 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,56 (m, 2 H, CH=CHCO₂ a 7-ArH), 6,08 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 5,74 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,75 (s, 3 H, OCH₃), 3,20 (s, 3 H, CO₂CH₃), 2,66 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,36 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,06 (s, 9 H, adamantyl) a 1,75 (s, 6 H, adamantyl); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,69 (C=O), 158,75, 141,74, 139,54, 138,86, 138,70, 137,09, 136,35, 132,55, 132,55, 130,34 (d, J_{c,f}² = 32 Hz, 4-ArC), 128,54, 126,41, 125,80 (d, J_{c,f}³ = 4 Hz, 4-ArC), 124,13 (d, J_{c,f}¹ = 270 Hz, CF₃), 123,77, 120,24, 119,35, 111,88, 54,86 (OCH₃), 51,09 (CO₂CH₃), 40,65, 37,14, 36,68, 35,08, 30,98 a 29,12; IR (film) 2905, 2850, 1730 (C=O), 1325, 1250, 1200, 1165, 1125 a 1070 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 525 (MH⁺), 523 (M-H)⁺, 135 (C₁₀H₁₅⁺); přesné hm. spektrum, vypočt. pro C₃₂H₃₅O₃F₃Na (MNa⁺): 547,2436. Nalez. 547,2424.

- Methyl-(2Z),(4Z)-4-fenyl-7-[4-(1-adamantyl)-3-methoxyfenyl]-2,4-heptadienoát (13n):
 měřítko = 2,95 mmol, výtěžek = 96 %;
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,18-7,31 (m, 3 H, 4-ArH), 7,04-7,08 (m, 3 H, 2 x 4-ArH a 1 x 7-ArH), 6,63 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,52-6,57 (m, 2 H, 1 x 7-ArH a CH=CHCO₂), 6,00 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 5,69 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,74 (s, 3 H, OCH₃), 3,19 (CO₂CH₃), 2,63 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,38 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,04 (br s, 9 H, adamantyl) a 1,73 (br s, 6 H, adamantyl); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 167,13 (C=O), 158,69, 142,50, 139,92, 138,23, 137,80, 137,58, 136,18, 129,05, 127,95, 126,99, 126,28, 120,23, 118,81, 111,95, 54,90 (OCH₃), 52,00 (CO₂CH₃), 40,65, 37,14, 36,65, 35,19, 30,90 a 29,10; IR (film)

2905, 2850, 1730 (C=O), 1610, 1495, 1450, 1435, 1410, 1250, 1200, 1170, 1140, 1040, 1025, 760 a 700 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 457 (MH^+).

- 5 Methyl-(2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-7-[2-(1-adamantyl)-3-methoxyfenyl]-2,4-heptadienoát (13o): měřítko = 0,31 mmol, výtěžek = 80 %;
 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,49 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,41 (t, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,37 (s, 1 H, 4-ArH), 7,31 (d, J = 7 Hz, 1 H, 4-ArH), 6,92 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,82 (d, J = 3 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,62 (dd, J = 3, 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,58 (d, J = 13 Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CHCO}_2$), 6,11 (t, J = 8 Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 5,75 (d, J = 12 Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CHCO}_2$), 3,74 (s, 3 H, OCH_3), 3,20 (s, 3 H, CO_2CH_3), 2,92 (m, 2 H, ArCH_2), 2,34 (m, 2 H, ArCH_2CH_2), 2,01 (br s, 3 H, adamantyl), 1,90 (m, 6 H, adamantyl) a 1,71 (m, 6 H, adamantyl); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 166,68 (C=O), 157,58, 149,01, 141,68, 138,98, 138,67, 136,95, 132,62, 131,74, 128,53, 125,69 (d, $J_{\text{c,f}}^3$ = 4 Hz, 4-ArC), 123,84 (d, $J_{\text{c,f}}^3$ = 4 Hz, 4-ArC), 119,44, 113,08, 109,94, 55,07 (OCH_3), 51,12 (CO_2CH_3), 42,07, 37,84, 36,74, 33,19, 32,90 a 29,08; IR (film) 2910, 2850, 1730 (C=O), 1325, 1165, a 1130 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 525 (MH^+), 135 ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$). Anal. vypočt. pro $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{O}_3\text{F}_3 \bullet 0,20 \text{ CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$: C, 72,67; H, 6,80. Nalez. C, 72,65; H, 6,68.

- 20 Methyl-(2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-5-[4-(1-adamantyl)-3-methoxyfenyl]-2,4-heptadienoát (13p): měřítko = 0,55 mmol, výtěžek = 86 %;
 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,41–7,55 (m, 4 H, 4-ArH), 7,02 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,83 (s, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 6,60–6,67 (m, 2 H, $\text{CH}=\text{CHCO}_2$ a 5-ArH), 6,25 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 5,83 (d, J = 12 Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CHCO}_2$), 3,32 (s, 3 H, OCH_3), 3,26 (s, 3 H, CO_2CH_3), 1,98 (s, 9 H, adamantyl) a 1,71 (s, 6 H, adamantyl); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 166,74 (C=O), 158,21, 142,10, 139,42, 139,13, 136,35, 135,84, 133,80, 133,38, 130,95 (d, $J_{\text{c,f}}^2$ = 32 Hz, 4-ArC), 129,15, 126,58 (d, $J_{\text{c,f}}^3$ = 4 Hz, 4-ArC), 126,36, 124,13 (d, $J_{\text{c,f}}^3$ = 4 Hz, 4-ArC), 123,99 (q, $J_{\text{c,f}}^1$ = 271 Hz, CF_3), 122,96, 120,08, 112,03, 54,23 (ArOCH_3), 51,26 (CO_2CH_3), 40,36, 37,03, 36,96 a 28,98; IR (film) 2905, 2850, 1730 (C=O), 1325, 1255, 1205, 1165 a 1130 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 497 (MH^+), 135 ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$). Anal. vypočt. pro $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{F}_3$: C, 72,56; H, 6,29. Nalez. C, 72,43; H, 6,32.

- 30 Methyl-(2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-7-[4-(1-adamantyl)-3-*t*-butyldimethylsilyloxyfenyl]-2,4-heptadienoát (13q): měřítko = 1,29 mmol, výtěžek = 79 %;
 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,50 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,40 (t, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,36 (s, 1 H, 4-ArH), 7,22 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,07 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,61 (dd, J = 8, 2 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,54 (d, J = 13 Hz, $\text{HC}=\text{CHCO}_2$), 6,48 (d, J = 2 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,06 (t, J = 8 Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 5,73 (d, J = 12 Hz, 1 H, $\text{HC}=\text{CHCO}_2$), 3,73 (s, 3 H, ArOCH_3), 3,19 (s, 3 H, CO_2CH_3), 2,58 (t, J = 18 Hz, 2 H, CH_2Ar), 2,31 (q, J = 7 Hz, 2 H, ArCH_2CH_2), 2,05 (s, 9 H, adamantyl), 1,73 (s, 6 H, adamantyl), 0,99 (s, 9 H, *t*-butyl) a 0,26 (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 166,69 (C=O), 154,55, 141,67, 139,11, 138,85, 138,65, 137,28, 137,13, 132,55, 130,38 (d, $J_{\text{c,f}}^2$ = 32 Hz), 130,16, 128,53, 126,97, 125,75 (d, $J_{\text{c,f}}^3$ = 4 Hz), 123,80 (d, $J_{\text{c,f}}^3$ = 4 Hz), 120,33, 119,30, 119,05, 51,10 (CO_2CH_3), 40,44, 37,06, 36,53, 34,75, 30,89, 29,03, 26,40, 18,90 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) a -3,39 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); IR (film) 2930, 2906, 2854, 1730 (C=O), 1324, 1264, 1254, 1166, 1128, 856 a 836 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 625 (MH^+), 623 ($\text{M}-\text{H}^+$), 567 ($\text{M}-\text{t-butyl}^+$), 135 ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$). Anal. vypočt. pro $\text{C}_{37}\text{H}_{47}\text{O}_3\text{F}_3$: C, 71,12; H, 7,58. Nalez. C, 70,80; H, 7,30.

Příklad 13

Obecný postup syntézy sloučeniny 14

- 50 Ester 13 ve směsi methanolu, tetrahydrofuranu a 2N roztoku hydroxidu sodného (1:1:1, 0,1M) se 1 až 4 hodiny vaří pod zpětným chladičem. Potom se nechá reakční směs zchladnout na teplotu místnosti a přidává se k ní 10% roztok kyseliny chlorovodíkové tak dlouho, dokud pH roztoku neklesne na 1. Výsledná zakalená směs se extrahuje methylenchloridem (2 až 4 dávky) a organická fáze se promyje roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem hořečnatým,

přefiltruje a zkoncentruje. Zbytek se odpaří z pentanu (3 dávky) a potom vysuší za sníženého tlaku.

(2Z),(4Z)-4-(3-Trifluormethylfenyl)-5-(4-decyloxyfenyl)-2,4-pentadienová kyselina (14a):
 měřítka = 0,49 mmol, výtěžek = 100 %; 15:1 směs 2Z:2E izomerů, t. t. 86–88 °C; UV_{max} (CH₃OH) 300 nm (ϵ = 20 700), 224 nm (ϵ = 10 900), 324 nm (ϵ = 14 800);
¹H NMR (300 MHz, CD₃OD) δ 7,41–7,57 (m, 4 H, 4-ArH), 6,84–6,90 (m, 3 H, 2 x 5-ArH a C=CH), 6,64–6,70 (m, 3 H, 2 x 5-ArH a CH=CHCO₂), 5,88 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,89 (t, J = 6 Hz, 2 H, ArOCH₂), 1,70 (kvint., J = 6 Hz, 2 H, ArOCH₂CH₂), 1,28–1,50 (m, 14 H, 7 x CH₂), a 0,85 (t, J = 6 Hz, 3 H, CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 169,90 (C=O), 160,40 (5-ArC), 143,42, 141,17, 136,29, 135,98, 134,69, 132,11 (5-ArC), 129,49, 127,69 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 4-ArC), 125,00 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 4-ArC), 121,90, 115,17 (5-ArC), 68,97 (ArOCH₂), 33,05, 30,68, 30,47, 30,44, 30,30, 23,72 a 14,43; IR (KBr) 2500–3500 (br, CO₂H), 2955, 2940, 2920, 2870, 2850, 1700 (C=O), 1600, 1510, 1470, 1450, 1420, 1325, 1310, 1255, 1180 a 1160 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 475 (MH⁺). Anal. vypočt. pro C₂₈H₃₃O₃: C, 70,87; H, 7,01. Nalez. C, 70,83; H, 7,03.

(2Z),(4Z)-4-(3-Trifluormethylfenyl)-5-(3-decyloxyfenyl)-2,4-pentadienová kyselina (14b):
 měřítka = 0,80 mmol, výtěžek = 99 %; 18:1 směs 2Z:2E izomerů, UV_{max} (CH₃OH) 322 nm (ϵ = 19 000), 234 nm (ϵ = 12 300);
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,56 (d, J = 7 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,41–7,51 (m, 3 H, 4-ArH), 7,06 (t, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,90 (s, 1 H, C=CH), 6,64–6,74 (m, 2 H, 5-ArH a CH=CHCO₂), 6,61 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,38 (t, J = 2 H, 5-ArH), 5,94 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,56 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArOCH₂), 1,54–1,64 (m, 2 H, ArOCH₂CH₂), 1,21–1,35 (m, 14 H, 7 x CH₂) a 0,88 (t, J = 7 Hz, 3 H, CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 169,95 (C=O), 160,10 (5-ArC), 142,97, 140,95, 138,38, 135,78, 134,66, 130,34, 130,20, 127,78 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 4-ArC), 125,17 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 4-ArC), 123,49, 122,87, 116,19, 115,38, 68,66 (ArOCH₂), 33,07, 30,70, 30,66, 30,46, 30,39, 30,18, 27,00, 23,74 a 14,44; IR (film) 2500–3400 (br, CO₂H), 3060, 2925, 2855, 1695 (C=O), 1600, 1575, 1490, 1470, 1435, 1325, 1265, 1230 a 1165 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 475 (MH⁺). Anal. vypočt. pro C₂₈H₃₃O₃F₃: C, 70,87; H, 7,01. Nalez. C, 70,68; H, 6,99.

(2Z),(4Z)-4-(3-Trifluormethylfenyl)-5-(2-decyloxyfenyl)-2,4-pentadienová kyselina (14c):
 měřítka = 0,61 mmol, výtěžek = 100 %; 3,5:1 směs 2Z:2E izomerů, UV_{max} (CH₃OH) 320 nm (ϵ = 2 900), 245 nm (ϵ = 3 000);
¹H NMR (300 MHz, CD₃OD) δ 7,37–7,68 (m, 3 H, 4-ArH), 7,23–7,30 (m, 1 H, 4-ArH), 7,09–7,15 (m, 1 H, 5-ArH), 7,07 (br s, 1 H, C=CH), 6,74–6,99 (m, 1 H, 5-ArH), 6,72 (dd, J = 1, 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 6,62 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,55 (t, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 5,97 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂, 2Z izomer), 5,38 (d, J = 15 Hz, 1 H, CH=CHCO₂, 2E izomer), 3,97–4,05 (m, 2 H, ArOCH₂), 1,73–1,87 (m, 2 H, ArOCH₂CH₂), 1,22–1,58 (m, 14 H, 7 x CH₂) a 0,86–0,89 (m, 3 H, CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CD₃OD) δ 169,80 (C=O), 158,72 (5-ArC), 143,43, 141,02, 137,68, 134,48, 132,10, 131,51, 131,44, 131,15, 130,93, 130,32, 129,94, 127,57 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 4-ArC), 126,41, 124,92 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 4-ArC), 123,07, 122,14, 120,77, 113,43, 112,94, 69,45 (ArOCH₂), 33,08, 31,34, 30,75, 30,70, 30,50, 30,34, 27,27, 23,75 a 14,45; IR (film) 2500–3500 (br, CO₂H), 2925, 2855, 1695 (C=O), 1595, 1455, 1325, 1290, 1250, 1165 a 1130 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 475 (MH⁺). Anal. vypočt. pro C₂₈H₃₃O₃: C, 70,87; H, 7,01. Nalez. C, 70,83; H, 6,91.

(2Z),(4Z)-4-(3-Trifluormethylfenyl)-5-[4-(2E),(6E)-3,7-dimethylocta-2,6-dienoxy]fenyl-2,4-pentadienová kyselina (14d): měřítka = 0,74 mmol, výtěžek = 98 %; 11:1 směs 2Z:2E izomerů, UV_{max} (CH₃OH) 324 nm (ϵ = 12 600), 234 nm (ϵ = 9 200);
¹H NMR (300 MHz, CD₃OD) δ 7,56 (d, J = 7 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,41–7,50 (m, 3 H, 4-ArH), 6,84–6,88 (m, 3 H, 2 x 5-ArH a ArCH=C), 6,65–6,70 (m, 3 H, 2 x 5-ArH a CH=CHCO₂), 5,88 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 5,37 (dt, J = 1, 7 Hz, 1 H, C=CHCH₂O), 5,04–5,07 (m, 1 H, CH=C(CH₃)₂), 4,48 (d, J = 7 Hz, 2 H, ArOCH₂), 2,04–2,11 (m, 4 H, C=CHCH₂CH₂) a 1,58–1,69 (m, 9 H, 3 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 170,15 (C=O), 160,10 (5-ArC), 143,43, 141,93, 141,15, 136,33, 135,98, 134,70, 132,58, 132,07 (5-ArC), 130,33, 129,56, 127,68 (q, J_{c,f} = 4 Hz,

4-ArC), 125,12 (q, $J_{\text{c,f}}^3 = 4$ Hz, 4-ArC), 124,94, 121,88, 121,03, 115,49 (5-ArC), 65,81 (ArOCH₂), 40,54, 27,34, 25,87, 17,73 a 16,61; IR (KBr) 2500–3500 (br, CO₂H), 3035, 2975, 2930, 2890, 1700 (C=O), 1595, 1510, 1440, 1420, 1330, 1310, 1300, 1255, 1180, 1135 a 1095 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 471 (MH⁺). Anal. vypočet. pro C₂₈H₂₉O₃F₃: C, 71,47; H, 6,21. Nalez. C, 71,29; H, 6,16.

(2Z),(4Z)-4-(3-Trifluormethylfenyl)-5-(3,4-bisdecyloxyfenyl)-2,4-pentadienová kyselina/(2E),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-5-(3,4-bisdecyloxyfenyl)-2,4-pentadienová kyselina (14e): měřítka = 1,09 mmol, výtěžek = 73 %; 3:2 směs 2Z:2E izomerů; UV_{max} (CH₃OH) 350 nm (sh, ε = 21 200), 242 (ε = 13 100);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,36–7,72 (m, 4 H, 4-ArH), 6,91 (s, 1 H, C=CH z E-izomeru), 6,83 (s, 1 H, C=CH z Z-izomeru), 6,59–6,71 (m, 3 H, 2 x 5-ArH a CH=CHCO₂), 6,31 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH z Z-izomeru), 6,20 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH z E-izomeru), 5,78 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂ z Z-izomeru), 5,26 (d, J = 15 Hz, 1 H, CH=CHCO₂ z E-izomeru), 3,89–3,94 (m, 2 H, CH₂OAr), 3,43 (t, J = 7 Hz, 2 H, CH₂OAr z Z-izomeru), 3,36 (t, J = 7 Hz, 2 H, CH₂OAr z E-izomeru), 1,70–1,79 (m, 2 H, CH₂CH₂OAr), 1,51–1,63 (m, 2 H, CH₂CH₂OAr), 1,21–1,47 (m, 28 H, 14 x CH₂) a 0,83–0,88 (m, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 171,80 (C=O z E-izomeru), 166,81 (C=O z Z-izomeru), 112,56–151,52 (27 píků z ArC a C=C, oba izomery), 68,99 (CH₂OAr), 68,51 (CH₂OAr), 68,31 (CH₂OAr), 31,90, 29,57, 29,35, 29,12, 28,99, 25,94, 25,79, 22,68 a 14,10; IR (KBr) 2300–3300 (br, CO₂H), 2955, 2920, 2850, 1690 (C=O z Z-izomeru), 1675 (C=O z E-izomeru), 1615, 1590, 1510, 1470, 1430, 1330, 1275, 1235, 1205, 1165, 1140, 1130, 1070 a 1015 cm⁻¹; MS (FAB) m/e 630 (M⁺). Anal. vypočet. pro C₃₈H₅₃O₃F₃: C, 72,35; H, 8,47. Nalez. C, 72,45; H, 8,48.

(2Z),(4Z)-4-(3-Trifluormethylfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-anthryl)-2,4-pentadienová kyselina (14f): měřítka = 1,0 mmol, výtěžek = 100 %; UV_{max} (CH₃OH) 332 nm (ε = 23800), 282 nm (ε = 23 100) a 279 nm (ε = 22 800);

¹H NMR (300 MHz, CD₃OD) δ 7,68 (s, 1 H, ArH), 7,58 (s, 1 H, ArH), 7,52 (s, 1 H, ArH), 7,42–7,47 (m, 2 H, ArH), 7,41 (d, J = 9 Hz, 1 H, ArH), 7,08 (br s, 1 H, C=CH), 6,80 (dd, J = 2, 9 Hz, 1 H, ArH), 6,76 (dd, J = 1, 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 5,96 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 1,76 (s, 4 H, CH₂CH₂) a 1,35 (br s, 12 H, 4 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CD₃OD/CDCl₃) δ 167,92 (C=O), 144,06, 143,62, 141,45, 138,70, 135,56, 134,22, 132,60, 131,61, 130,84, 130,48, 129,50, 128,09, 128,06, 125,53, 124,70, 124,44, 124,17, 123,63, 123,10, 120,44, 34,02 (CH₂CH₂), 33,46, 33,36 a 30,86 (4 x CH₃); IR (KBr) 2400–3300 (br, CO₂H), 3050, 3010, 2960, 2930, 2985, 1695 (C=O), 1610, 1430, 1325, 1310, 1280, 1250, 1225, 1180, a 1135 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 479 (MH⁺). Anal. vypočet. pro C₃₀H₂₀O₂F₃ · 0,25 H₂O: C, 74,59; H, 6,15. Nalez. C, 74,56; H, 6,14.

(2Z),(4Z)-4-(3-Trifluormethylfenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-heptadienová kyselina (14g): měřítka = 0,62 mmol, výtěžek = 40 %; UV_{max} (CH₃OH) 252 nm (ε = 9 800);

¹H NMR (300 MHz, CD₃OD) δ 7,51 (br d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,41 (t, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,33 (s, 1 H, 4-ArH), 7,16 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 7,13 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 6,99 (d, J = 2 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,79 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,57 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 6,08 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 5,76 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 2,62 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,27 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 1,66 (br s, 4 H, CH₂CH₂), 1,24 (s, 6 H, 2 x CH₃), a 1,21 (s, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CD₃OD) δ 169,97 (C=O), 145,64, 143,43, 142,79, 140,42, 139,31, 138,88, 138,66, 134,11, 129,70, 127,53 (q, $J_{\text{c,f}}^3 = 4$ Hz, 4-ArC), 126,92 (q, $J_{\text{c,f}}^3 = 4$ Hz, 4-ArC), 124,67, 121,24, 36,31, 36,05, 35,06, 34,86, 32,54 a 32,31; IR (film) 2500–3500 (br, CO₂H), 3020, 2960, 2930, 2860, 1700 (C=O), 1615, 1455, 1435, 1355, 1325, 1310, 1280, 1250, 1220, 1165, 1130, 1100, 1070, 760 a 705 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 457 (MH⁺). Anal. vypočet. pro C₂₈H₃₁O₂F₃ · 0,15 H₂O: C, 73,22; H, 6,87. Nalez. C, 73,25; H, 6,90.

(2Z),(4Z)-4-(4-Fluorfenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-heptadienová kyselina (14h): měřítka = 0,77 mmol, výtěžek = 61 %;

UV_{max} (CH₃OH) 252 nm ($\epsilon = 12\,000$);

¹H NMR (300 MHz, CD₃OD) δ 7,16 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,99 (d, J = 2 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,91–6,97 (m, 4 H, 4-ArH), 6,79 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,50 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 5,99 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 5,72 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 2,60 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,27 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 1,67 (br s, 4 H, CH₂CH₂), 1,24 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 1,22 (s, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CD₃OD) δ 170,43, 163,23 (d, J_{c,f} = 246 Hz, 4-ArC), 145,59, 143,36, 143,07, 139,52, 138,92, 137,71, 132,19 (d, J_{c,f} = 8 Hz, 4-ArC), 127,62, 127,47, 126,95, 120,84, 115,54 (d, J_{c,f} = 21 Hz, 4-ArC), 36,32, 36,10, 35,06, 34,85, 32,59 a 32,34; IR (film) 2400–3500 (br, CO₂H), 2960, 2925, 2860, 1695 (C=O), 1605, 1510, 1455, 1435, 1360, 1280, 1220, 1160, 840, 825 a 760 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 407 (MH⁺), 389 (M⁺ – OH). Anal. vypočt. pro C₂₇H₃₁O₂F: C, 79,77; H, 7,69. Nalez. C, 79,40; H, 7,51.

(2Z),(4Z)-4-(3-Fluorfenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-heptadienová kyselina (14i): měřítko = 1,13 mmol, výtěžek = 74 %;

UV_{max} (CH₃OH) 270 nm (sh, $\epsilon = 7\,700$), 242 ($\epsilon = 9\,700$);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,16–7,26 (m, 2 H, 1 x 4-ArH a 1 x 7-ArH), 7,00 (d, J = 2 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,80–6,91 (m, 3 H, 2 x 4-ArH a 1 x 7-ArH), 6,71 (zdánlivý dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 6,59 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 6,03 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 5,71 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 2,62 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,37 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 1,64 (br s, 4 H, CH₂CH₂), 1,23 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 1,21 (s, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 165,20 (C=O), 162,47 (d, J_{c,f} = 246 Hz, 4-ArC), 145,14, 144,74, 142,52, 140,01, (d, J_{c,f} = 8 Hz, 4-ArC), 137,98, 137,93, 136,49, 129,41 (d, J_{c,f} = 8 Hz, 4-ArC), 126,45, 125,71, 124,77, 115,97 (d, J_{c,f} = 21 Hz, 4-ArC), 113,91 (d, J_{c,f} = 21 Hz, 4-ArC), 35,14, 35,09, 34,14, 33,94, 31,87, 31,83 a 31,19; IR (film) 2400–3500 (br, CO₂H), 2960, 2925, 2860, 1700 (C=O), 1610, 1580, 1490, 1455, 1440, 1360, 1250, 1220, 1190, 885, 825, 785 a 760 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 407 (MH⁺). Anal. vypočt. pro C₂₇H₃₁O₂F: C, 79,77; H, 7,69. Nalez. C, 79,21; H, 7,76.

(2Z),(4Z)-4-Fenyl-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-heptadienová kyselina (14j): měřítko = 0,45 mmol, výtěžek = 81 %;

UV_{max} (CH₃OH) 247 nm (sh, $\epsilon = 11\,700$), 220 ($\epsilon = 19\,000$);

¹H NMR (300 MHz, CD₃OD) δ 7,19–7,27 (m, 3 H, 4-ArH), 7,15 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,95–7,00 (m, 3 H, 2 x 4-ArH a 1 x 7-ArH), 6,80 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,52 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 5,99 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 5,73 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 2,60 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,29 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 1,66 (br s, 4 H, CH₂CH₂), 1,24 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 1,21 (s, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CD₃OD) δ 145,56, 143,67, 143,30, 139,63, 139,44, 136,82, 130,27, 128,91, 128,02, 127,56, 127,45, 126,91, 120,71, 36,36, 36,33, 36,21, 35,06, 34,85, 32,62 a 32,34; IR (film) 2400–3500 (br, CO₂H), 3020, 2960, 2925, 2860, 1695 (C=O), 1620, 1495, 1455, 1440, 1360, 1285, 1245, 825, 760 a 700 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 389 (MH⁺), 371 (M⁺ – OH). Anal. vypočt. pro C₂₇H₃₂O₂ · 0,2 H₂O: C, 82,69; H, 8,32. Nalez. C, 82,76; H, 8,27.

(2Z),(4Z)-4-(3-Trifluormethylfenyl)-7-[3-(1-adamantyl)-4-methoxyfenyl]-2,4-heptadienová kyselina (14k): měřítko = 0,19 mmol, výtěžek = 75 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,46 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,37 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,32 (m, 1 H, 4-ArH), 7,21 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 6,91 (d, J = 2 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,86 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,73 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,63 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 6,08 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 5,72 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,78 (s, 3 H, OCH₃), 2,62 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,33 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,04 (s, 9 H, adamantyl) a 1,74 (s, 6 H, adamantyl); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 170,89 (C=O), 157,17, 145,10, 138,98, 138,66, 13,36, 136,50, 132,48, 130,35 (d, J_{c,f} = 32 Hz, 4-ArC), 128,43, 126,77, 126,24, 125,75 (d, J_{c,f} = 4 Hz, 4-ArC), 124,47, 123,79 (d, J_{c,f} = 4 Hz, 4-ArC), 120,48 (d, J_{c,f} = 271 Hz, CF₃), 118,41, 111,63, 55,03 (OCH₃), 40,56, 37,13, 36,86, 34,77, 31,50 a 29,10; IR (film) 2400–3500 (br, CO₂H), 2905, 2850, 1700 (C=O), 1325, 1235, 1165 a 1130 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 511 (MH⁺), 135 (C₁₀H₁₅⁺). Anal. vypočt. pro C₃₁H₃₃O₃F₃: C, 72,92; H, 6,51. Nalez. C, 72,93; H, 6,58.

(2Z),(4Z)-4-Fenyl-7-[3-(1-adamantyl)-4-methoxyfenyl]-2,4-heptadienová kyselina (14l):
měřítka = 0,37 mmol, výtěžek = 60 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,19–7,33 (m, 3 H, 4-ArH), 7,12 (m, 2 H, 4-ArH), 6,95 (d, J = 2 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,90 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,75 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,66 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 6,03 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 5,72 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,79 (s, 3 H, ArOCH₃), 2,64 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,41 (q, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,07 (s, 9 H, adamantyl) a 1,77 (s, 6 H, adamantyl); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 171,65 (C=O), 157,12, 145,98, 138,33, 137,85, 137,44, 137,15, 133,01, 128,02, 127,08, 126,79, 126,31, 118,19, 111,62, 55,10 (OCH₃), 40,60, 37,17, 36,90, 34,93, 31,49 a 29,14; IR (KBr) 2400–3600 (br, CO₂H), 2905, 2850, 1695 (C=O), 1495, 1445, 1235 a 700 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 443 (MH⁺), 255, 135 (C₁₀H₁₅⁺). Anal. vypočt. pro C₃₀H₃₄O₃ • 0,11 H₂O; C, 80,68; H, 7,78.

(2Z),(4Z)-4-(3-Trifluormethylfenyl)-7-[4-(1-adamantyl)-3-methoxyfenyl]-2,4-heptadienová kyselina (14m): měřítka = 0,75 mmol, výtěžek = 77 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,46 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,35 (m, 2 H, 4-ArH), 7,17 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,07 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,60–6,60 (m, 2 H, 7-ArH a CH=CHCO₂), 6,55 (d, J = 2 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,08 (t, J = 7 Hz, 1 H, C=CH), 5,72 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,74 (s, 3 H, OCH₃), 2,64 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,36 (q, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,05 (s, 9 H, adamantyl) a 1,74 (s, 6 H, adamantyl); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 170,95 (C=O), 158,74, 145,01, 139,59, 138,63, 138,54, 136,56, 136,35, 132,46, 130,36 (d, J_{c,f} = 32 Hz, 4-ArC), 128,47, 126,39, 125,78 (d, J_{c,f} = 4 Hz, 4-ArC), 123,84 (d, J_{c,f} = 4 Hz, 4-ArC), 122,28, 120,25, 118,59, 111,92, 54,87 (OCH₃), 40,64, 37,14, 36,67, 34,92, 31,06 a 29,10; IR (KBr) 2400–3600 (br, CO₂H), 2905, 2850, 1700 (C=O), 1325, 1250, 1165 a 1130 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 511 (MH⁺), 135 (C₁₀H₁₅⁺). Anal. vypočt. pro C₃₁H₃₃O₃F₃; C, 72,92; H, 6,51. Nalez. C, 72,90; H, 6,65.

(2Z),(4Z)-4-Fenyl-7-[4-(1-adamantyl)-3-methoxyfenyl]-2,4-heptadienová kyselina (14n):

měřítka = 1,93 mmol, výtěžek = 65 %; UV_{max} (CH₃OH) 284 nm (sh, ε = 8 000), 276 (ε = 9 200), 242 (ε = 14 500);
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,17–7,29 (m, 3 H, 4-ArH), 7,04–7,08 (m, 3 H, 2 x 4-ArH a 1 x 7-ArH), 6,60–6,65 (m, 2 H, 1 x 7-ArH a CH=CHCO₂), 6,56 (d, J = 2 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,01 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 5,71 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,73 (s, 3 H, OCH₃), 2,63 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,41 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,04 (br s, 9 H, adamantyl) a 1,74 (br s, 6 H, adamantyl); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 170,48 (C=O), 158,71, 145,81, 139,97, 137,76, 137,58, 136,69, 136,20, 129,03, 127,99, 127,11, 126,28, 120,31, 118,07, 112,06, 54,92 (OCH₃), 40,68, 37,15, 36,66, 35,02, 30,98 a 29,12; IR (KBr) 2400–3600 (br, CO₂H), 3055, 3030, 2905, 2850, 1695 (C=O), 1610, 1570, 1495, 1450, 1410, 1290, 1245, 1180, 1160, 1140, 104, 1025, 810 a 700 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 443 (MH⁺). Anal. vypočt. pro C₃₀H₃₄O₃; C, 81,41; H, 7,74. Nalez. C, 81,03; H, 7,78.

(2Z),(4Z)-4-(3-Trifluormethylfenyl)-7-[2-(1-adamantyl)-4-methoxyfenyl]-2,4-heptadienová kyselina (14o): měřítka = 0,21 mmol, výtěžek = 77 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,45 (m, 1 H, 4-ArH), 7,36 (m, 2 H, 4-ArH), 7,28 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 6,92 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,82 (d, J = 3 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,60–6,67 (m, 2 H, 7-ArH a CH=CHCO₂), 6,12 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 5,74 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,74 (s, 3 H, OCH₃), 2,90 (m, 2 H, ArCH₂), 2,35 (m, 2 H, ArCH₂CH₂), 1,89–2,08 (s, 9 H, adamantyl) a 1,62–1,75 (m, 6 H, adamantyl); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 170,74 (C=O), 157,57, 149,02, 145,04, 138,58, 136,42, 132,65, 132,53, 131,79, 130,22, 128,47, 125,67 (d, J_{c,f} = 4 Hz, 4-ArC), 123,91 (d, J_{c,f} = 3 Hz, 4-ArC), 118,63, 113,08, 109,93, 55,07 (OCH₃), 42,18, 42,05, 37,83, 36,74, 32,99 a 29,07; IR (KBr) 2400–3600 (br, CO₂H), 2905, 2850, 1700 (C=O), 1610, 1325, 1250, 1165 a 1125 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 511 (MH⁺), 135 (C₁₀H₁₅⁺). Anal. vypočt. pro C₃₁H₃₃O₃F₃; C, 72,92; H, 6,51. Nalez. C, 72,55; H, 6,47.

(2Z),(4Z)-4-(3-Trifluormethylfenyl)-5-[4-(1-adamantyl)-3-methoxyfenyl]-2,4-heptadienová kyselina (14p): měřítko = 0,37 mmol, výtěžek = 84 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,50 (s, 1 H, 4-ArH), 7,34–7,46 (m, 3 H, 4-ArH), 7,03 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,84 (s, 1 H, C=CH), 6,70 (dd, J = 1, 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 6,64 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,30 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 5,80 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,32 (s, 3 H, OCH₃), 1,98 (s, 9 H, adamantyl) a 1,71 (s, 6 H, adamantyl); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 171,15 (C=O), 158,21, 145,28, 139,42, 139,24, 136,25, 135,48, 133,80, 133,22, 130,95 (d, J_{c,f}² = 32 Hz, 4-ArC), 129,09, 126,47 (d, J_{c,f}³ = 3 Hz, 4-ArC), 126,37, 124,21 (d, J_{c,f}² = 3 Hz, 4-ArC), 123,06, 120,42 (q, J_{c,f}¹ = 271 Hz, CF₃), 112,16, 54,22 (OCH₃), 40,36, 37,04, 36,98 a 28,98; IR (KBr) 2400–3600 (br, CO₂H), 2910, 2880, 2850, 1690 (C=O), 1330, 1250, 1240, 1165 a 1120 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 483 (MH⁺), 135 (C₁₀H₁₅⁺). Anal. vypočt. pro C₂₉H₂₉O₃F₃: C, 72,18; H, 6,06. Nalez. C, 72,19; H, 6,09.

(2Z),(4Z)-4-(3-Trifluormethylfenyl)-7-[4-(1-adamantyl)-3-hydroxyfenyl]-2,4-heptadienová kyselina (14q): tato látka se připraví ze sloučeniny 15 obecným postupem popsáným výše (příklad 12). Surový produkt se přečistí sloupcovou chromatografií (při poměru silikagelu k surovému produktu 20:1 a za použití 5% methanolu v methylenchloridu jako elučního činidla); měřítko = 0,33 mmol, výtěžek = 55 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,48 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,35–7,39 (m, 2 H, 4-ArH), 7,19 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,06 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,59–6,65 (m, 2 H, CH=CHCO₂ a 7-ArH), 6,34 (d, J = 2 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,04 (t, J = 7 Hz, 1 H, C=CH), 5,75 (d, J = 12 Hz, 1 H, HC=CHCO₂), 2,58 (t, J = 7 Hz, 2 H, CH₂Ar), 2,34 (q, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,04–2,07 (m, 9 H, adamantyl) a 1,74 (s, 6 H, adamantyl); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 171,18 (C=O), 154,28, 145,48, 139,66, 138,58, 137,84, 136,34, 134,21, 132,46, 130,43 (d, J_{c,f}² = 32 Hz, 4-ArC), 128,58, 126,95, 125,69 (d, J_{c,f}³ = 4 Hz, 4-ArC), 124,07 (d, J_{c,f}¹ = 271 Hz, CF₃), 123,96 (d, J_{c,f}³ = 3 Hz, 4-ArC), 120,58, 118,51, 116,97, 40,59, 37,05, 36,38, 34,27, 30,82 a 29,02; IR (KBr) 2500–3600 (br, CO₂H), 2905, 2850, 1680 (C=O), 1615, 1420, 1325, 1270, 1260, 1225, 1165, 1125 a 1075 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 497 (MH⁺), 496 (M⁺), 495 (M–H)⁺, 135 (C₁₀H₁₅⁺). Anal. vypočt. pro C₃₀H₃₁O₃F₃: C, 72,56; H, 6,29. Nalez. C, 72,56; H, 6,37.

(2Z),(4Z)-4-(3-Trifluormethylfenyl)-7-[4-(1-adamantyl)-3-pentyloxyfenyl]-2,4-heptadienová kyselina (14r): tato látka se připraví ze sloučeniny 16r, přičemž surový produkt se přečistí sloupcovou chromatografií (při poměru silikagelu k surovému produktu 40:1 a za použití tříprocentního methanolu v methylenchloridu jako elučního činidla); měřítko = 0,55 mmol, výtěžek = 74 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,45 (d, J = 7 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,33–7,38 (m, 2 H, 4-ArH), 7,17 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,06 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,57–6,65 (m, 2 H, 7-ArH a HC=CHCO₂), 6,54 (d, J = 2 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,08 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 5,73 (d, J = 12 Hz, 1 H, HC=CHCO₂), 3,86 (t, J = 6,5 Hz, 2 H, OCH₂), 2,63 (t, J = 8 Hz, 2 H, CH₂Ar), 2,36 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,04–2,07 (m, 9 H, adamantyl), 1,83 (kvint., J = 7 Hz, 2 H, OCH₂CH₂), 1,74 (s, 6 H, adamantyl), 1,45–1,56 (m, 2 H, O(CH₂)₂CH₂), 1,33–1,42 (m, 2 H, O(CH₂)₃CH₂) a 0,93 (t, J = 7 Hz, 3 H, O(CH₂)₄CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 170,84 (C=O), 158,09, 145,00, 139,49, 138,73, 138,61, 136,57, 136,04, 132,48, 130,36 (d, J_{c,f}² = 32 Hz, 4-ArC), 128,46, 126,35, 125,76, 123,80, 119,92, 119,59, 118,49, 112,08, 67,52 (OCH₂), 40,59, 37,17, 36,70, 35,12, 31,09, 30,27, 29,12, 28,65, 22,43 a 14,08; IR (film) 2400–3300 (br, CO₂H), 2905, 2850, 1700 (C=O), 1325, 1165, a 1130 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 567 (MH⁺), 549 (M–OH)⁺, 431 (M–C₁₀H₁₅)⁺, 135 (C₁₀H₁₅⁺). Anal. vypočt. pro C₃₅H₄₁O₃F₃: C, 74,18; H, 7,29. Nalez. C, 73,99; H, 7,39.

(2Z),(4Z)-4-(3-Trifluormethylfenyl)-7-[4-(1-adamantyl)-3-(3,5-difluorbenzyloxy)fenyl]-2,4-heptadienová kyselina (14s): tato látka se připraví ze sloučeniny 16s, přičemž surový produkt se přečistí sloupcovou chromatografií (při poměru silikagelu k surovému produktu 20:1 a za použití tříprocentního methanolu v methylenchloridu jako elučního činidla); měřítko = 0,48 mmol, výtěžek = 86 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,46 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,32–7,38 (m, 2 H, 4-ArH), 7,17 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,13 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 7,00 (d, J = 6 Hz, 2 H, HArCH₂), 6,67–6,78 (m, 2 H, HArCH₂ a 7-ArH), 6,62 (d, J = 13 Hz, 1 H, HC=CHCO₂), 6,56 (d, J = 1,5 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,05 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 5,73 (d, J = 12 Hz, 1 H, HC=CHCO₂), 4,98 (s, 2 H, OCH₂), 2,63 (t, J = 8 Hz, 2 H, CH₂Ar), 2,35 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,04–2,08 (m, 9 H, adamantyl) a 1,72 (s, 6 H, adamantyl); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 170,71 (C=O), 163,22 (d, J_{c,f} = 247 Hz, 3,5-difluorbenzyl), 157,23, 145,02, 139,73, 138,58, 138,34, 136,64, 136,47, 132,43, 128,49, 126,88, 125,76, 123,89, 121,08, 118,57, 112,79, 109,68 (d, J_{c,f} = 25 Hz, 3,5-difluorbenzyl), 102,98 (t, J_{c,f} = 25 Hz, 3,5-difluorbenzyl), 68,89 (CH₂O), 40,68, 37,04, 36,77, 34,85, 31,02 a 29,02; IR (KBr) 2400–3600 (br, CO₂H), 2905, 2850, 1700 (C=O), 1630, 1600, 1325, 1245, 1165, 1120, 1070 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 623 (MH⁺), 622 (M⁺), 621 (M-H)⁺, 135 (C₁₀H₁₅⁺). Anal. vypočt. pro C₃₇H₃₅O₃F₅: C, 71,37; H, 5,67. Nalez. C, 70,93; H, 5,62.

(2Z),(4Z)-4-(3-Trifluormethylfenyl)-7-[4-(1-adamantyl)-3-(4-methoxybenzyloxy)fenyl]-2,4-heptadienová kyselina (14t): tato látka se připraví ze sloučeniny 16t, přičemž surový produkt se přečistí sloupcovou chromatografií (při poměru silikagelu k surovému produktu 20:1 a za použití tříprocentního methanolu v methylenchloridu jako elučního činidla); měřítka = 0,55 mmol, výtěžek = 73 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,46 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,32–7,40 (m, 4 H, 2 x 4-ArH a 2 x HArCH₂), 7,17 (d, J = 7,5 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,10 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,91 (dt, J = 9, 2 Hz, 2 H, HArCH₂), 6,59–6,66 (m, 3 H, 2 x 7-ArH a HC=CHCO₂), 6,06 (t, J = 7 Hz, 1 H, C=CH), 5,73 (d, J = 12 Hz, 1 H, HC=CHCO₂), 4,93 (s, 2 H, OCH₂), 3,82 (s, 3 H, OCH₃), 2,64 (t, J = 8 Hz, 2 H, CH₂Ar), 2,36 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,07–2,08 (m, 6 H, adamantyl), 1,99 (s, 3 H, adamantyl) a 1,68 (s, 6 H, adamantyl); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 170,60 (C=O), 159,14, 157,80, 144,99, 139,57, 138,61, 138,56, 136,59, 136,39, 132,47, 130,57, 130,14, 129,71, 129,46, 128,88, 128,48, 126,57, 125,79 (d, J_{c,f} = 4 Hz, 4-ArC), 123,85 (d, J_{c,f} = 4 Hz, 4-ArC), 122,29, 120,44, 118,50, 113,81, 112,75, 69,73 (OCH₂), 55,29 (OCH₃), 40,56, 37,08, 36,73, 34,91, 31,04 a 29,06; IR (KBr) 2500–3600 (br, CO₂H), 2905, 2850, 1700 (C=O), 1610, 1515, 1325, 1245, 1165, 1130, 1070, 1030 a 805 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 617 (MH⁺), 616 (M⁺), 615 (M-H)⁺, 135 (C₁₀H₁₅⁺), 121. Anal. vypočt. pro C₃₈H₃₉O₄F₃: C, 74,01; H, 6,37. Nalez. C, 73,77; H, 6,35.

(2Z),(4Z)-4-(3-Trifluormethylfenyl)-7-[4-(1-adamantyl)-3-benzyloxyfenyl]-2,4-heptadienová kyselina (14u): tato látka se připraví ze sloučeniny 16u, přičemž surový produkt se přečistí sloupcovou chromatografií (při poměru silikagelu k surovému produktu 20:1 a za použití tříprocentního methanolu v methylenchloridu jako elučního činidla); měřítka = 0,47 mmol, výtěžek = 98 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,31–7,48 (m, 8 H, 5 x HArCH₂ a 3 x 4-ArH), 7,17 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,12 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,60–6,67 (m, 3 H, 2 x 7-ArH a HC=CHCO₂), 6,07 (t, J = 7 Hz, 1 H, C=CH), 5,73 (d, J = 12 Hz, 1 H, HC=CHCO₂), 5,01 (s, 2 H, OCH₂), 2,64 (t, J = 8 Hz, 2 H, CH₂Ar), 2,36 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,01–2,10 (m, 9 H, adamantyl) a 1,70 (s, 6 H, adamantyl); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 170,86 (C=O), 157,74, 145,07, 139,62, 138,61, 137,40, 136,60, 136,42, 130,37 (d, J_{c,f} = 32 Hz, 4-ArC), 132,46, 128,46, 127,65, 127,25, 126,63, 125,82, 123,83, 120,55, 118,50, 112,76, 70,00 (OCH₂), 40,58, 37,07, 36,75, 34,91, 31,05 a 29,06; IR (KBr) 2400–3600 (CO₂H), 2905, 2850, 1700 (C=O), 1325, 1245, 1165 a 1130 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 587 (MH⁺), 135 (C₁₀H₁₅⁺), 91 (C₇H₇⁺). Anal. vypočt. pro C₃₇H₃₇O₃F₃: C, 75,75; H, 6,36. Nalez. C, 75,58; H, 6,53.

(2Z),(4Z)-4-(3-Trifluormethylfenyl)-7-[4-(1-adamantyl)-3-(karboxymethoxy)fenyl]-2,4-heptadienová kyselina (14v): tato látka se připraví z (2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-7-[4-(1-adamantyl)-3-(t-butoxykarbonylmethoxy)fenyl]-2,4-heptadienoátu, sloučeniny 16v, výše uvedeným obecným postupem, pouze s tím rozdílem, že se doba varu pod zpětným chladičem zvýší na 48 hodin; měřítka = 0,16 mmol, výtěžek = 90 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 10,19 (br s, 2 H, CO₂H), 7,46 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,32–7,37 (m, 2 H, 4-ArH), 7,11–7,15 (m, 2 H, 4-ArH a 7-ArH), 6,70 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,64 (d, J = 12 Hz, 1 H, HC=CHCO₂), 6,43 (s, 1 H, 7-ArH), 6,07 (t, J = 7 Hz, 1 H, C=CH), 5,75 (d, J = 12 Hz, 1 H, HC=CHCO₂), 4,58 (s, 2 H, OCH₂), 2,64 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,37 (q, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,04–2,08 (m, 9 H, adamantyl) a 1,75 (s, 6 H, adamantyl); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 174,87 (C=O), 171,77 (C=O), 156,53, 145,33, 139,61, 138,51, 138,29, 136,77, 136,54 132,47, 130,41 (d, J_{c,f} = 32 Hz, 4-ArC), 128,56, 127,04, 125,70, 123,90, 122,25, 121,53, 118,49, 112,49, 64,77 (OCH₂), 40,60, 37,01, 36,74, 34,63, 30,88 a 29,08; IR (KBr) 2400–3600 (br, CO₂H), 2905, 2850, 1730 (C=O), 1705 (C=O), 1435, 1420, 1325, 1245, 1165, 1130 a 1070 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 555 (MH⁺), 135 (C₁₀H₁₅⁺). Anal. vypočt. pro C₃₂H₃₃F₃O₅: C, 69,30; H, 6,00. Nalez. C, 69,12; H, 5,98.

Příklad 14

15

Postup syntézy methyl-(2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-7-[4-(1-adamantyl)-3-hydroxy-fenyl]-2,4-heptadienoátu (15)

K bezbarvému roztoku sloučeniny 13q (2,50 g, 4,0 mmol) v tetrahydrofuranu (100 ml) se přikape 1,1M roztok tetrabutylamoniumfluoridu (3,64 ml, 4,00 mmol). Po 5 minutách se žlutá reakční směs rozdělí mezi ether a nasycený roztok chloridu amonného. Organická fáze se promyje roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem hořečnatým, přefiltruje a zkoncentruje. Zbytek se přečistí sloupcovou chromatografií (při poměru silikagelu k surovému produktu 40:1 a za použití hexanu a směsi methylenchloridu a hexanu v poměru 2:1 jako elučního činidla). Získá se 1,99 g žlutého oleje. Tento olej se rozpustí v heptanu (150 ml) a vzniklý roztok se ochladí na -30 °C. Sraženina, která v průběhu 18 hodin vznikne, se odfiltruje a vysuší za vakua. Získá se 1,57 g (výtěžek 77 %) sloučeniny 15 ve formě žluté pevné látky, která má teplotu tání 72 až 74 °C;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,52 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,42 (t, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,38 (s, 1 H, 4-ArH), 7,24 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,08 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,62 (dd, J = 8, 2 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,57 (d, J = 12 Hz, HC=CHCO₂), 6,41 (d, J = 2 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,03 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 5,77 (d, J = 12 Hz, 1 H, HC=CHCO₂), 4,95 (s, 1 H, OH), 3,27 (s, 3 H, CO₂CH₃), 2,62 (t, J = 7 Hz, 2 H, CH₂Ar), 2,35 (q, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,06–2,09 (m, 9 H, adamantyl) a 1,77 (s, 6 H, adamantyl); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,68 (C=O), 154,38, 142,16, 139,60, 138,63, 138,21, 136,93, 134,21, 132,52, 130,34 (d, J_{c,f} = 32 Hz, 4-ArC), 128,59, 126,89, 125,73 (d, J_{c,f} = 4 Hz, 4-ArC), 123,84 (d, J_{c,f} = 4 Hz, 4-ArC), 120,55, 119,38, 116,81, 51,25 (CO₂CH₃), 40,59, 37,05, 36,37, 34,36, 30,58 a 29,01 IR (KBr) 3385 (OH), 2905, 2850, 1700 (C=O), 1325, 1315, 1230, 1155, 1125, 1075 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 511 (MH⁺), 509 (M-H)⁺, 135 (C₁₀H₁₅⁺). Anal. vypočt. pro C₃₁H₃₃O₃F₃ • C₅H₁₂: C, 73,60; H, 7,19. Nalez. C, 73,62; H, 7,04.

40

Příklad 15

Obecný postup syntézy sloučenin 16

45

Postup A:

Roztok fenolu 15 (1 ekvivalent) v acetonu (0,2 až 0,3M) se smíchá s alkylhalogenidem (1 až 2 ekvivalenty), jodidem draselným (0 až 0,1 ekvivalentu) a práškovitým bezvodým uhličitánem draselným (1 ekvivalent). Heterogenní reakční směs se 24 hodin míchá a vaří pod zpětným chladičem. Vzniklá suspenze se poněkud ochladí a potom se z ní za sníženého tlaku odstraní aceton. Zbytek se rozdělí mezi ether a vodu. Organická fáze se promyje roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem hořečnatým, přefiltruje a zkoncentruje. Surový produkt se přečistí sloupcovou chromatografií (při poměru silikagelu k surovému produktu 20:1 až 40:1 a za použití pětiprocentního ethylacetátu v hexanech jako elučního činidla).

55

Postup B:

5 Roztok fenolu 15 (1 ekvivalent) a alkylhalogenidu (1 až 1,5 ekvivalentu) v dimethylformamidu (asi 0,12M) se pod atmosférou dusíku smíchá s natriumhydridem (60% disperze v oleji, 0,98 ekvivalentu). Směs se 1 až 18 hodin míchá a potom se rozdělí mezi vodu a směs hexanu a ethylacetátu, 2:1). Organická fáze se promyje vodou (5x), vysuší bezvodým síranem hořečnatým, přefiltruje a zkoncentruje. Surový produkt se přečistí sloupcovou chromatografií (při poměru silikagelu k surovému produktu 20:1 až 40:1 a za použití pěti až desetiprocentního ethylacetátu
10 v hexanech jako elučního činidla).

Methyl (2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-7-[4-(1-adamantyl)-3-pentyloxyfenyl]-2,4-heptadienoát (16r): postupem B za použití pentylijodidu, měřitko = 0,59 mmol, výtěžek = 58 %;
15 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,51 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,39–7,44 (m, 2 H, 4-ArH), 7,21 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,09 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,63 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,55–6,59 (m, 7-ArH a HC=CHCO₂), 6,09 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 5,75 (d, J = 12 Hz, 1 H, HC=CHCO₂), 3,89 (t, J = 6,5 Hz, 2 H, OCH₂), 3,21 (s, 3 H, CO₂CH₃), 2,66 (t, J = 8 Hz, 2 H, CH₂Ar), 2,37 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,06–2,10 (m, 9 H, adamantyl), 1,76–1,90 (m, 8 H, OCH₂CH₂ a 6 x adamantyl), 1,54 (kvint., J = 7 Hz, 2 H, O(CH₂)₂CH₂), 1,43 (kvint., J = 7 Hz,
20 2 H, O(CH₂)₃CH₂) a 0,96 (t, J = 7 Hz, 3 H, O(CH₂)₄CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,71 (C=O), 158,13, 141,76, 139,45, 138,97, 138,72, 137,08, 136,06, 132,57, 130,34 (d, J²_{c,f} = 32 Hz, 4-ArC), 128,55, 126,38, 125,82 (d, J³_{c,f} = 4 Hz, 4-ArC), 123,75 (d, J³_{c,f} = 4 Hz, 4-ArC), 120,63 (d, J¹_{c,f} = 257 Hz, CF₃), 119,92, 119,31, 112,07, 67,52 (OCH₂), 51,10 (CO₂CH₃), 40,64, 37,20, 36,73, 35,12, 31,02, 29,20, 29,16, 28,68, 22,45, a 14,10; IR (film) 2905, 2850, 1730 (C=O),
25 1325, 1165 a 1125 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 581 (MH⁺), 549 (M-OCH₃)⁺, 445 (M-C₁₀H₁₅)⁺, 135 (C₁₀H₁₅)⁺. Anal. vypočt. pro C₃₆H₄₃O₃F₃: C, 74,46; H, 7,46. Nalez. C, 74,40; H, 7,33.

Methyl (2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-7-[4-(1-adamantyl)-3-(3,5-difluorbenzyloxy)-fenyl]-2,4-heptadienoát (16s): postupem B za použití 3,5-difluorbenzylbromidu, měřitko
30 = 0,65 mmol, výtěžek = 82 %;
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,49 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,40 (t, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,35 (s, 1 H, 4-ArH), 7,19 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,13 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,97–7,00 (m, 2 H, HArCH₂), 6,75 (tt, J = 9, 2 Hz, 1 H, HArCH₂), 6,69 (dd, J = 8, 2 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,52–6,56 (m, 2 H, 7-ArH a HC=CHCO₂), 6,05 (t, J = 7,5 Hz, 1 H, C=CH), 5,74 (d, J = 12 Hz, 1 H, HC=CHCO₂), 4,99 (s, 2 H, OCH₂Ar), 3,19 (s, 3 H, OCH₃), 2,64 (t, J = 8 Hz, 2 H, CH₂Ar), 2,33
35 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,04–2,09 (m, 9 H, adamantyl) a 1,72 (s, 6 H, adamantyl); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166,67 (C=O), 168,33 (d, J¹_{c,f} = 248 Hz, 3,5-difluorbenzyl), 157,23, 141,69, 141,49, 139,69, 138,64, 138,59, 137,13, 136,47, 132,50, 128,55, 126,88, 125,79 (d, J³_{c,f} = 4 Hz, 4-ArC), 123,81 (d, J³_{c,f} = 4 Hz, 4-ArC), 121,06, 119,42, 112,78, 109,60, 109,66 (d, J²_{c,f} = 25 Hz, 3,5-difluorbenzyl), 102,99 (t, J²_{c,f} = 25 Hz, 3,5-difluorbenzyl), 68,88 (CH₂O), 51,12 (OCH₃), 40,68, 37,03, 36,77, 35,01, 30,94 a 29,01; IR (film) 2905, 2850, 1725 (C=O), 1600,
40 1325, 1165, 1120 a 1070 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 637 (MH⁺), 636 (M⁺), 635 (M-H)⁺, 605 (M-OCH₃)⁺, 135 (C₁₀H₁₅)⁺. Anal. vypočt. pro C₃₈H₃₇O₃F₅: C, 71,69; H, 5,86. Nalez. C, 71,53; H, 5,82.

45 Methyl (2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-7-[4-(1-adamantyl)-3-(4-methoxybenzyloxy)-fenyl]-2,4-heptadienoát (16t): postupem A za použití 4-methoxybenzylchloridu, měřitko = 0,65 mmol, výtěžek = 84 %;
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,52 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,38–7,45 (m, 4 H, 2 x 4-ArH a 2 x HArCH₂), 7,21 (d, J = 7,5 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,11 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,93 (d, J = 9 Hz, 2 H, HArCH₂), 6,65–6,69 (m, 2 H, 2 x 7-ArH), 6,56 (d, J = 12 Hz, 1 H, HC=CHCO₂), 6,09 (t, J = 7 Hz, 1 H, C=CH), 5,67 (d, J = 12 Hz, 1 H, HC=CHCO₂), 4,94 (s, 2 H, OCH₂), 3,83 (s, 3 H, ArOCH₃), 3,20 (s, 3 H, CO₂CH₃), 2,67 (t, J = 8 Hz, 2 H, CH₂Ar), 2,38 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,09 (s, 6 H, adamantyl), 2,01 (s, 3 H, adamantyl) a 1,60 (s, 6 H, adamantyl).
55

Methyl (2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-7-[4-(1-adamantyl)-3-benzyloxyfenyl]-2,4-heptadienoát (16u): postupem A za použití benzylbromidu, měřítko = 0,59 mmol, výtěžek = 92 %; postupem B, měřítko = 0,08 mmol, výtěžek = 79 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,30–7,52 (m, 8 H, 5 x HArCH₂ a 3 x 4-ArH), 7,20 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,13 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,66–6,68 (m, 2 H, 2 x 7-ArH), 6,55 (d, J = 13 Hz, 1 H, HC=CHCO₂), 6,07 (t, J = 7 Hz, 1 H, C=CH), 5,75 (d, J = 12 Hz, 1 H, HC=CHCO₂), 5,03 (s, 2 H, OCH₂), 3,19 (s, 3 H, OCH₃), 2,66 (t, J = 8 Hz, 2 H, CH₂Ar), 2,35 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,02–2,11 (m, 9 H, adamantyl) a 1,71 (s, 6 H, adamantyl); IR (film) 2905, 2850, 1700 (C=O), 1325, 1245, 1165, 1130, 1070, 1025, 805 a 695 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 601 (MH⁺), 600 (M⁺), 599 (M-H)⁺, 509 (M-CH₂Ph)⁺, 135 (C₁₀H₁₅)⁺.

Methyl (2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-7-[4-(1-adamantyl)-3-(t-butoxykarbonylmetoxy)fenyl]-2,4-heptadienoát (16v): připraví se postupem B za použití t-butylbromacetátu, měřítko = 1,30 mmol, výtěžek = 62 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,51 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,42 (t, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,37 (s, 1 H, 4-ArH), 7,22 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,11 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,68 (dd, J = 8, 2 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,57 (d, J = 12 Hz, 1 H, HC=CHCO₂), 6,41 (d, J = 2 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,07 (t, J = 7 Hz, 1 H, C=CH), 5,77 (d, J = 12 Hz, 1 H, HC=CHCO₂), 4,43 (s, 2 H, OCH₂), 3,20 (s, 3 H, OCH₃), 2,63 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,35 (q, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,06–2,11 (m, 9 H, adamantyl), 1,72–1,82 (m, 6 H, adamantyl) a 1,48 (s, 9 H, t-butyl).

Příklad 16

25 Obecný postup syntézy sloučenin 17

Roztok aldehydu 9 (1 ekvivalent) v bezvodém toluenu (0,1M) se při teplotě místnosti pod argonovou atmosférou smíchá nejprve s ethyldiethylfosfonoacetátem (1,5 ekvivalentu) a methoxidem sodným (25% hmot. roztok v methanolu, 1,4 ekvivalentu). Reakční směs se 12 až 16 hodin míchá při teplotě místnosti a potom se k ní přidá další methoxid sodný (25% hmot. roztok v methanolu, 1 ekvivalent). Směs se míchá 0,5 hodiny a potom se rozdělí mezi diethylether a nasycený roztok chloridu amonného. Organická vrstva se promyje nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem hořečnatým, přefiltruje a zkoncentruje. Surový produkt se přečistí sloupcovou chromatografií (při poměru silikagelu k surovému produktu 40:1 a za použití pětiprocentního ethylacetátu v hexanech jako elučního činidla). Získá se požadovaný produkt.

Methyl (2E),(4Z)-4-(3-methoxykarbonylfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-heptadienoát (17a): měřítko = 0,81 mmol, výtěžek = 75 %; UV_{max} (CH₃OH) 326 nm (ε = 36 800), 232 nm (ε = 20 900);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8,06 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,87 (t, J = 2 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,67 (d, J = 16 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 7,52 (t, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,36 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,07 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,90 (s, 1 H, C=CH), 6,82 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,72 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 5,80 (d, J = 16 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,88 (s, 3 H, CO₂CH₃), 3,70 (s, 3 H, CO₂CH₃), 1,51–1,60 (m, 4 H, CH₂CH₂), 1,17 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 0,92 (s, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 167,60 (C=O), 166,71 (C=O), 149,80, 146,02, 144,79, 139,69, 137,88, 137,23, 134,05, 132,34, 131,28, 130,51, 129,48, 129,04, 128,40, 127,73, 126,63, 119,11, 52,20 (CO₂CH₃), 51,52 (CO₂CH₃), 34,79, 34,22, 33,92, 31,54 a 31,38; IR (film) 2955, 2860, 1720 (C=O), 1615, 1590, 1435, 1310, 1280, 1265, 1205, 1190, 1170, 1120, 1095, 1080 a 980 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 433 (MH⁺), 401 (M⁺ - OCH₃).

Methyl (2E),(4Z)-4-(3-methoxykarbonylfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-anthryl)-2,4-pentadienoát (17b): měřítko = 1,80 mmol, výtěžek = 99 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8,08 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,88 (t, J = 2 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,72 (d, J = 15 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 7,53 (d, J = 12 Hz, 2 H, ArH), 7,45–7,51 (m, 2 H, ArH), 7,32–7,37 (m, 2 H, ArH), 7,01 (s, 1 H, C=CH), 6,67 (dd, J = 2, 9 Hz, 1 H, ArH), 5,43 (d, J = 15 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,89 (s, 2 H, CO₂CH₃), 3,72 (s, 3 H, CO₂CH₃), 1,71 (s, 4 H, CH₂CH₂) a 1,17–1,23 (m, 15 H, 4 x CH₃ a CO₂CH₂CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 167,64 (C=O), 166,77 (C=O), 149,50, 145,74, 144,99, 142,30, 139,97, 138,77, 137,86, 137,49, 134,28, 133,62, 132,13, 131,35, 131,12, 130,62, 129,37, 129,19, 126,91, 125,44, 124,66, 123,01, 119,41, 52,25 (CO₂CH₃), 51,60 (CO₂CH₃), 34,96, 34,67, 32,44 (4 x CH₃) a 29,73; IR (film) 2955, 2925, 2860, 1720 (C=O), 1615, 1595, 1460, 1435, 1365, 1305, 1295, 1265, 1210, 1195, 1170, 1120 a 1110 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 483 (MH⁺), 451 (MH⁺ - CH₃OH).

Methyl (2E),(4Z)-4-(3-methoxykarbonylfenyl)-5-(3,4-bispenyloxyfenyl)-2,4-pentadienoát (17c): měřítko = 0,32 mmol, výtěžek = 95 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8,03 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,87 (t, J = 2 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,65 (dd, J = 1, 15,5 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 7,51 (t, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,36 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 6,86 (d, J = 1 Hz, 1 H, C=CH), 6,60–6,67 (m, 2 H, 2 x 5-ArH), 6,28 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 5,32 (d, J = 15 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,91 (t, J = 6,5 Hz, 2 H, ArOCH₂), 3,88 (s, 3 H, CO₂CH₃), 3,63 (s, 3 H, CO₂CH₃), 3,40 (t, J = 6,5 Hz, 2 H, ArOCH₂), 1,70–1,79 (m, 2 H, ArOCH₂CH₂), 1,54–1,59 (m, 2 H, ArOCH₂CH₂), 1,24–1,42 (m, 8 H, 2 x CH₂) a 0,85–0,95 (m, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 167,65 (C=O), 166,57 (C=O), 148,72, 148,23, 139,38, 137,94, 136,04, 134,21, 131,31, 130,69, 129,46, 128,95, 128,05, 124,54, 118,53, 113,91, 112,59, 68,91 (ArOCH₂), 68,41 (ArOCH₂), 52,21 (CO₂CH₃), 51,49 (CO₂CH₃), 28,75, 28,59, 28,10, 27,95, 22,40, 22,34 a 14,00; IR (film) 2950, 2935, 2870, 1730 (C=O), 1715 (C=O), 1615, 1590, 1510, 1470, 1435, 1395, 1310, 1275, 1260, 1240, 1210, 1190, 1160, 1140, 1120, 1095, 1075, 1015, 985, a 740 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 495 (MH⁺), 463 (M⁺ - OCH₃).

Methyl (2E),(4Z)-4-(3-methoxykarbonylfenyl)-5-(3,4-bisdecyloxyfenyl)-2,4-pentadienoát (17d): měřítko = 0,32 mmol, výtěžek = 75 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8,04 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,87 (t, J = 2 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,65 (d, J = 15 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 7,51 (t, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,36 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 6,86 (s, 1 H, C=CH), 6,59–6,66 (m, 2 H, 2 x 5-ArH), 6,28 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 5,32 (d, J = 15 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,90 (t, J = 6,5 Hz, 2 H, 5-ArOCH₂), 3,88 (s, 3 H, CO₂CH₃), 3,70 (s, 3 H, CO₂CH₃), 3,40 (t, J = 6,5 Hz, 2 H, 5-ArOCH₂), 1,73 (kvintet, 2 H, 5-ArOCH₂CH₂), 1,50–1,65 (m, 2 H, 5-ArOCH₂CH₂), 1,18–1,43 (m, 28 H, 14 x CH₂) a 0,83–0,89 (m, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 167,67 (C=O), 166,57 (C=O), 149,74, 149,64, 148,21, 139,40, 137,94, 136,02, 134,21, 131,30, 130,69, 129,46, 128,95, 128,02, 124,49, 118,51, 113,91, 112,57, 68,91 (ArOCH₂), 68,44 (ArOCH₂), 52,22 (CO₂CH₃), 51,50 (CO₂CH₃), 31,92, 31,89, 29,58, 29,33, 29,06, 28,92, 25,92, 25,79, 22,68 a 14,12; IR (film) 2950, 2920, 2870, 2850, 1720 (C=O), 1615, 1585, 1515, 1470, 1435, 1310, 1280, 1245, 1210, 1195, 1170, 1145, 1120, 1090, 1020, 980 a 740 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 635 (MH⁺), 603 (M⁺ - OCH₃).

Ethyl-(2E),(4Z)-4-(3-ethoxykarbonylfenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-heptadienoát (17e): měřítko = 0,98 mmol, výtěžek = 82 %; tato sloučenina se připraví výše uvedeným obecným postupem, pouze s tím rozdílem, že se místo methoxidu sodného použije ethoxidu sodného (21% hmot. roztok v ethanolu).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,99 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,77 (s, 1 H, 4-ArH), 7,51 (d, J = 16 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 7,38 (t, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,17 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 6,97 (m, 2 H, 7-ArH), 6,81 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,21 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 5,28 (d, J = 16 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 4,37 (q, J = 7 Hz, 2 H, CO₂CH₂CH₃), 4,15 (q, J = 7 Hz, 2 H, CO₂CH₂CH₃), 2,63 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,27 (q, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 1,65 (s, 4 H, CH₂CH₂), 1,39 (t, J = 7 Hz, 3 H, CO₂CH₂CH₃) a 1,18–1,25 (m, 15 H, 4 x CH₃ a CO₂CH₂CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 167,24 (C=O), 166,34 (C=O), 148,02, 144,74, 142,59, 142,21, 139,63, 137,71, 136,77, 133,66, 130,82, 130,25, 128,65, 128,56, 126,50, 126,45, 125,70, 119,24, 61,09 (CO₂CH₂CH₃), 60,27 (CO₂CH₂CH₃), 35,16, 35,10, 34,15, 33,95, 31,91, 31,87, 31,67, 14,35

(CO₂CH₂CH₃) a 14,28 (CO₂CH₂CH₃); IR (film) 2960, 2930, 1720 (C=O), 1625, 1305, 1280, 1260 a 1175 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 489 (MH⁺), 443 (M-OCH₂CH₃)⁺.

5 Příklad 17

Obecný způsob syntézy sloučenin 18

10 Ester 17 ve směsi methanolu, tetrahydrofuranu a 2N roztoku hydroxidu sodného (1:1:1, 0,1M) se 1 až 4 hodiny vaří pod zpětným chladičem. Potom se nechá reakční směs zchladnout na teplotu místnosti a přidává se k ní 10% roztok kyseliny chlorovodíkové tak dlouho, dokud pH roztoku neklesne na 1. Výsledná zakalená směs se extrahuje methylenchloridem (2 dávky) a organická fáze se promyje roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem hořečnatým, přefiltruje a zkoncentruje. Zbytek se odpaří z pentanu (3 dávky) a potom vysuší za sníženého tlaku.

15 (2E),(4Z)-4-(3-Karboxyfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-pentadienová kyselina (18a): měřítko = 0,50 mmol, výtěžek = 75 %; t. t. 279–282 °C; UV_{max} (CH₃OH) 324 nm (ε = 34 400), 232 nm (ε = 19 100);

20 ¹H NMR (300 MHz, CD₃OD) δ 8,08 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,84 (t, J = 2 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,71 (d, J = 16 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 7,62 (t, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,41 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,15 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 7,03 (s, 1 H, C=CH), 6,87 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 5-ArH), 6,81 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 5,28 (d, J = 16 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 1,54–1,60 (m, 4 H, CH₂CH₂), 1,18 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 0,98 (s, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CD₃OD) δ 170,47 (C=O), 169,37 (C=O), 151,21, 147,03, 145,66, 140,98, 139,51, 138,91, 135,24, 133,85, 133,35, 25 131,89, 130,78, 130,28, 129,44, 129,09, 127,68, 120,49, 35,94, 35,15, 34,87, 31,95 a 31,86; IR (film) 3400 (br, CO₂H), 2960, 2925, 2860, 1685 (C=O), 1615, 1590, 1450, 1410, 1280 a 1215 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 405 (MH⁺), 387 (M⁺ - OH). Anal. vypočt. pro C₂₆H₂₈O₄ · 0,25 H₂O: C, 76,34; H, 7,02. Nalez. C, 76,21; H, 6,85.

30 (2E),(4Z)-4-(3-Karboxyfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-anthryl)-2,4-pentadienová kyselina (18b): měřítko = 1,60 mmol, výtěžek = 99 %; UV_{max} (CH₃OH) 342 nm (ε = 27 500), 284 nm (ε = 25 900);

35 ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ 7,86 (br t, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,60–7,73 (m, 7 H, 6 x ArH a CH=CHCO₂), 7,42–7,46 (m, 2 H, ArH), 7,37 (s, 1 H, C=CH), 5,23 (d, J = 15 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 1,67 (s, 4 H, CH₂CH₂) a 1,28 (br s, 12 H, 4 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ 167,29 (C=O), 166,91 (C=O), 148,78, 145,20, 144,56, 139,34, 137,76, 137,21, 133,88, 132,07, 131,65, 131,11, 130,91, 130,17, 129,88, 129,75, 128,95, 126,70, 125,084, 124,81, 124,52, 120,14, 34,41, 34,34, 34,22 a 32,17; IR (KBr) 2400–3400 (br, CO₂H), 3010, 2960, 2920, 2860, 1685 (C=O), 1610, 1575, 1450, 1410, 1365, 1295 a 1215 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 455 (MH⁺) a 40 411 (MH⁺ - CO₂H). Anal. vypočt. pro C₃₀H₃₀O₄ · 0,6H₂O: C, 77,42; H, 6,76. Nalez. C, 77,37; H, 6,93.

45 (2E),(4Z)-4-(3-Karboxyfenyl)-5-(3,4-bis(pentyloxy)fenyl)-2,4-pentadienová kyselina (18c): měřítko = 0,16 mmol, výtěžek = 95 %; UV_{max} (CH₃OH) 346 nm (ε = 28 500), 230 nm (ε = 18 400);

50 ¹H NMR (300 MHz, CD₃OD) δ 8,09 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,86 (t, J = 2 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,70 (d, J = 15,5 Hz, CH=CHCO₂), 7,63 (t, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,42 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 6,99 (s, 1 H, C=CH), 6,73–6,80 (m, 2 H, 5-ArH), 6,30 (d, J = 2 Hz, 1 H, 5-ArH), 5,26 (d, J = 15 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,92 (t, J = 6,5 Hz, 2 H, ArOCH₂), 3,37 (t, J = 6,5 Hz, 2 H, ArOCH₂), 1,68–1,77 (m, 2 H, ArOCH₂CH₂), 1,50–1,56 (m, 2 H, ArOCH₂CH₂), 1,27–1,46 (m, 8 H, 4 x CH₂) a 0,84–0,98 (m, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CD₃OD) δ 170,50 (C=O), 169,00 (C=O), 151,33, 151,12, 149,50, 140,68, 139,52, 137,65, 135,39, 132,01, 130,84, 130,28, 129,69, 126,35, 119,86, 115,07, 114,06, 70,02 (ArOCH₂), 69,60 (ArOCH₂), 29,99, 29,78, 29,37, 29,19, 23,48, 23,41 a 14,39; IR (film) 2000–3400 (br, CO₂H), 1695 (C=O), 1680 (C=O), 1615,

1580, 1510, 1465, 1430, 1315, 1270, 1240, 1210 a 1140 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 467 (MH^+), 449 ($\text{M}^+ - \text{OH}$). Anal. vypočt. pro $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_6$: C, 72,08; H, 7,34. Nalez. C, 72,84; H, 7,84.

(2E),(4Z)-4-(3-Karboxyfenyl)-5-(3,4-bisdecyloxyfenyl)-2,4-pentadienová kyselina (18d):

5 měřítka = 0,21 mmol, výtěžek = 96 %; t. t. 151 – 154 °C;

UV_{max} (CH_3OH) 354 nm ($\epsilon = 30\,700$), 242 nm ($\epsilon = 15\,200$);

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8,12 (dt, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 4-ArH), 7,96 (t, $J = 2$ Hz, 1 H, 4-ArH), 7,75 (d, $J = 15$ Hz, $\text{CH}=\text{CHCO}_2$), 7,55 (t, $J = 8$ Hz, 1 H, 4-ArH), 7,42 (dt, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 4-ArH), 6,92 (s, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 6,61–6,68 (m, 2 H, 5-ArH), 6,30 (d, $J = 2$ Hz, 1 H, 5-ArH), 5,31 (d, $J = 15$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CHCO}_2$), 3,91 (t, $J = 6,5$ Hz, 2 H, ArOCH_2), 3,42 (t, $J = 6,5$ Hz, 2 H, ArOCH_2), 1,74 (kvintet, 2 H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 1,50–1,65 (m, 2 H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 1,20–1,45 (m, 28 H, 14 x CH_2) a 0,82–0,88 (m, 6 H, 2 x CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 172,58 ($\text{C}=\text{O}$), 171,44 ($\text{C}=\text{O}$), 149,92, 148,25, 137,91, 135,69, 135,00, 131,35, 130,60, 129,62, 127,81, 124,76, 118,00, 114,06, 112,58, 68,91 (ArOCH_2), 68,44 (ArOCH_2), 31,92, 31,89, 29,58, 29,33, 29,06, 28,92, 25,92, 25,79, 22,68 a 14,12; IR (film) 2300–3600 (br, CO_2H), 2925, 2855, 1685 ($\text{C}=\text{O}$), 1615, 1585, 1510, 1470, 1450, 1415, 1310, 1270, 1240, 1205 a 1140 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 607 (MH^+), 589 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$). Anal. vypočt. pro $\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{O}_6$: C, 75,21; H, 8,97. Nalez. C, 75,30; H, 8,96.

20 (2E),(4Z)-4-(3-Karboxyfenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-heptadienová kyselina (18e): měřítka = 0,53 mmol, výtěžek = 39 %;

^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 12,63 (br s, 2 H, CO_2H), 7,90 (d, $J = 7$ Hz, 1 H, 4-ArH), 7,57 (s, 1 H, 4-ArH), 7,44 (m, 2 H, $\text{CH}=\text{CHCO}_2$ a 4-ArH), 7,13 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 4-ArH), 6,96 (m, 2 H, 7-ArH), 6,76 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 7-ArH), 6,36 (t, $J = 8$ Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 5,05 (d, $J = 16$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CHCO}_2$), 2,57 (m, 2 H, ArCH_2), 2,15 (m, 2 H, ArCH_2CH_2), 1,57 (s, 4 H, CH_2CH_2), 1,17 (s, 6 H, 2 x CH_3) a 1,13 (s, 6 H, 2 x CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 167,36 ($\text{C}=\text{O}$), 167,34 ($\text{C}=\text{O}$), 147,60, 143,97, 142,24, 141,82, 138,91, 137,67, 136,39, 133,32, 131,03, 129,60, 128,84, 128,42, 126,14, 125,58, 119,21, 34,65, 34,33, 33,72, 33,55, 31,64 a 31,59; IR (KBr) 2400–3600 (br, CO_2H), 2960, 2930, 1690 ($\text{C}=\text{O}$), 1620, 1450, 1310 a 1290 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 432 (MH^+), 417 ($\text{M}-\text{CH}_2$)⁺, 415 ($\text{M}-\text{OH}$)⁺, 387; Anal. vypočt. pro $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_4 \cdot 0,2 \text{ H}_2\text{O}$: C, 77,12; H, 7,49. Nalez. C, 76,76; H, 7,43.

Příklad 18

35

Obecný postup syntézy sloučenin 19

Roztok aldehydu 12 (1 ekvivalent) v bezvodém toluenu (0,1M) se při teplotě místnosti pod argonovou atmosférou smíchá nejprve s methyldiethylfosfonoacetátem (1,5 ekvivalentu) a methoxidem sodným (25% hmot. roztok v methanolu, 1,4 ekvivalentu). Reakční směs se 12 až 16 hodin míchá při teplotě místnosti a potom se k ní přidá další methoxid sodný (25% hmot. roztok v methanolu, 1 ekvivalent). Směs se míchá 0,5 hodiny a potom se rozdělí mezi diethylether a nasycený roztok chloridu amonného. Organická vrstva se promyje nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem hořečnatým, přefiltruje a zkoncentruje. Surový produkt se přečistí sloupcovou chromatografií (při poměru silikagelu k surovému produktu 40:1 a za použití pětiprocentního ethylacetátu v hexanech jako elučního činidla). Získá se požadovaný produkt.

Methyl-(2E),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-heptadienoát (19a): měřítka = 0,49 mmol, výtěžek = 86 %;

50 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,54 (br d, $J = 8$ Hz, 1 H, 4-ArH), 7,48 (d, $J = 15$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CHCO}_2$), 7,41 (t, $J = 8$ Hz, 1 H, 4-ArH), 7,24 (s, 1 H, 4-ArH), 7,16 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 4-ArH), 6,94–6,96 (m, 2 H, 7-ArH), 6,78 (dd, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 7-ArH), 6,21 (t, $J = 8$ Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 5,23 (d, $J = 15$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CHCO}_2$), 3,68 (s, 3 H, CO_2CH_3), 2,61 (t, $J = 8$ Hz, 2 H, ArCH_2), 2,44 (q, $J = 8$ Hz, 2 H, ArCH_2CH_2), 1,63 (br s, 4 H, CH_2CH_2), 1,24 (s, 6 H, 2 x CH_3) a

1,20 (s, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 167,55 (C=O), 147,98, 144,79, 142,73, 139,12, 137,49, 137,20, 132,63, 128,97, 126,56, 126,48, 125,86 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 4-ArC), 125,67, 124,37 (q, J_{c,f} = 4 Hz, 4-ArC), 118,81, 51,54 (CO₂CH₃), 35,10, 35,06, 34,13, 33,95, 31,87, 31,83 a 31,69; IR (film) 2960, 2926, 2860, 1720 (C=O), 1625, 1435, 1325, 1310, 1295, 1270, 1170, 1130, 1110, 1070 a 705 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 471 (MH⁺).

Methyl-(2E),(4Z)-4-(4-fluorfenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-heptadienoát (19b): měřítka = 0,85 mmol, výtěžek = 84 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,46 (d, J = 16 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 7,16 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,72–7,00 (m, 6 H, 4 x 4-ArH a 2 x 7-ArH), 6,15 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 5,27 (d, J = 16 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,68 (s, 3 H, CO₂CH₃), 2,61 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,25 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 1,64 (br s, 4 H, CH₂CH₂), 1,24 (s, 6 H, 2 x CH₃), a 1,22 (s, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 167,74, 148,66, 144,72, 142,61, 142,29, 139,54, 137,69, 130,78 (d, J_{c,f} = 8 Hz, 4-ArC), 126,50, 125,78, 118,56, 115,31 (d, J_{c,f} = 21 Hz, 4-ArC), 51,47 (CO₂CH₃), 35,11, 35,08, 35,00, 34,13, 33,94, 31,90, 31,85 a 31,66; IR (film) 2960, 2925, 2860, 1720 (C=O), 1625, 1510, 1460, 1435, 1305, 1270, 1225, 1190, 1170, 845 a 825 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 421 (MH⁺).

Methyl-(2E),(4Z)-4-(3-fluorfenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-heptadienoát (19c): měřítka = 1,09 mmol, výtěžek = 81 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,45 (d, J = 15 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 7,21–7,28 (m, 1 H, 4-ArH), 7,17 (d, J = 2 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,92–6,99 (m, 2 H, 1 x 4-ArH a 1 x 7-ArH), 6,79 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,61 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 6,49 (dq, J = 2, 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 6,15 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 5,29 (d, J = 15 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,71 (s, 3 H, CO₂CH₃), 2,62 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,26 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 1,64 (br s, 4 H, CH₂CH₂), 1,24 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 1,20 (s, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 167,69 (C=O), 148,09, 144,76, 142,66, 142,22, 139,35, 138,56, (d, J_{c,f} = 9 Hz, 4-ArC), 137,59, 129,90, (d, J_{c,f} = 9 Hz, 4-ArC), 126,49, 125,75, 124,86, 118,66, 116,13 (d, J_{c,f} = 21 Hz, 4-ArC), 114,33 (d, J_{c,f} = 21 Hz, 4-ArC), 51,49 (CO₂CH₃), 35,08, 34,98, 34,13, 33,95, 31,84 a 31,68; IR (film) 2960, 2925, 2860, 1720 (C=O), 1625, 1610, 1580, 1435, 1305, 1265, 1190 a 1170 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 421 (MH⁺).

Methyl-(2E),(4Z)-4-fenyl-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-heptadienoát (19d): měřítka = 0,63 mmol, výtěžek = 91 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,48 (d, J = 15 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 7,23–7,32 (m, 3 H, 4-ArH), 7,16 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,96 (d, J = 2 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,84–6,88 (m, 2 H, 4-ArH), 6,79 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,15 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 5,33 (d, J = 15 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,69 (s, 3 H, CO₂CH₃), 2,61 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,27 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 1,64 (br s, 4 H, CH₂CH₂), 1,24 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 1,21 (s, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 167,87 (C=O), 148,78, 144,68, 142,51, 141,87, 140,53, 137,83, 136,32, 129,11, 128,34, 127,32, 126,46, 125,74, 118,51, 51,40 (CO₂CH₃), 35,15, 35,10, 34,13, 33,93, 31,90, 31,85 a 31,59; IR (film) 2960, 2925, 2860, 1720 (C=O), 1620, 1495, 1455, 1435, 1305, 1265, 1190, 1170, 1105, 980, 825 a 700 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 403 (MH⁺).

Methyl-(2E),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-7-[3-(1-adamantyl)-4-methoxyfenyl]-2,4-heptadienoát (19e): měřítka = 0,30 mmol, výtěžek = 81 %;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,55 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,50 (d, J = 16 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 7,43 (t, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,14 (s, 1 H, 4-ArH), 7,04 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 6,87 (d, J = 2 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,82 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,73 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,21 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 5,23 (d, J = 16 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,78 (s, 3 H, ArOCH₃), 3,69 (s, 3 H, CO₂CH₃), 2,62 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,23 (q, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,02 (s, 9 H, adamantyl) a 1,73 (s, 6 H, adamantyl); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 167,54 (C=O), 157,24, 148,05, 142,85, 139,13, 138,32, 137,24, 132,66, 132,16, 130,91 (d, J_{c,f} = 32 Hz, 4-ArC), 128,94, 126,89, 126,29, 125,79 (d, J_{c,f} = 4 Hz, 4-ArC), 124,32 (d,

$J_{\text{c,f}}^3 = 4 \text{ Hz}$, 4-ArC), 118,76, 111,62, 55,01 (ArOCH₃), 51,52 (CO₂CH₃), 40,57, 37,09, 36,86, 34,76, 32,00 a 29,07; MS (DCI) m/e 525 (MH⁺), 255, 135 (C₁₀H₁₅⁺). Anal. vypočt. pro C₃₂H₃₅O₃F₃: C, 73,26; H, 6,72. Nalez. C, 73,58; H, 6,70.

- 5 Methyl-(2E),(4Z)-(3-trifluormethylfenyl)-7-[4-(1-adamantyl)-4-methoxyfenyl]-2,4-heptadienoát (19f): měřítko = 0,46 mmol, výtěžek = 66 %;
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,55 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,49 (d, J = 16 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 7,42 (t, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,24 (s, 1 H, 4-ArH), 7,07 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 6,95 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,59 (dd, J = 8, 2 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,50 (d, J = 1 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,21 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 5,24 (d, J = 16 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,73 (s, 3 H, ArOCH₃), 3,69 (s, 3 H, CO₂CH₃), 2,64 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,26 (q, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,05 (s, 9 H, adamantyl) a 1,74 (s, 6 H, adamantyl); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 167,53 (C=O), 158,75, 147,90, 142,48, 139,23, 137,20, 136,45, 132,72, 130,90 (d, $J_{\text{c,f}}^2 = 32 \text{ Hz}$, 4-ArC), 128,97, 126,42, 125,84 (d, $J_{\text{c,f}}^3 = 4 \text{ Hz}$, 4-ArC), 124,35 (d, $J_{\text{c,f}}^3 = 4 \text{ Hz}$, 4-ArC), 120,31, 118,93, 111,89, 54,84 (ArOCH₃), 51,54 (CO₂CH₃), 40,63, 37,13, 36,68, 34,92, 31,58 a 29,10; IR (film) 2905, 2850, 1720 (C=O), 1325, 1370, 1170, 1130 a 1070 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 525 (MH⁺), 493 (M-OCH₃)⁺, 135 (C₁₀H₁₅⁺). Anal. vypočt. pro C₃₂H₃₅O₃F₃: C, 73,26; H, 6,72. Nalez. C, 73,09; H, 6,50.

20

Příklad 19

Obecný postup syntézy sloučenin 20

- 25 Ester 19 ve směsi methanolu, tetrahydrofuranu a 2N roztoku hydroxidu sodného (1:1:1, 0,1M) se 1 až 4 hodiny vaří pod zpětným chladičem. Potom se nechá reakční směs zchladnout na teplotu místnosti a přidává se k ní 10% roztok kyseliny chlorovodíkové tak dlouho, dokud pH roztoku neklesne na 1. Výsledná zakalená směs se extrahuje methylenchloridem (2 dávky) a organická fáze se promyje roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem hořečnatým, přefiltruje a zkoncentruje. Zbytek se odpaří z pentanu (3 dávky) a potom vysuší za sníženého tlaku.

- (2E),(4Z)-(3-Trifluormethylfenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-heptadienoát (20a): měřítko = 0,39 mmol, výtěžek = 94 %; UV_{max} (CH₃OH) 260 nm (ε = 23 200); ¹H NMR (300 MHz, CD₃OD) δ 7,61 (br d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,51 (d, J = 15 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 7,48 (t, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,18 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,16 (s, 1 H, 4-ArH), 6,97 (d, J = 2 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,83 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,76 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,31 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 5,08 (d, J = 15 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 2,65 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,20 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 1,67 (br s, 4 H, CH₂CH₂), 1,25 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 1,20 (s, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CD₃OD) δ 170,45 (C=O), 149,55, 145,61, 144,14, 143,58, 140,63, 139,03, 138,89, 134,26, 130,40, 127,84, 127,61, 126,97 (q, $J_{\text{c,f}}^3 = 4 \text{ Hz}$, 2-ArC), 125,28 (q, $J_{\text{c,f}}^3 = 4 \text{ Hz}$, 2-ArC), 120,23, 36,30, 35,87, 35,06, 34,88, 33,17 a 32,33; IR (film) 2400–3600 (br, CO₂H), 2960, 2930, 2860, 1690 (C=O), 1620, 1460, 1415, 1365, 1325, 1310, 1275, 1205, 1165, 1130 a 1070 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 457 (MH⁺). Anal. vypočt. pro C₂₈H₃₁O₂F₃: C, 73,66; H, 6,84. Nalez. C, 73,41; H, 6,84.

45

- (2E),(4Z)-4-(4-Fluorfenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-heptadienová kyselina (20b): měřítko = 0,66 mmol, výtěžek = 88 %; UV_{max} (CH₃OH) 264 nm (ε = 24 300); ¹H NMR (300 MHz, CD₃OD) δ 7,47 (d, J = 16 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 7,18 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,96–7,08 (m, 3 H, ArH), 6,76 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,62–6,69 (m, 2 H, ArH), 6,22 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 5,13 (d, J = 16 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 2,63 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,21 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 1,67 (br s, 4 H, CH₂CH₂), 1,26 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 1,20 (s, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CD₃OD) δ 170,69, 163,45 (d, $J_{\text{c,f}}^1 = 246 \text{ Hz}$, 4-ArC), 150,22, 145,58, 143,59, 141,13, 139,21, 133,76, 132,19 (d, $J_{\text{c,f}}^3 = 8 \text{ Hz}$, 4-ArC), 127,88, 127,55, 126,85, 120,84, 116,14 (d, $J_{\text{c,f}}^2 = 21 \text{ Hz}$, 4-ArC), 36,32,

50

35,92, 35,06, 34,88, 33,19, 32,38 a 32,36; IR (film) 2400–3600 (br, CO₂H), 2960, 2925, 2860, 1690 (C=O), 1615, 1510, 1495, 1460, 1415, 1155, 985, 840 a 825 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 407 (MH⁺). Anal. vypočt. pro C₂₇H₃₁O₂F·0,1 H₂O: C, 79,41; H, 7,70. Nalez. C, 79,27; H, 7,67.

- 5 (2E),(4Z)-4-(3-Fluorfenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-heptadienová kyselina (20c): měřítko = 0,65 mmol, výtěžek = 48 %; UV_{max} (CH₃OH) 262 nm (ε = 24 900);
¹H NMR (300 MHz, CD₃OD) δ 7,47 (d, J = 15 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 7,25–7,33 (m, 1 H, 4-ArH), 7,18 (d, J = 2 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,97–7,04 (m, 2 H, 1 x 4-ArH a 1 x 7-ArH), 6,76 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,51 (dt, J = 2, 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 6,30 (dq, J = 2, 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 6,24 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 5,12 (d, J = 15 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 2,64 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,22 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 1,67 (br s, 4 H, CH₂CH₂), 1,26 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 1,20 (s, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CD₃OD) δ 170,53 (C=O), 148,75, 145,00, 143,58, 141,00, 140,15, 139,09 (d, J_{c,f} = 9 Hz, 4-ArC), 131,18 (d, J_{c,f} = 9 Hz, 4-ArC), 127,87, 127,52, 127,10, 126,25, 120,01, 117,05 (d, J_{c,f} = 21 Hz, 4-ArC), 115,17 (d, J_{c,f} = 21 Hz, 4-ArC), 36,31, 35,88, 35,06, 34,89, 33,22 a 32,34; IR (film) 2300–3600 (br, CO₂H), 2960, 2925, 2860, 1685 (C=O), 1605, 1580, 1490, 1455, 1425, 1385, 1360, 1320, 1310, 1265, 1250, 1200, 915, 880, 825, 795 a 695 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 407 (MH⁺). Anal. vypočt. pro C₂₇H₃₁O₂F: C, 79,77; H, 7,69. Nalez. C, 79,74; H, 7,63.

- 20 (2E),(4Z)-4-Fenyl-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-heptadienová kyselina (20d): měřítko = 0,63 mmol, výtěžek = 91 %; UV_{max} (CH₃OH) 264 nm (ε = 22 000);
¹H NMR (300 MHz, CD₃OD) δ 7,48 (d, J = 15 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 7,27–7,33 (m, 3 H, 4-ArH), 7,17 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,96 (d, J = 2 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,70–6,78 (m, 3 H, 2 x 4-ArH a 1 x 7-ArH), 6,20 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 5,15 (d, J = 15 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 2,62 (t, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,22 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 1,67 (br s, 4 H, CH₂CH₂), 1,25 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 1,20 (s, 6 H, 2 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CD₃OD) δ 150,42, 145,54, 145,46, 143,46, 143,13, 142,17, 139,26, 137,77, 130,27, 129,40, 128,41, 127,78, 127,50, 127,06, 119,93, 36,34, 36,02, 35,06, 34,87, 33,14 a 32,36; IR (KBr) 2400–3300 (br, CO₂H), 3020, 2955, 2925, 2865, 1690 (C=O), 1615, 1600, 1495, 1460, 1440, 1415, 1385, 1360, 1310, 1300, 1285, 1275, 1250, 1235, 1200, 990, 820 a 695 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 389 (MH⁺), 371 (M⁺ - OH). Anal. vypočt. pro C₂₇H₃₂O₂: C, 83,46; H, 8,30. Nalez. C, 83,51; H, 8,58.

- 35 (2Z),(4Z)-4-(3-Trifluormethylfenyl)-7-[3-(1-adamantyl)-4-methoxyfenyl]-2,4-heptadienová kyselina (20e): měřítko = 0,19 mmol, výtěžek = 87 %;
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,57 (m, 2 H, 4-ArH a CH=CHCO₂), 7,44 (t, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,15 (s, 1 H, 4-ArH), 7,05 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 6,87 (d, J = 2 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,82 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,73 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,27 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 5,23 (d, J = 16 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,79 (s, 3 H, ArOCH₃), 2,63 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,25 (q, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,03 (s, 9 H, adamantyl) a 1,73 (s, 6 H, adamantyl); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 172,20 (C=O), 157,27, 150,14, 144,20, 139,11, 138,36, 136,95, 132,63, 132,05, 130,97 (d, J_{c,f} = 32 Hz, 4-ArC), 129,02, 126,87, 126,28, 125,80, 124,42, 118,14, 111,64, 55,01 (OCH₃), 40,57, 37,10, 36,87, 34,69, 32,08 a 20,07; IR (KBr) 2400–3700 (br, CO₂H), 2905, 2850, 1690, 1615, 1325, 1235, 1165 a 1130 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 511 (MH⁺), 493 (M-OH)⁺, 465, 255, 135 (C₁₀H₁₅)⁺. Anal. vypočt. pro C₃₁H₃₃O₃F₃: C, 72,92; H, 6,51. Nalez. C, 72,50; H, 6,68.

- 50 (2Z),(4Z)-4-(3-Trifluormethylfenyl)-7-[4-(1-adamantyl)-3-methoxyfenyl]-2,4-heptadienová kyselina (20f): měřítko = 0,24 mmol, výtěžek = 69 %;
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,55 (m, 2 H, 4-ArH a CH=CHCO₂), 7,43 (t, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,24 (d, J = 1 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,07 (d, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 6,95 (d, J = 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,59 (dd, J = 8, 2 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,50 (d, J = 2 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,26 (t, J = 8 Hz, 1 H, C=CH), 5,23 (d, J = 16 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 3,73 (s, 3 H, ArOCH₃), 2,64 (t, J = 7 Hz, 2 H, ArCH₂), 2,28 (q, J = 8 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2,05 (s, 9 H, adamantyl) a 1,74 (s, 6 H, adamantyl); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 172,34 (C=O), 158,77, 150,00, 143,82, 139,22, 139,18, 136,89,

136,51, 132,69, 130,98 (d, $J_{\text{C,F}}^2 = 32$ Hz, 4-ArC), 129,04, 126,45, 125,80, 124,46, 122,14, 120,29, 118,35, 111,88, 54,85 (OCH₃), 40,63, 37,13, 36,69, 34,84, 31,66 a 29,10; IR (KBr) 2400–3600 (br, CO₂H), 2905, 2850, 1690 (C=O), 1615, 1325, 1165 a 1130 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 511 (MH⁺), 493 (M-OH)⁺, 135 (C₁₀H₁₅)⁺. Anal. vypočt. pro C₃₁H₃₃O₃F₃: C, 72,92; H, 6,51. Nalez. C, 72,79; H, 6,60.

Příklad 20

10 Syntéza 3-(terc.butylidifenylsiloxymethyl)brombenzenu 22

Roztok 3-brombenzylalkoholu (21) (10,0 g, 53,5 mmol), 4-dimethylaminopyridinu (0,33 g, 2,7 mmol) a terc.-butylchloridifenylsilanu (17,6 g, 64,2 mmol) v bezvodém methylenchloridu (240 ml) se pod argonovou atmosférou ochladí na 0 °C. Potom se k tomuto roztoku přidá injekční stříkačkou po kapkách triethylamin (8,1 g, 80,2 mmol) a reakční směs se nechá v průběhu 15 3,5 hodiny ohřát na teplotu místnosti. Reakční roztok se promyje vodou a vodná část se extrahuje znovu methylenchloridem. Organické vrstvy se spojí, postupně promyjí 1N roztokem kyseliny chlorovodíkové, vodou a nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem hořečnatým, přefiltrují a zkoncentrují. Získá se 25,3 g sloučeniny 22 ve formě čirého světle 20 žlutého oleje. Tento olejovitý produkt se přečistí sloupcovou chromatografií (při poměru silikagelu k surovému produktu 20:1 a za použití 5 až 7,5% ethylacetátu v hexanech jako elučního činidla). Získá se 21,2 g (93 % sloučeniny 22 ve formě světle žlutého oleje). ¹H NMR 300 MHz, CDCl₃) δ 7,63 – 7,65 (m, 4 H, ArH), 7,35 – 7,48 (m, 8H, ArH), 7,18 – 7,28 (m, 2 H, ArH), 4,72 (s, 2H, CH₂OSi) a 1,05 (s, 9H, SiC(CH₃)₃).

Příklad 21

30 Syntéza 3-(terc.butylidifenylsiloxymethyl)benzylalkoholu 23

Hořčikové hobliny (1,45 g, 59,5 mmol) se naváží do baňky, která byla před tím vysušena plamenem za vakua. Do baňky se zavede atmosféra argonu a přidá se do ní bezvodý tetrahydrofuran (30 ml) a dibromethan (asi 0,1 ml). Směs se míchá při teplotě místnosti a potom se k ní kanylou přidá asi 25 ml roztoku sloučeniny 22 (21,1 g, 49,6 mmol) v bezvodém 35 tetrahydrofuranu (120 ml). V průběhu 10 minut se roztok zbarví do tmavožluta až hněda. Potom se kanylou přidá zbytek roztoku sloučeniny 22 a výsledný reakční roztok se 2 hodiny vaří pod zpětným chladičem. Potom se roztok ochladí na teplotu místnosti a přidá se k němu paraformaldehyd (2,98 g, 99,2 mmol). Reakční směs se 19 hodin míchá při teplotě místnosti a potom se nalije do dělicí nálevky obsahující nasycený roztok chloridu amonného. Vodná směs se 40 2x extrahuje diethyletherem. Organické vrstvy se spojí, promyjí nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem hořečnatým, přefiltrují a zkoncentrují. Získá se 19,1 g širé žluté kapaliny. Surový produkt se přečistí sloupcovou chromatografií (při poměru silikagelu k surovému produktu 10:1 a za použití gradientové eluce pomocí 10% až 30% ethylacetátu v hexanech jako elučního činidla). Získá se 11,9 g (64 %) sloučeniny 23 ve formě světle žlutého 45 oleje.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,69–7,73 (m, 4 H, ArH), 7,25–7,46 (m, 10 H, ArH), 4,79 (s, 2 H, CH₂OSi), 4,68 (s, 2 H, CH₂OH) a 1,11 (s, 9 H, SiC(CH₃)₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 141,32, 140,67, 135,48, 133,35, 129,61, 128,41, 127,62, 125,46, 125,29, 124,54, 65,32 (CH₂OSi, CH₂OH), 26,75 (SiC(CH₃)₃) a 19,22 (SiC(CH₃)₃); IR (film) 3340 (br, OH), 2940, 2860, 1475, 50 1430, 1150 a 1110 cm⁻¹; MS (FAB) m/e 399 (M + Na)⁺.

Příklad 22

55 Syntéza 3-(terc.butylidifenylsiloxymethyl)benzylchloridu 24

Methansulfonylchlorid (3,96 g, 34,6 mmol) se přikape k míchanému roztoku sloučeniny 23 (11,8 g, 31,4 mmol), chloridu lithného (1,33 g, 31,4 mmol) a s-kolidinu (4,19 g, 34,6 mmol) v bezvodém dimethylformamidu (120 ml) při 0 °C a pod atmosférou argonu. Reakční směs se v průběhu 2 hodin nechá ohřát na teplotu místnosti a potom se nalije do vody a 2x extrahuje diethyletherem. Organické vrstvy se spojí a promyjí nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem hořečnatým, přefiltrují a zkoncentrují. Získá se 11,8 g (95 %) sloučeniny 24 ve formě čiré tmavožluté kapaliny. Tohoto chloridu se bez dalšího čištění použije při následující reakci.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,72 až 7,76 (m, 4H, ArH), 7,31 až 7,48 (m, 10H, ArH), 4,82 (s, 2H, CH₂OSi), 4,62 (s, 2 H, CH₂Cl) a 1,15 (s, 9 H, SiC(CH₃)₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 141,71, 137,35, 135,58, 135,51, 133,39, 129,74, 129,60, 128,64, 127,74, 127,08, 126,20, 126,06, 65,24 (CH₂OSi), 46,34 (CH₂Cl), 26,84 (SiC(CH₃)₃) a 19,32 (SiC(CH₃)₃); MS (DCI) m/e 395 (MH⁺).

Příklad 23

Syntéza [3-(terc.butyldifenylsiloxymethyl)fenyl]acetonitrilu 25

Kyanid sodný (1,57 g, 32,0 mmol) a tetrabutylamoniumjodid (0,11 g, 0,30 mmol) se přidá k míchanému roztoku sloučeniny 24 (11,8 g, 29,9 mmol) v bezvodém dimethylformamidu (90 ml) při teplotě místnosti a pod atmosférou argonu. Reakční směs se 2 hodiny zahřívá na 80 °C. Roztok se nechá ochladit na teplotu místnosti a potom se nalije do nasyceného roztoku chloridu amonného a 2x extrahuje diethyletherem. Organické vrstvy se spojí, promyjí nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem hořečnatým, přefiltrují a zkoncentrují. Získá se 11,0 g čirého hnědého oleje, který se přečistí sloupcovou chromatografií (při poměru silikagelu k surovému produktu 20:1 a za použití jedno až desetiprocentního ethylacetátu v hexanech jako elučního činidla). Získá se 8,39 g (73 %) sloučeniny 25 ve formě světle žlutého čirého oleje.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,64–7,67 (m, 4 H, ArH), 7,19–7,41 (m, 10 H, ArH), 4,74 (s, 2 H, CH₂OSi), 3,70 (s, 2 H, CH₂CN) a 1,08 (s, 9 H, SiC(CH₃)₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 142,24, 135,57, 133,31, 129,81, 129,04, 127,78, 126,41, 125,69, 125,54, 117,87 (CN), 65,13 (CH₂OSi), 26,85 (SiC(CH₃)₃), 23,65 (CH₂CN) a 19,31 (SiC(CH₃)₃); IR (film) 2960, 2930, 2890, 2860, 2250 (CN), 1470, 1430, 1150, 1110 a 1080 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 386 (MH⁺).

Příklad 24

Syntéza (4E)-2-[3-(t-Butyldifenylsiloxymethyl)fenyl]-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-4-hexenonitrilu 26

Roztok diisopropylaminu (0,23 g, 2,25 mmol) v bezvodém tetrahydrofuranu (2 ml) se pod argonovou atmosférou ochladí na 0 °C a přidá se k němu n-butyllithium (1,4M roztok v hexanech, 1,46 ml, 2,05 mmol) po kapkách pomocí injekční stříkačky. Vzniklý roztok se 30 minut míchá a potom ochladí na -78 °C. Dále se k tomuto roztoku kanylou přidá roztok sloučeniny 25 (0,73 g, 2,05 mmol) v bezvodém tetrahydrofuranu (4 ml). Výsledný oranžový roztok se 30 minut míchá a potom se kanylou přidá k roztoku sloučeniny 36 (0,92 g, 2,86 mmol) v bezvodém tetrahydrofuranu (1,5 ml), který byl ochlazen na -78 °C. Baňka se opláchne bezvodým tetrahydrofuranem (1 ml). Reakční směs se v průběhu 4 hodin nechá ohřát na teplotu místnosti a potom se nalije do dělicí nálevky obsahující nasycený roztok chloridu amonného a diethylether. Vrstvy se promíchají a potom oddělí od sebe. Organická vrstva se promyje nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem hořečnatým, přefiltruje a zkoncentruje. Získá se 1,55 g čirého žlutého oleje. Surový produkt se přečistí sloupcovou chromatografií (při poměru silikagelu k surovému produktu 30:1 a za použití jedno až

pětiprocentního ethylacetátu v hexanech jako elučního činidla). Získá se 0,77 g (60 %) sloučeniny 26 ve formě čirého tmavožlutého oleje.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,66–7,69 (m, 4 H, ArH), 7,07–7,44 (m, 13 H, ArH), 5,71 (t, J = 6 Hz, 1 H, CH=C), 4,77 (s, 2 H, CH₂OSi), 3,86 (t, J = 6 Hz, 1 H, CHCN), 2,71–2,86 (m, 2 H, CH₂CHCN), 1,92 (s, 3 H, C=CCH₃), 1,67 (s, 4 H, CH₂CH₂), 1,27 (s, 6 H, 2 x CH₃), 1,27 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 1,09 (s, 9 H, SiC(CH₃)₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 143,88, 142,03, 135,44, 135,30, 133,20, 129,66, 128,80, 127,65, 126,27, 125,87, 125,60, 124,80, 123,67, 123,09, 120,74, 120,53 (CN), 65,07 (CH₂OSi), 37,55 (CHCN), 35,03, 34,92, 34,17, 33,95, 31,75, 31,69, 27,82 (SiC(CH₃)₃), 19,20 (SiC(CH₃)₃) a 16,01; IR (film) 2960, 2930, 2860, 2240 (CN), 1460, 1430, 1110 a 1080 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 626 (MH⁺).

Příklad 25

15 Syntéza (4E)-2-[3-(t-Butyldifenylsiloxymethyl)fenyl]-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-4-hexenal 27

K roztoku sloučeniny 26 (0,74 g, 1,18 mmol) v bezvodém diethyletheru (22 ml) se při teplotě 0 °C pod argonovou atmosférou přikape roztok diisobutylaluminium hydridu (1,0M v hexanech, 1,54 ml, 1,54 mmol). Reakční směs se v průběhu 2,5 hodiny nechá ohřát na teplotu místnosti, potom se rozloží ethylacetátem (2,5 ml) a 1N roztokem kyseliny sírové (5 ml) a v míchání se pokračuje po dobu 10 minut. Směs se nalije do dělicí nálevky a vrstvy se oddělí od sebe. Vodná vrstva se znovu extrahuje diethyletherem. Organické vrstvy se spojí, postupně promyjí 1N roztokem hydroxidu sodného a nasyceným roztokem chloridu sodného a zkoncentrují za sníženého tlaku. Získá se 0,72 g (97 %) sloučeniny 27 ve formě tmavožlutého oleje. Spektrum ¹H NMR ukazuje, že jsou přítomny stopové nečistoty, ale na silikagelu se sloučenina rozkládá. Látky se použije bez dalšího čištění na následující reakce.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9,73 (s, 1 H, CHO), 7,61–7,77 (m, 4 H, ArH), 7,03–7,42 (m, 13 H, ArH), 5,62 (t, J = 9 Hz, 1 H, CH=C), 4,78 (s, 2 H, CH₂OSi), 3,66 (t, J = 6 Hz, 1 H, CHCHO), 2,92–3,01 (m, 1 H, 1 x CH₂CH), 2,55–2,67 (m, 1 H, 1 x CH₂CH), 1,95 (s, 3 H, C=CCH₃), 1,66 (s, 4 H, CH₂CH₂), 1,28 (s, 12 H, 4 x CH₃) a 1,07 (s, 9 H, SiC(CH₃)₃).

Příklad 26

35 Syntéza methyl-(2Z),(6E)-4-[3-(t-Butyldifenylsiloxymethyl)fenyl]-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,6-oktadienoátu (28)

40 Roztok bis(trimethylsilyl)amidu draselného (0,5M v toluenu, 2,28 ml, 1,14 mmol) se přidá k míchanému roztoku 18-crown-6 (1,51 g, 5,72 mmol), bis(2,2,2-trifluorethyl)(methoxykarbonylmethyl)fosfonátu (0,36 g, 1,14 mmol) a sloučeniny 27 (0,72 g, 1,14 mmol) v bezvodém tetrahydrofuranu (16,5 ml) při -78 °C pod atmosférou argonu. Reakční směs se 1 hodinu udržuje při -78 °C a potom se nechá v průběhu 3 hodin ohřát na teplotu místnosti a potom se nalije do dělicí nálevky obsahující nasycený roztok chloridu amonného. Vodná směs se 2x extrahuje diethyletherem. Organické vrstvy se spojí, promyjí nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem hořečnatým, přefiltrují a zkoncentrují. Získá se 0,825 g světle žlutého oleje. Surový produkt se přečistí sloupcovou chromatografií (při poměru silikagelu k surovému produktu 40:1 a za použití gradientové eluce pomocí 1% až 5% ethylacetátu v hexanech jako elučního činidla). Získá se 0,42 g (53 %) sloučeniny 28 ve formě tmavožlutého oleje.

50 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,67–7,72 (m, 4 H, ArH), 7,18–7,42 (m, 12 H, ArH), 7,06 (dd, J = 2, 8 Hz 1 H, ArH), 6,33 (t, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 5,80 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 5,67 (t, J = 9 Hz, 1 H, CH=CCH₃), 4,90–4,98 (m, 1 H, CHCH=CH), 4,78 (s, 2 H, CH₂OSi), 3,70 (s, 3 H, CO₂CH₃), 2,58–2,64 (m, 2 H, CH₂CH), 1,98 (s, 3 H, CH=CCH₃), 1,68 (s, 4 H, CH₂CH₂), 1,27 (s, 12 H, 4 x CH₃) a 1,10 (s, 9 H, SiC(CH₃)₃).

55

Příklad 27

5 Syntéza methyl-(2Z),(6E)-4-[3-(hydroxymethyl)fenyl]-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,6-oktadienoátu 29

10 Roztok sloučeniny 28 (0,70 g, 1,02 mmol) v 3% roztoku koncentrované kyseliny chlorovodíkové v methanolu se mírně zahřeje, aby se výchozí látka rozpustila a potom se míchá 4,5 hodiny při teplotě místnosti. Reakční směs se nalije do vody a 2x extrahuje diethyletherem. Organické vrstvy se spojí, promyjí nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem hořečnatým, přefiltrují a zkoncentrují. Získá se 0,73 g žluté kapaliny. Surový produkt se přečistí sloupcovou chromatografií (při poměru silikagelu k surovému produktu 30:1 a za použití gradientové eluce pomocí 5% až 20% ethylacetátu v hexanech jako elučního činidla). Získá se 0,34 g (74 %) sloučeniny 29 ve formě světle žlutého oleje.

15 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,20–7,34 (m, 6 H, ArH), 7,04 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,38 (t, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 5,81 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 5,64 (t, J = 9 Hz, 1 H, CH=CCH₃), 4,90–4,99 (m, 1 H, CHCH=CH), 4,68 (d, J = 6 Hz, 2 H, CH₂OH), 3,71 (s, 3 H, CO₂CH₃), 2,64 (t, J = 6 Hz, 2 H, CH₂CH), 1,97 (s, 3 H, CH=CCH₃), 1,66 (s, 4 H, CH₂CH₂) a 1,26 (s, 12 H, 4 x CH₃).

20

Příklad 28

25 Syntéza methyl-(2Z),(6E)-4-[3-formylfenyl]-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,6-oktadienoátu 30

30 Oxid manganický (0,40 g, 4,6 mmol) se přidá k roztoku sloučeniny 29 (0,41 g, 0,9 mmol) v methylenchloridu (4 ml). Reakční suspenze se míchá v uzavřené nádobě při teplotě místnosti. Po 15, 17, 21,5 a 23,5 hodiny se přidají k reakční směsi další dávky oxidu manganického (vždy 0,40 g, 4,6 mmol). Po 15 hodinách se ke směsi přidá také další methylenchlorid (5 ml). Po 39 hodinách se suspenze přefiltruje přes celitovou podložku o tloušťce 2,5 cm a filtrát se zkoncentruje. Získá se 0,33 g (83 %) sloučeniny 30 ve formě světle žlutého oleje.

35 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9,98 (s, 1 H, CHO), 7,82 (s, 1 H, 4-ArH), 7,72 (d, J = 9 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,58 (d, J = 9 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,46 (t, J = 8 Hz, 1 H, 4-ArH), 7,18 (d, J = 6 Hz, 1 H, 7-ArH), 7,19 (s, 1 H, 7-ArH), 7,02 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, 7-ArH), 6,37 (t, J = 10,5 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 5,84 (d, J = 12 Hz, 1 H, CH=CHCO₂), 5,59 (t, J = 7,5 Hz, 1 H, CH=CCH₃), 5,00 (q, J = 7,5 Hz, 1 H, CHCH=CH), 3,69 (s, 3 H, CO₂CH₃), 2,65 (t, J = 9 Hz, 2 H, CH₂CH), 1,94 (s, 3 H, CH=CCH₃), 1,64 (s, 4 H, CH₂CH₂) a 1,23 (s, 12 H, 4 x CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 192,36 (C=O), 151,29, 144,44, 134,24, 129,26, 128,42, 128,32, 126,23, 123,74, 123,47, 40 123,07, 119,43, 51,25 (CO₂CH₃), 43,45, 35,15 a 35,03 (CH₂CH₂), 34,25, 34,01, 31,81, 30,94 a 16,11; IR (film) 2960, 2925, 2860, 1720 (ester C=O), 1700 (CH=O), 1455, 1435, 1215, 1195 a 1175 cm⁻¹; MS (DCI) m/e 445 (MH⁺).

45 Příklad 29

Syntéza methyl-(2Z),(6E)-4-[3-methoxykarbonylfenyl]-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,6-oktadienoátu 31

50 Oxid manganický (0,64 g, 7,4 mmol) se přidá k roztoku sloučeniny 30 (0,33 g, 0,74 mmol), kyanidu sodného (0,20 g, 4,0 mmol) a ledové kyseliny octové (přibližně 0,02 ml) v bezvodém methanolu. Reakční suspenze se míchá v uzavřené nádobě při teplotě místnosti. Po 4 hodinách se přidá k reakční směsi další dávka oxidu manganického (0,64 g, 7,4 mmol). Po 20 hodinách se suspenze přefiltruje přes celitovou podložku o tloušťce 2,5 cm a filtrát se zkoncentruje. Získá se 55 běžová pevná látka. Tato pevná látka se zředí vodou a diethyletherem a nalije do dělicí nálevky.

Vrstvy se promíchají a oddělí od sebe a vodná fáze se reextrahuje diethyletherem. Organické vrstvy se spojí, promyjí nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem hořečnatým a zkoncentrují. Získá se 0,32 g (91 %) sloučeniny 31 ve formě žlutého oleje. Tohoto diesteru se použije při další reakci bez čištění.

- 5 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,98 (s, 1 H, 4-ArH), 7,88 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 4-ArH), 7,50 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 4-ArH), 7,36 (t, $J = 7,5$ Hz, 1 H, 4-ArH), 7,18 (d, $J = 6$ Hz, 1 H, 7-ArH), 7,17 (s, 1 H, 7-ArH), 7,02 (dd, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 7-ArH), 6,38 (t, $J = 11$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CHCO}_2$), 5,82 (d, $J = 12$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CHCO}_2$), 5,60 (t, $J = 6$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CCH}_3$), 4,96 (q, $J = 10,5$ Hz, 1 H, $\text{CHCH}=\text{CH}$), 3,89 (s, 3 H, ArCO_2CH_3), 3,69 (s, 3 H, CO_2CH_3), 2,64 (t, $J = 7,5$ Hz, 2 H, CH_2CH),
10 1,95 (s, 3 H, $\text{CH}=\text{CCH}_3$), 1,64 (s, 4 H, CH_2CH_2) a 1,24 (s, 12 H, 4 x CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 167,10 (C=O), 166,46 (C=O), 151,61, 144,40, 143,55, 143,43, 140,75, 136,83, 132,70, 130,43, 128,62, 128,45, 127,86, 126,18, 123,76, 123,72, 123,08, 119,17, 52,11 (CO_2CH_3), 51,21 (CO_2CH_3), 43,60, 35,21 a 35,18 (CH_2CH_2), 35,05, 34,24, 34,00, 31,80 (4 x CH_3), 31,93, 29,71, 16,10 a 15,27; IR (film) 2955, 2925, 2860, 1725 (C=O), 1435, 1280, 1230, 1195 a 1175 cm^{-1} ;
15 MS (DCI) m/e 475 (MH^+).

Příklad 30

- 20 Syntéza (2Z),(6E)-4-[3-karboxyfenyl]-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,6-oktadienové kyseliny 32

Roztok sloučeniny 31 (0,32 g, 0,67 mmol) a bis(tributylcín)oxidu (1,61 g, 2,7 mmol) v bezvodém toluenu (18 ml) se 111 hodin míchá pod refluxem v atmosféře argonu. Reakční směs se nechá
25 zchladnout na teplotu místnosti a potom se zkoncentruje, aby se odstranil toluen. Ke zbývajícimu roztoku se přidá 0,5N roztok kyseliny chlorovodíkové (30 ml) a směs se extrahuje ethylacetátem (3x 40 ml). Organické vrstvy se spojí a extrahují 1N roztokem hydroxidu sodného (3x 65 ml). Vodné vrstvy se spojí a okyselí 1N roztokem kyseliny chlorovodíkové na pH 3. Okyselený vodný roztok se extrahuje methylenchloridem (3x 250 ml). Organické vrstvy se spojí a zkoncentrují.
30 Získá se 0,24 g žluté pevné látky. Tato pevná látka se přečistí sloupcovou chromatografií na silikagelu s reversní fází C-18 (poměr silikagelu k surovému produktu je 100:1 a eluce se provádí 1%% roztokem vody v methanolu až 100% methanolem). Získá se 0,12 g (40 %) sloučeniny 32 ve formě špinavě bílé pevné látky, která má teplotu tání 145 až 148 °C; UV_{max} (CH_3OH) 249 nm ($\epsilon = 16\,500$), 237 nm ($\epsilon = 22\,500$);

- 35 ^1H NMR (300 MHz, CD_3OD) δ 8,00 (s, 1 H, 4-ArH), 7,88 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 4-ArH), 7,58 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 4-ArH), 7,42 (t, $J = 7$ Hz, 1 H, 4-ArH), 7,11-7,18 (m, 2 H, 7-ArH), 6,99 (dd, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 7-ArH), 6,47 (t, $J = 11$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CHCO}_2$), 5,86 (d, $J = 12$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CHCO}_2$), 5,56 (t, $J = 6$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CCH}_3$), 4,97 (m, 1 H, $\text{CHCH}=\text{CH}$, zastíněn CH_3OH), 2,65 (t, $J = 8$ Hz, 2 H, CH_2CH), 1,94 (s, 3 H, $\text{CH}=\text{CCH}_3$), 1,66 (s, 4 H, CH_2CH_2) a 1,23 (s, 12 H, 4 x CH_3);
40 ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3OD) δ 169,58 (C=O), 152,51, 145,36, 145,19, 144,33, 142,38, 138,29, 133,72, 133,60, 133,50, 130,02, 129,88, 129,73, 129,00, 127,24, 127,18, 124,96, 124,84, 124,80, 124,12, 120,74, 45,08, 36,36, 36,24, 36,05, 35,31, 35,15, 34,91, 32,30, 32,21, 16,31 a 14,09; IR (KBr) 3600-2400 (br, CO_2H), 2960, 2925, 2860, 1695 (C=O), 1640, 1455, 1420, 1280 a 1245 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 447 (MH^+). Anal. vypočt. pro $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{O}_4 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$: C, 76,42; H, 7,74.
45 Nalez. C, 76,52; H, 7,76.

Příklad 31

- 50 Syntéza ethyl-(2E)-3-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2-butenóátu 34

K roztoku 2-acetyl-5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethylnaftalenu (sloučenina 33, 4,60 g, 20,0 mmol) a methylen-diethylfosfonoacetátu (7,33 g, 34,9 mmol) v bezvodém toluenu (80 ml) se injekční stříkačkou přikape roztok methoxidu sodného (25% hmot. v methanolu, 5,5 ml,

- 24,0 mmol) při teplotě místnosti a pod atmosférou argonu. Reakční směs se 14 hodin míchá a potom se nalije do dělicí nálevky obsahující nasycený roztok chloridu amonného a diethylether. Vrstvy se promíchají a potom oddělí od sebe. Organická vrstva se promyje nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem hořečnatým, přefiltruje a zkoncentruje. Získá se 6,5 g světle žlutého oleje. Surový produkt se přečistí sloupcovou chromatografií (při poměru silikagelu k surovému produktu 20:1 a za použití 10% ethylacetátu v hexanech jako elučního činidla). Získá se 4,10 g (72 %) sloučeniny 34 ve formě čirého bezbarvého oleje.
- ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,40 (d, J = 2 Hz, 1 H, ArH), 7,30 (d, J = 7 Hz, 1 H, ArH), 7,25 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, ArH), 6,15 (br s, 1 H, C=CH), 3,75 (s, 3 H, CO₂CH₃), 2,58 (s, 3 H, CH₃C=C), 1,67 (s, 4 H, CH₂CH₂), 1,26 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 1,28 (s, 6 H, 2 x CH₃).

Příklad 32

- 15 Syntéza (2E)-3-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2-butenolu 35

Roztok esteru 34 (4,10 g, 14,3 mmol) v bezvodém diethyletheru (40 ml) se přidá kanylou v průběhu 10 minut k suspenzi lithiualuminiumhydridu (0,33 g, 8,6 mmol) v diethyletheru (100 ml) při 0 °C a pod atmosférou argonu. Po 2 hodinách se přidá další lithiualuminiumhydrid (0,13 g, 3,4 mmol) a směs se 5 hodin míchá. Reakční směs se rozloží postupným přidáním vody (0,46 ml), 15% vodného roztoku hydroxidu sodného (0,46 ml) a vody (1,38 ml). Výsledná suspenze se přefiltruje a filtrát se zkoncentruje za sníženého tlaku, přičemž se získá 3,8 g bezbarvého oleje. Surový produkt se přečistí sloupcovou chromatografií (při poměru silikagelu k surovému produktu 30:1 a za použití 10 až 15% ethylacetátu v hexanech jako elučního činidla). Získá se 3,51 g (95 %) sloučeniny 35 ve formě bezbarvého oleje.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,35 (d, J = 2 Hz, 1 H, ArH), 7,28 (d, J = 8 Hz, 1 H, ArH), 7,18 (dd, J = 2, 8 Hz, 1 H, ArH), 5,95 (t, J = 5 Hz, 1 H, C=CH), 4,35 (t, J = 5 Hz, 2 H, CH₂OH), 2,10 (s, 3 H, CH₃C=C), 1,65 (s, 4 H, CH₂CH₂), 1,30 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 1,28 (s, 6 H, 2 x CH₃).

30

Příklad 33

Syntéza (2E)-3-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2-butenylbromidu 36

- 35 Roztok bromidu fosforitého (0,31 g, 1,16 mmol) a pyridinu (0,057 g, 0,72 mmol) v petroletheru (18 ml) se ochladí pod argonovou atmosférou na -10 °C. Ke vzniklé směsi se přidá roztok sloučeniny 35 (0,94 g, 3,62 mmol) v bezvodém diethyletheru (18 ml). Reakční směs se v průběhu 2,5 hodiny nechá ohřát na teplotu místnosti. Potom se roztok zředí diethyletherem a 2x promyje vodou. Vodné vrstvy se spojí a reextrahují další dávkou diethyletheru. Organické vrstvy se spojí, promyjí nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem hořečnatým, přefiltrují a zkoncentrují. Získá se 1,00 g (86 %) sloučeniny 36 ve formě špinavě bílé pevné látky. Získaného bromidu se bez čištění použije na následující reakci.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,33 (d, 1 H, ArH), 7,28 (d, 1 H, ArH), 7,18 (dd, J = 12 Hz, 1 H, ArH), 6,05 (t, J = 9 Hz, 1 H, C=CH), 4,12 (d, J = 9 Hz, 2 H, CH₂Br), 2,13 (s, 3 H, CH=CCH₃), 1,68 (s, 4 H, CH₂CH₂), 1,26 (s, 6 H, 2 x CH₃) a 1,24 (s, 6 H, 2 x CH₃).

Příklad 34

- 50 Syntéza (Z)-2-(3-trifluormethylfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2-pentenylacetátu 37

Roztok (Z)-2-(3-trifluormethylfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2-pentenolu 5r (0,99 g, 2,4 mmol) v bezvodém pyridinu (25 ml) se při teplotě místnosti a pod argonovou atmosférou nechá reagovat s 4-dimethylaminopyridinem (0,01 g) a acetanhydridem

55

(0,32 g, 3,1 mmol). Reakční směs se 2 hodiny míchá a potom se rozdělí mezi diethylether (100 ml) a 1N roztok kyseliny chlorovodíkové (50 ml). Etherová vrstva se dále promyje nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem hořečnatým, přefiltruje a zkoncentruje. Získá se 1,09 g (100 %) produktu ve formě bezbarvého oleje. Tohoto acetátu se bez
 5 čištění použije při následující reakci.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,50 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,36–7,41 (m, 2 H, 2-ArH), 7,17 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 2-ArH), 7,11 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 5-ArH), 6,98 (d, $J = 2$ Hz, 1 H, 5-ArH), 6,82 (dd, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 5-ArH), 5,89 (t, $J = 7,5$ Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 4,73 (s, 2 H, CH_2OAc), 2,61 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, ArCH_2), 2,24 (q, $J = 7$ Hz, 2 H, ArCH_2CH_2), 1,99 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 1,64 (s, 4 H, CH_2CH_2), 1,24 (s, 6 H, 2 x CH_3) a 1,22 (s, 6 H, 2 x CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 170,66 ($\text{C}=\text{O}$), 144,70, 142,52, 138,81, 137,91, 134,89, 133,09, 131,95, 128,67, 126,48, 126,45, 125,73, 125,36, 125,31, 124,02, 68,68 (CH_2OAc), 35,33, 35,14, 35,09, 34,12, 31,87, 31,81, 30,67 a 20,89; IR (film) 2960, 2925, 2860, 1745 ($\text{C}=\text{O}$), 1325, 1225, 1165 a 1130 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 399 ($\text{M}^+ - \text{OAc}$).
 10
 15

Příklad 35

Syntéza methyl-(Z)-2-methoxykarbonyl-4-(3-trifluormethylfenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-
 20 5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-4-heptanoátu 38

Dimethylmalonát (1,44 g, 10,9 mmol) se přikape k suspenzi natriumhydridu (80% disperze v oleji, 0,31 g, 10,5 mmol) v bezvodém tetrahydrofuranu (20 ml) při teplotě místnosti pod atmosférou argonu. Reakční směs se 15 minut míchá a potom se k ní přidá roztok (Z)-2-(3-
 25 trifluormethylfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2-pentenylacetátu (37) (1,09 g, 2,38 mmol), trifenyfosfinu (0,062 g, 0,24 mmol) a tetrakis(trifenyfosfin)paladia(0) (0,137 g, 0,12 mmol) v tetrahydrofuranu (4 ml). Výsledná směs se 4 hodiny vaří pod zpětným chladičem. Vzniklý žlutý roztok se nechá zchladnout na teplotu místnosti a potom se rozdělí mezi diethylether a nasycený roztok chloridu amonného. Organická fáze se promyje nasyceným
 30 roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem hořečnatým, přefiltruje a zkoncentruje. Získá se 1,68 g surového produktu. Surový produkt se přečistí sloupcovou chromatografií (poměr silikagelu k surovému produktu je 30:1, eluce se provádí 2% až 4% ethylacetátem v hexanech, 25ml frakce). Frakce 8 až 21 ($R_f = 0,25$, 10% ethylacetát v hexanech) se spojí a zkoncentrují. Získá se 0,65 g bezbarvého oleje. NMR ukazuje, že je přítomno 10 % jiných izomerů. Frakce 22
 35 až 30 ($R_f = 0,25$, 10% ethylacetát v hexanech) se spojí a zkoncentrují. Získá se 0,41 g bezbarvého oleje. Podle NMR obsahuje tento produkt více než 98 % jednoho izomeru, methyl-(Z)-2-methoxykarbonyl-4-(3-trifluormethylfenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-4-heptenoátu 38. Celkový výtěžek této reakce je 84 %.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,33–7,51 (m, 3 H, 4-ArH), 7,10–7,23 (m, 2 H, 1 x 4-ArH a 1 x 7-ArH), 6,95 (d, $J = 2$ Hz, 1 H, 7-ArH), 6,79 (dd, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 7-ArH), 5,65 (t, $J = 7$ Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 3,64 (s, 6 H, 2 x CO_2CH_3), 3,31 (t, $J = 8$ Hz, 1 H, $\text{HC}(\text{CO}_2\text{Me})_2$), 2,92 (d, $J = 8$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$), 2,53 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, ArCH_2), 2,13 (q, $J = 7$ Hz, 2 H, ArCH_2CH_2), 1,63 (s, 4 H, CH_2CH_2), 1,23 (s, 6 H, 2 x CH_3) a 1,21 (s, 6 H, 2 x CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 169,17 ($\text{C}=\text{O}$), 144,69, 142,41, 140,17, 138,07, 136,01, 132,02, 131,17, 128,76, 126,41, 126,32, 125,60, 125,25, 123,86, 52,45 (CO_2CH_3), 50,60 ($\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})_2$), 38,16, 35,65, 35,15, 35,09, 34,12, 33,92, 31,87, 31,80 a 30,80; IR (film) 2960, 2925, 2860, 1755 ($\text{C}=\text{O}$), 1740 ($\text{C}=\text{O}$), 1435, 1325, 1310, 1275, 1235, 1160, 1130 a 1070 cm^{-1} ; MS (DCI) m/e 531 (MH^+), 499 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{O}$).
 40
 45

50

Příklad 36

Syntéza methyl-(Z)-2-karboxy-4-(3-trifluormethylfenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-4-heptenové kyseliny 39

55

Roztok methyl-(Z)-2-methoxykarbonyl-4-(3-trifluormethylfenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-4-heptenoátu 38 (0,15 g, 0,28 mmol) ve směsi methanolu, tetrahydrofuranu a 2N roztoku hydroxidu sodného (1:1:1, 4,5 ml) se 4 hodiny refluxuje. Reakční směs se nechá zchladnout na teplotu místnosti a potom se k ní přidá 10% roztok kyseliny chlorovodíkové (10 ml). Tento vodný roztok se extrahuje diethyletherem (2x 50 ml) a organické vrstvy se promyjí nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem hořečnatým, přefiltrují a zkoncentrují. Získá se 0,13 g (92 %) bílé pěny.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,48 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 4-ArH), 7,37 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 4-ArH), 7,32 (br s, 1 H, 4-ArH), 7,09–7,20 (m, 2 H, 1 x 4-ArH a 1 x 7-ArH), 6,94 (d, $J = 2$ Hz, 1 H, 7-ArH), 6,77 (dd, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 7-ArH), 5,68 (t, $J = 7,5$ Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 3,36 (t, $J = 8$ Hz, 1 H, $\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$), 2,94 (d, $J = 8$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$), 2,53 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, ArCH_2), 2,14 (q, $J = 7$ Hz, 2 H, ArCH_2CH_2), 1,63 (s, 4 H, CH_2CH_2), 1,22 (s, 6 H, 2 x CH_3) a 1,20 (s, 6 H, 2 x CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 173,50 ($\text{C}=\text{O}$), 144,72, 142,46, 139,80, 138,06, 135,35, 132,10, 131,72, 128,83, 126,37, 125,73, 125,22, 124,06, 50,14 ($\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})_2$), 37,97, 35,49, 35,15, 35,09, 34,10, 33,92, 31,86, 31,80 a 30,86; IR (KBr) 2400–3600 (br), 1720 ($\text{C}=\text{O}$), 1460, 1440, 1410, 1325, 1310, 1165, 1130 a 1070 cm^{-1} ; MS (FAB) m/e 525 ($\text{M}^+ + \text{Na}$), Anal. vypočt. pro $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{F}_3 \cdot 0,25 \text{H}_2\text{O}$: C, 68,69; H, 6,66. Nalez. C, 68,73; H, 6,68.

20 Příklad 37

Syntéza (Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-4-heptenové kyseliny 40

Roztok methyl-(Z)-2-karboxy-4-(3-trifluormethylfenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-4-heptenové kyseliny 39 (0,108 g, 0,21 mmol) v bezvodém acetonitrilu (2 ml) se smíchá s oxidem měďným (0,003 g, 0,02 mmol). Směs se 7 hodin vaří pod zpětným chladičem, potom se přidá další oxid měďný (0,003 g, 0,02 mmol) a v zahřívání se pokračuje 14 hodin. Reakční směs se nechá zchladnout na teplotu místnosti a potom se zkoncentruje za sníženého tlaku. Ke zbytku se přidá voda (5 ml) a 10% vodný roztok kyseliny chlorovodíkové (5 ml). Vodná vrstva se extrahuje diethyletherem (2x 50 ml) a organické vrstvy se promyjí nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší bezvodým síranem hořečnatým, přefiltrují a zkoncentrují. Získá se 0,10 g surového produktu. Surový produkt se přečistí sloupcovou chromatografií (poměr silikagelu k surovému produktu je 60:1, eluce se provádí 30% ethylacetátem v hexanech). Získá se 0,057 g (58 %) produktu ve formě bezbarvého oleje.

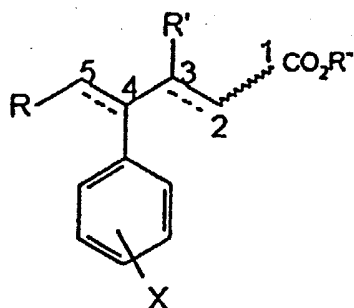
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,47 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 4-ArH), 7,37 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 4-ArH), 7,32 (br s, 1 H, 4-ArH), 7,16 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 4-ArH), 7,08 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, 7-ArH), 6,97 (d, $J = 2$ Hz, 1 H, 7-ArH), 6,80 (dd, $J = 2, 8$ Hz, 1 H, 7-ArH), 5,61 (t, $J = 7,5$ Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 2,64 (t, $J = 7,5$ Hz, 2 H, CH_2CO_2), 2,56 (t, $J = 7,5$ Hz, 2 H, ArCH_2), 2,33 (t, $J = 7,5$ Hz, 2 H, $\text{C}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$), 2,15 (q, $J = 7,5$ Hz, 2 H, ArCH_2CH_2), 1,65 (s, 4 H, CH_2CH_2), 1,24 (s, 6 H, 2 x CH_3) a 1,22 (s, 6 H, 2 x CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 178,61 ($\text{C}=\text{O}$), 144,63, 142,39, 140,94, 138,24, 138,13, 131,86, 129,01, 128,68, 126,54, 126,40, 125,85, 125,73, 125,05, 123,63, 35,73, 35,17, 35,11, 34,12, 33,93, 33,85, 32,80, 31,88, 31,82 a 30,85; IR (film) 3600–2400 (br), 2960, 2925, 2860, 1710 ($\text{C}=\text{O}$), 1495, 1455, 1440, 1410, 1325, 1310, 1275, 1165, 1130 a 1070 cm^{-1} ; MS (FAB) m/e 481 (MH^+). Anal. vypočt. pro $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{F}_3 \cdot 0,25 \text{H}_2\text{O}$: C, 72,62; H, 7,29. Nalez. C, 72,51; H, 7,16.

Odborník v tomto oboru může vynález na základě svých zkušeností různými způsoby obměňovat, aniž by to představovalo únik z rozsahu tohoto vynálezu.

PATENTOVÉ NÁROKY

5

1. Alicyklické sloučeniny obecného vzorce I



(I),

10 kde vazba mezi atomy uhlíku C_2 a C_3 a/nebo mezi atomy uhlíku C_4 a C_5 je nenasycená; a

X představuje karboxyskupinu, atom vodíku, atom fluoru, chloru, bromu nebo jodu, skupinu vzorce $COOR''$, $CONH_2$, COR''' , CHO , CH_2OH , CH_2OR''' , hydroxyskupinu, skupinu vzorce OR''' , trifluormethylskupinu, alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, halogenalkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, nitroskupinu, nebo skupinu vzorce $P(O)(OH)_2$, SO_2H nebo SO_3H ;

R představuje alkylskupinu s 6 až 30 atomy uhlíku, arylskupinu s 6 až 30 atomy uhlíku, arylalkylskupinu se 7 až 30 atomy uhlíku, alkenylskupinu se 6 až 30 atomy uhlíku nebo arylalkenylskupinu s 8 až 30 atomy uhlíku, přičemž každá z těchto skupin je popřípadě substituována 1 až 6 substituenty nezávisle zvolenými ze souboru sestávajícího z hydroxyskupiny, alkoxykupiny s 1 až 12 atomy uhlíku, alkenyloxykupiny s 2 až 12 atomy uhlíku, cykloalkylskupiny se 3 až 12 atomy uhlíku, halogenfenylalkoxykupiny s 1 až 12 atomy uhlíku, halogenfenylalkoxykupiny s 1 až 12 atomy uhlíku v alkoxylové části, hydroxyalkylskupiny s 1 až 12 atomy uhlíku a adamantylskupiny;

R' představuje atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku;

R'' představuje atom vodíku, alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo skupinu vzorce $C(R^3)_2OC(O)R^4$, $CH_2CH_2NR^5R^6$, $CH_2CH_2CH_2NR^5R^6$, $CH_2C(O)N(R^6)_2$ nebo jinou skupinu poskytující fyziologicky hydrolyzovatelný ester;

R''' představuje alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku;

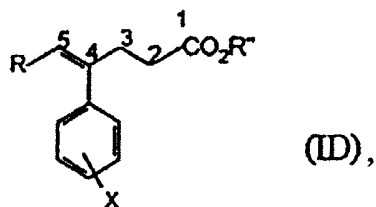
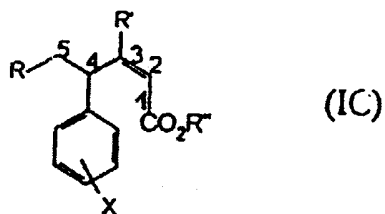
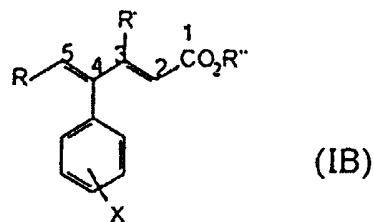
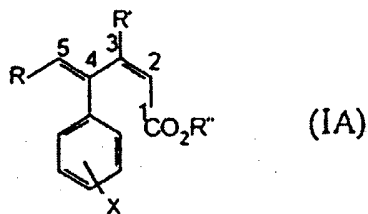
R³ představuje atom vodíku, methylskupinu, ethylskupinu nebo n-propylskupinu, přičemž jednotlivé skupiny R³ jsou stejné nebo rozdílné;

R⁴ představuje arylskupinu se 6 až 12 atomy uhlíku, lineární, rozvětvenou nebo cyklickou alkylskupinu s až 7 atomy uhlíku nebo lineární, rozvětvenou nebo cyklickou alkoxykupinu s až 7 atomy uhlíku;

R⁵ představuje zbytek R⁶, nebo pokud je spojen se zbytkem R⁶, oba dohromady představují cykloalkylskupinu se 3 až 6 atomy uhlíku nebo skupinu vzorce $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$; a

45 R⁶ představuje alkylskupinu s 1 až 3 atomy uhlíku.

2. Alicyklické sloučeniny podle nároku 1 se strukturou odpovídající některému ze vzorců IA, IB, IC nebo ID



5

kde obecné symboly mají význam uvedený v nároku 1.

3. Alicyklické sloučeniny podle nároku 2 se strukturou odpovídající vzorci IA.

10 4. Alicyklická sloučenina podle nároku 3 zvolený ze souboru zahrnujícího

(2Z),(4Z)-4-(3-karboxyfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-pentadienovou kyselinu,

15 (2Z),(4Z)-4-(3-karboxyfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-anthryl)-2,4-pentadienovou kyselinu,

(2Z),(4Z)-4-(3-karboxyfenyl)-5-(4-decyloxyfenyl)-2,4-pentadienovou kyselinu,

20 (2Z),(4Z)-4-(3-karboxyfenyl)-5-(3,4-bisdecyloxyfenyl)-2,4-pentadienovou kyselinu,

(2Z),(4Z)-4-(3-karboxyfenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-heptadienovou kyselinu,

- (2Z),(4Z),(6E)-4-(3-karboxyfenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4,6-oktatrienovou kyselinu,
- 5 (2Z),(4Z)-4-(3-karboxyfenyl)-7-[4-(1-adamantyl)-3-methoxyfenyl]-2,4-heptadienovou kyselinu,
- (2Z),(4Z)-4-(3-karboxyfenyl)-7-[3-(1-adamantyl)-4-methoxyfenyl]-2,4-heptadienovou kyselinu,
- 10 (2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-5-(4-decyloxyfenyl)-2,4-pentadienovou kyselinu,
- (2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-5-(3-decyloxyfenyl)-2,4-pentadienovou kyselinu,
- 15 (2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-5-(2-decyloxyfenyl)-2,4-pentadienovou kyselinu,
- (2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-5-[4-(2E),(6E)-3,7-dimethylokta-2,6-dienoxy]fenyl-2,4-pentadienovou kyselinu,
- 20 (2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-5-[3,4-bisdecyloxyfenyl]-2,4-pentadienovou kyselinu,
- (2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-5-(3,4-bisdecyloxyfenyl)-2,4-pentadienovou kyselinu,
- (2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-anthryl)-2,4-pentadienovou kyselinu,
- 25 (2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-heptadienovou kyselinu,
- (2Z),(4Z)-4-(4-fluorfenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-heptadienovou kyselinu,
- 30 (2Z),(4Z)-4-(3-fluorfenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-heptadienovou kyselinu,
- (2Z),(4Z)-4-fenyl-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-heptadienovou kyselinu,
- 35 (2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-7-[3-(1-adamantyl)-4-methoxyfenyl]-2,4-heptadienovou kyselinu,
- 40 (2Z),(4Z)-4-fenyl-7-[3-(1-adamantyl)-4-methoxyfenyl]-2,4-heptadienovou kyselinu,
- (2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-7-[4-(1-adamantyl)-3-methoxyfenyl]-2,4-heptadienovou kyselinu,
- 45 (2Z),(4Z)-4-fenyl-7-[4-(1-adamantyl)-3-methoxyfenyl]-2,4-heptadienovou kyselinu,
- (2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-7-[2-(1-adamantyl)-4-methoxyfenyl]-2,4-heptadienovou kyselinu,
- 50 (2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-5-[4-(1-adamantyl)-3-methoxyfenyl]-2,4-pentadienovou kyselinu,

(2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-7-[4-(1-adamantyl)-3-hydroxyfenyl]-2,4-heptadienovou kyselinu,

5 (2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-7-[4-(1-adamantyl)-3-pentyloxyfenyl]-2,4-heptadienovou kyselinu,

(2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-7-[4-(1-adamantyl)-3-(4-methoxybenzyloxy)fenyl]-2,4-heptadienovou kyselinu,

10 (2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-7-[4-(1-adamantyl)-3-(benzyloxy)fenyl]-2,4-heptadienovou kyselinu,

(2Z),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-7-[4-(1-adamantyl)-3-(karboxymethoxy)fenyl]-2,4-heptadienovou kyselinu

15 a

(2Z),(4Z)-3-methyl-4-(3-karboxyfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-anthryl)-2,4-pentadienovou kyselinu.

20 5. Alicyklické sloučeniny podle nároku 2 se strukturou odpovídající vzorci IB.

6. Alicyklická sloučenina podle nároku 5 zvolená ze souboru zahrnujícího

25 (2E),(4Z)-4-(3-karboxyfenyl)-5-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-anthryl)-2,4-pentadienovou kyselinu,

(2E),(4Z)-4-(3-karboxyfenyl)-5-(3,4-bis-pentyloxyfenyl)-2,4-pentadienovou kyselinu,

30 (2E),(4Z)-4-(3-karboxyfenyl)-5-(3,4-bis-decyloxyfenyl)-2,4-pentadienovou kyselinu

(2E),(4Z)-4-(3-karboxyfenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-heptadienovou kyselinu,

35 (2E),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-heptadienovou kyselinu,

(2E),(4Z)-4-(4-fluorfenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-heptadienovou kyselinu,

40 (2E),(4Z)-4-(3-fluorfenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-heptadienovou kyselinu,

(2E),(4Z)-4-fenyl-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,4-heptadienovou kyselinu,

45

(2E),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-7-[3-(1-adamantyl)-4-methoxyfenyl]-2,4-heptadienovou kyselinu a

50 (2E),(4Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-7-[4-(1-adamantyl)-3-methoxyfenyl]-2,4-heptadienovou kyselinu.

7. Alicyklické sloučeniny podle nároku 2 se strukturou odpovídající vzorci IC.

8. Alicyklická sloučenina podle nároku 7 zvolená ze souboru zahrnujícího

55

(2E),(6E)-4-(3-karboxyfenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-2,6-okta-
dienovou kyselinu

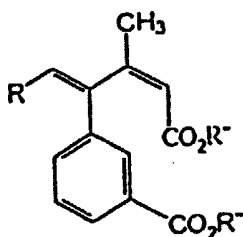
a

- 5 (2E)-4-(3-karboxyfenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-hepta-2-enovou kyselinu.

9. Sloučeniny podle nároku 2 se strukturou odpovídající vzorci ID.

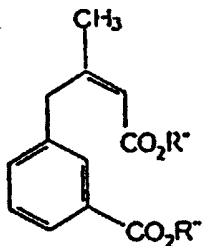
- 10 (Z)-4-(3-trifluormethylfenyl)-7-(5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naftyl)-4-heptanová kyselina.

11. Způsob výroby alicyklických sloučenin, jejichž struktura odpovídá vzorci IA'



(IA'),

kde R a R'' mají význam uvedený v nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se sloučenina obecného vzorce



kde R'' má výše uvedený význam nechá reagovat s aldehydem obecného vzorce RCHO, kde R má výše uvedený význam.

12. Farmaceutický přípravek, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje protizánětlivé účinné množství alespoň jedné sloučeniny podle nároku 1 a vhodné množství alespoň jednoho farmaceuticky vhodného nosiče.

13. Farmaceutický přípravek podle nároku 12, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje sloučeninu podle nároku 1 v množství od 0,005 do 10,0 % hmotnostního.

14. Farmaceutický přípravek podle nároku 13, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že má podobu topické dávkovací formy.

15. Farmaceutický přípravek podle nároku 13, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že má podobu orální dávkovací formy.

Konec dokumentu