



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

213 120

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 07 10 80
(21) PV 6754-80

(51) Int. Cl.³ C 0 7. C 41/10

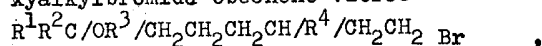
41/01 01

(40) Zveřejněno 31 08 81
(45) Vydáno 01 01 84

(75)
Autor vynálezu KAHOVCOVÁ JITKA ing.CSc.,ROMAŇUK MIROSLAV ing.CSc.,PRAHA

(54) Způsob přípravy alkoxyalkylbromidů

Vynález se týká způsobu přípravy alkoxyalkylbromidů obecného vzorce



kde symboly $R^1R^2R^4$ značí methyl- nebo atylskupinu, symbol R^3 je alkyl s rovným nebo rozvětveným řetězcem s celkovým počtem maximálně 6 atomů uhlíku.

Látky se připravují reakcí příslušného nenasyceného alkoholu s 2,3-dihydro-4H-pyranem nebo ethylvinyléterem za přítomnosti katalyzátoru, následuje reakce s R^3OH za přítomnosti Hg^{++} sole, in situ de-merkurace pomocí $NaBH_4$ a poté reakce s bromem za přítomnosti trifenyfosfitu.

Lze je použít mimo jiné i jako reaktantů při synthese alkoxyderivátů alifaticko-aromatických etherů s účinkem hmyzího juvenilního hormonu.

Vynález se týká způsobu přípravy alkoxyalkylbromidů, jichž lze použít mimo jiné i jako reaktantů při syntéze alkylderivatů alifaticko-aromatických éterů s účinkem juvenilního hormonu.

Do současné doby bylo syntetizováno již mnoho terpenoidních látek, jež svým fyziologickým účinkem představují slibnou novou generaci moderních pesticidů. Jednu z jejích početných skupin tvoří alkoxyderiváty terpenoidních éterů. Způsob přípravy jedné z výchozích látek -alkoxyalkylbromidu- je popsán v přihlášce vynálezu.

Podstatou přípravy alkoxyalkylbromidů obecného vzorce I :

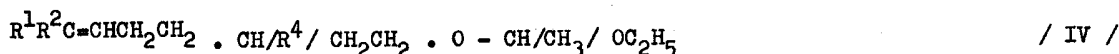
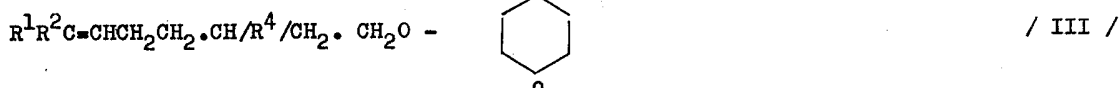


ve kterém

symboly R^1 , R^2 , R^4 značí methyl- nebo ethylskupinu symbol R^3 představuje alkyl s rovným nebo rozvětveným řetězcem s celkovým počtem maximálně 6 atomů uhlíku je reakce nenasyceného alkoholu obecného vzorce II :



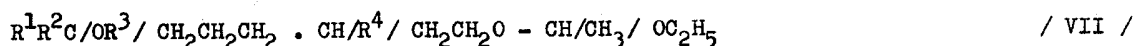
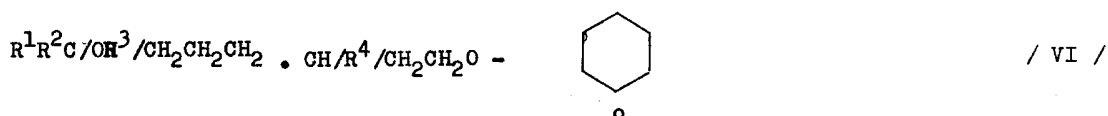
kde symboly R^1 , R^2 , R^4 mají význam uvedený výše s 2,3-dihydro-4H-pyranem nebo ethylvinyléterem při teplotě 15-20 °C za přítomnosti katalyzátoru, s výhodou kyseliny paratoluensulfonové za vzniku sloučenin obecného vzorce III nebo IV :



kde symboly R^1 , R^2 , R^4 mají význam výše uvedený, které se nechají reagovat při teplotě 15-20 °C v přítomnosti rtuťnaté sole, s výhodou octanu rtuťnatého se sloučeninami obecného vzorce V :



kde symbol R^3 má shora uvedený význam za vzniku reakčního meziproduktu reagujícího in situ s $NaBH_4$ na produkt reakce obecného vzorce VI nebo VII :



kde symboly R^1 až R^4 mají význam uvedený výše, jenž pak reakcí s bromem za přítomnosti ekvivalentního množství trifenylfosfitu zprvu při 0 °C, později při teplotě 15-20 °C poskytuje konečný produkt obecného vzorce I.

V dalším je vynález blíže objasněn na příkladech provedení, aniž se na tyto výlučně omezuje.

Příklad 1

Ke směsi 9,4 g /0,06 mol/ 3,7-dimethyl-6-oktenolu a 5g /0,06 mol/ 2,3-dihydro-4H-pyranu bylo přidáno katalytické množství kyseliny para-toluensulfonové a vše bylo pak mícháno při teplotě 15-20 °C po dobu 30 minut. Po zředění reakční směsi vodným 10 %-ním roztokem $NaHCO_3$, extrahování směsi diethyléterem, vysušení a odpaření éterické vrstvy byl zbytek chromatogra-

213 120

ficky čištěn na sloupci silikagelu /60-120 μ m, 8 hmotn.% vody / eluší petroléterem obsahujícím až 20 obj. % diethyléteru. Chromatograficky homogenní frakce poskytly po spojení a odpaření eluentu 12g /83 %/ 3,7-dimethyl-1-/2-tetrahydropyranyloxy/-6-oktenu/ b.v.94-5 °C/13Pa/. Elementární analýza pro $C_{15}H_{28}O_2$ /240,37/: vypočteno 74,94 % C, 11,74 % H; nalezeno 75,23 % C, 11,56 % H. MS spektrum /70eV/: 240 / $C_{15}H_{28}O_2$ /, 154 / $C_{10}H_{18}O$ /, 138 / $C_{10}H_{18}$ /, 123 / C_9H_{15} /, 85 / C_5H_9O /, 69 / C_5H_9 /, 41 / C_3H_5 /.

Směs 2,4g /0,01 mol / 3,7-dimethyl-1-/2-tetrahydropyranyloxy/-6-oktenu a 3,1g/0,01 mol/ octanu rtuťnatého v 50 ml n-propanolu byla 90 minut míchána při teplotě 15-20 °C. Po vychlazení reakční směsi ledem a po přidání 10 ml 3M NaOH a roztoku 0,2g /0,005 mol/ $NaBH_4$ v 8 ml 3M NaOH byla směs ještě dále míchána 3 hodiny. Pak byla zředěna vodou a extrahována petroléterem. Extrakt byl promyt vodou, vysušen nad bezvodým $MgSO_4$ a za sníženého tlaku odpařen. Zbytek byl dělen na sloupci silikagelu s 8 hmotn.% vody/ eluční činidlo: petroléter obsahující až 20 obj. % diethyléteru/. Sloupcové chromatografie poskytla 1g/33%/ 3,7-dimethyl-7-propoxy-1-/2-tetrahydropyranyloxy/ oktanu /b.v.150-1 °C/40Pa/. Elementární analýza pro $C_{18}H_{36}O_3$ /300,47/: vypočteno 71,94 % C, 12,07 % H; nalezeno 71,81 % C, 12,35 % H. IČ spektrum /5 %, $OC1_4$ /: 1465, 1455, 1202, 870 cm^{-1} / O-THP/.

K dobře míchané směsi 480 mg/1,6 mmol/3,7-dimethyl-7-propoxy-1-/2-tetrahydropyranyloxy/ oktanu a 500 mg /1,6 mmol/ trifenylofosfitu vychlazené na 0 °C a chráněné proti vzdušné vlhkosti bylo přikapáno 260 mg /1,6 mmol/ bromu. Pak byla reakční směs míchána ještě 1/4 hodiny při 0 °C a 1 hodinu při teplotě 15-20 °C, zředěna vodou a extrahována diethyléterem. Éterická vrstva byla promyta 10%-ním vodným roztokem pyrosiřičitanu sodného a vodou, vysušena nad bezvodým $MgSO_4$ a zbavena rozpouštědla. Chromatografií odparku na sloupci silikagelu /8hmotn.% vody, eluent: petroléter/bylo pak získáno 200 mg /45%/ 1-brom-3,7-dimethyl-7-propoxyoktanu /b.v. 125-7 °C /1,6 kPa/. Čistota produktu byla stanovena pomocí plynové chromatografie /98%; OV-1F, 130 °C/. Elementární analýza pro $C_{13}H_{27}BrO$ /279,26/: vypočteno 55,90% C, 9,74% H, 28,61% Br; nalezeno 55,83% C, 9,51% H, 28,96% Br. MS spektrum /70eV/: 278/80 / $C_{13}H_{27}BrO$ /, 203/5 / $C_9H_{16}Br$ /, 101 / $C_6H_{13}O$ /.

Příklad 2

Způsobem analogickým postupu popsanému v příkladě 1 byl připraven z 3,7-dimethyl-6-oktenolu a ethylvinyléteru jako výchozích sloučenin 3,7-dimethyl-1-/1-ethoxy/ethoxy-6-okten /b.v.166-8 °C/1,6 kPa; elementární analýza pro $C_{14}H_{28}O_2$ /228,36/: vypočteno 73,62% C, 12,35% H; nalezeno 73,56% C, 12,65% H, 7-ethoxy-3,7-dimethyl-1-/1-ethoxy/ethoxy-oktan/ b.v.120-2 °C/52 Pa; elementární analýza pro $C_{16}H_{34}O_3$ /274,43/: vypočteno 70,02% C, 12,48% H; nalezeno 70,22% C a 1-brom-7-ethoxy-3,7-dimethyloktan /b.v.120-1 °C /1,6 kPa/: elementární analýza pro $C_{12}H_{25}BrO$ /265,24/: vypočteno 54,33% C, 9,50% H, 30,13% Br; nalezeno 54,51% C, 9,67% H, 30,13% Br/. Posledně jmenovaná sloučenina byla dle plynové chromatografie /OV-17-1F/, 130 °C/ identická se sloučeninou jež byla připravena ethoxylací 3,7-dimethyl-1-/2-tetrahydropyranyloxy/-6-oktenu a následnou reakcí s bromem za přítomnosti trifenylofosfitu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy alkoxyalkylbromidů obecného vzorce I :



ve kterém symboly R^1 , R^2 , R^4 značí methyl-nebo ethylskupinu

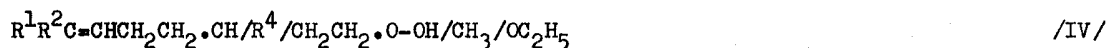
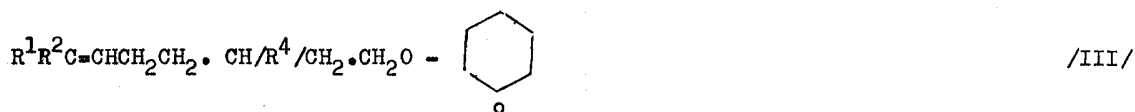
symbol R^3 představuje alkyl s rovným nebo rozvětveným řetězcem s celkovým počtem maximálně 6 atomů uhlíku

vyznačený tím, že se nechá reagovat nenasycený alkohol obecného vzorce II :



kde symboly R^1 , R^2 , R^4 mají význam uvedený výše
s 2,3-dihydro-4H-pyranem nebo ethylvinyléterem při teplotě 15-20 °C za přítomnosti katalyzátoru, s výhodou kyseliny paratoluensulfonové za vzniku sloučenin obecného vzorce III nebo IV :

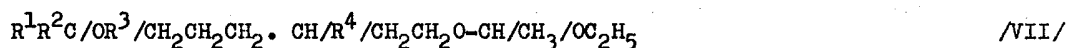
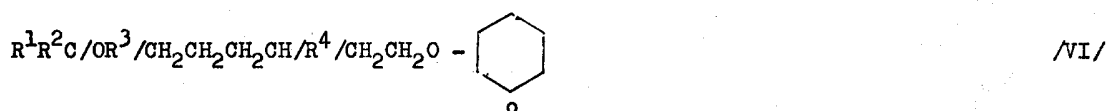
213 120



kde symboly R^1 , R^2 , R^4 mají význam výše uvedený,
které se nechají reagovat při teplotě 15-20 °C v přítomnosti rtuťnaté sole, s výhodou octanu rtuťnatého se sloučeninami obecného vzorce V:



kde symbol R^3 má shora uvedený význam
za vzniku reakčního meziprojektu reagujícího in situ s $NaBH_4$ na produkt reakce obecného vzorce VI nebo VII:



kde symboly R^1 až R^4 mají význam uvedený výše,
jenž pak reakcí s bromem za přítomnosti ekvivalentního množství trifenylofosfitu zprvu při 0 °C, později při teplotě 15-20 °C poskytuje konečný produkt obecného vzorce I.