



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

Int. Cl.³ C07C 69/587
/A01N 37/06

Zgłoszono: 14.06.80 (P. 224993)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 24.04.81

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1983



Twórca wynalazku: Czesław Wawrzeńczyk

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

**Sposób wytwarzania estru izopropylowego
kwasu 3,7,11-trimetylo-2,4,8-dodekatrienowego**

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania estru izopropylowego kwasu 3,7,11-trimetylo-2,4,8-dodekatrienowego, o ogólnym wzorze 1 przedstawionym na rysunku. Ester ten jest nowym związkiem chemicznym, wykazującym aktywność juvenilną, powodującą inhibicję metamorfozy i znajduje zastosowanie do kontroli populacji szkodliwych gatunków owadów.

Sposób według wynalazku polega na utlenianiu (4E)-3,7-dimetylo-4-okten-1-olu do (4E)-3,7-dimetylo-4-okten-1-alu, który poddaje się reakcji z 3-karboizopropoksy-2-metylo-2-propenylofosfonianem dwuetylowym. Korzystne jest utlenianie surowca wyjściowego za pomocą chlorochromianu pirydyny. W wyniku powyższego otrzymuje się ester izopropylowy kwasu 3,7,11-trimetylo-2,4,8-dodekatrienowego w postaci mieszaniny dwóch izomerów o wzorach 2 i 3 przedstawionych na rysunku. Zarówno czyste izomery, jak i ich mieszanina wykazują aktywność juvenilną, której istnienie potwierdziły testy biologiczne, przeprowadzone metodą topikalnej aplikacji na szkodniku bawełny *Dysdercus cingulatus* i szkodniku magazynowym *Tenebrio molitor*.

Wyniki testów przedstawia tabela 1.

Tabela 1

Postać estru izopropylowego kwasu 3,7,11-trimetylo-2,4,8- -dodekatrienowego	Aktywność juvenilna µg/osobnik	
	<i>Dysdercus cingulatus</i> , larwy V stadium	<i>Tenebrio molitor</i> , poczwarki
mieszanina izomerów	0,32	0,16
izomer 2E, 4E, 8E	0,006	0,08
izomer 2Z, 4E, 8E	0,8	0,8

Sposób według wynalazku jest objaśniony w przykładzie wytwarzania estru izopropylowego kwasu 3,7,11-trimetylo-2,4,8-dodekatrienowego.

Przykład. Do zawiesiny 0,9 g (0,05 mola) chlorochromianu pirydyny i 0,8 g (0,01 mola) bezwodnego octanu sodu w 50 ml bezwodnego chlorku metylenu dodaje się jednorazowo 5,2 g (0,033 mola) (4E)-3,7-dimetylo-4-okten-1-olu i miesza całość przez godzinę. Następnie odpędza się chlorek metylenu, a z pozosta-

łości luguje się produkt reakcji za pomocą eteru naftowego. Roztwory eterowe sączy się przez Florisil, a pozostałość po odpędzeniu rozpuszczalnika destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Główną frakcję, zawierającą czysty (4E)-3,7-dimetylo-4-okten-1-al, odbiera się w temperaturze wrzenia 332 K–333 K, przy ciśnieniu 1,33 hPa, otrzymując 3,1 g (0,002 mola) czystego aldehydu, co stanowi 60% wydajności. Aldehyd ten dodaje się do sodowej pochodnej otrzymanej z 7,2 g (0,025 mola) mieszaniny, zawierającej izomery 2E i 2Z w równych ilościach, 3-karboizopropoksy-2-metylo-2-propen-1-ylo-fosfonianu dwuetylowego i 0,6 g (0,025 mola) wodoru sodu w 50 ml bezwodnego czterohydrofuranu. Mieszaninę reakcyjną miesza się przez 4 godziny w temperaturze pokojowej, po czym rozcieńcza wodą i ekstrahuje porodukt eterem naftowym. Roztwory eterowe przemywa się wodą, a następnie suszy bezwodnym siarczanem magnezu. Pozostałość po odpędzeniu rozpuszczalnika zawiera 50% wagowych izomeru 2E, 4E, 8E estru izopropylowego kwasu 3,7,11-trimetylo-2,4,8-dodekatrienowego i 50% wagowych izomeru 2Z, 4E, 8E estru izopropylowego kwasu 3,7,11-trimetylo-2,4,8-dodekatrienowego, co stwierdzono za pomocą chromatografii gazowo-cieczowej.

Otrzymaną mieszaninę izomerów poddaje się preparatywnej chromatografii kolumnowej, używając jako wypełnienia silikażelu i eluentu mieszaniny eterów naftowego i etylowego, w stosunku objętościowym 485:15. W wyniku rozdzielania chromatograficznego otrzymuje się 21 g izomeru 2Z, 4E, 8E i 2,0 g izomeru 2E, 4E, 8E estru izopropylowego kwasu 3,7,11-trimetylo-2,4,8-dodekatrienowego oraz 0,5 g frakcji stanowiącej mieszaninę powyższych izomerów. Łączna wydajność reakcji i rozdzielania chromatograficznego w przeliczeniu na aldehyd wynosi 82%. Stałe fizykochemiczne i spektralne czystych izomerów estru izopropylowego kwasu 3,7,11-trimetylo-2,4,8-dodekatrienowego ilustruje tabela 2.

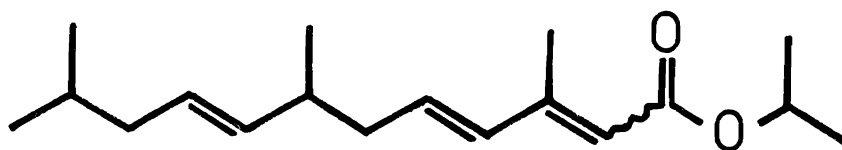
Tabela 2

Izomer	Temperatura wrzenia [K/mm Hg]	PMR (δ , ppm)	IR [cm^{-1}]
2Z, 4E, 8E	390–391	1,12[d, J=7Hz, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$]	
		1,25[d, J=7Hz, 3H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$]	3040(w)
		1,47[d, J=7Hz, 6H, $-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]	1720(s)
		2,15[s, 3H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$]	1640(s)
		5,15[sep, J=7Hz, 1H, $-\text{O}-\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$]	1605(s)
		5,52 (m, 2H, $-\text{CH}=\text{CH}-$)	970(s)
		5,68[m, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$]	850(m)
		6,2[m, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$]	
		7,73[d, J=16Hz, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$]	
2E, 4E, 8E	396–397	1,15[d, J=7Hz, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$]	3040(w)
		1,22[d, J=7Hz, 3H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$]	1710(s)
		1,5[d, J=7Hz, 6H, $-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]	1640(m)
		2,47[s, 3H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$]	1615(s)
		5,15[sep, J=7Hz, 1H, $-\text{O}-\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$]	970(s)
		5,47[m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$]	870(w)
		5,75[s, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$]	
		6,27[m, 2H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$]	

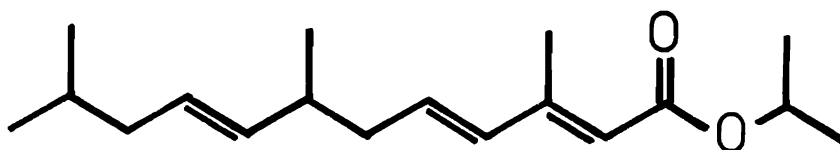
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania estru izopropylowego kwasu 3,7,11-trimetylo-2,4,8-dodekatrienowego o ogólnym wzorze 1 przedstawionym na rysunku, **znamienny tym**, że (4E)-3,7-dimetylo-4-okten-1-ol utlenia się do aldehydu, po czym aldehyd poddaje się reakcji z 3-karboizopropoksy-2-metylo-2-propenylo-fosfonianem dwuetylowym.

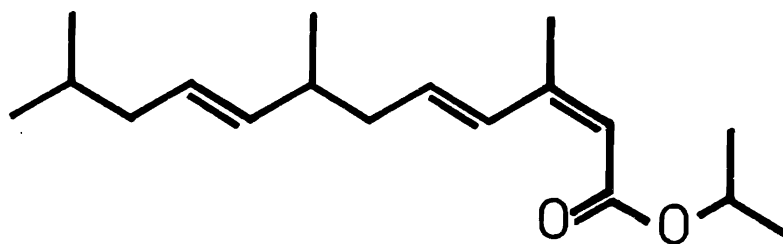
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces utleniania prowadzi się przy użyciu chlorochromianu pirydyny.



Wzór 1.



Wzór 2.



Wzór 3.