



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

Int. Cl.³ **C07C 43/215**
C07D 317/62

Zgłoszono: 15.03.80 (P. 222720)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 13.02.81

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1983



Twórcy wynalazku: Czesław Wawrzeńczyk, Zygmunt Przepiórka, Maria Kusiak,
Andrzej Zabża

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

Sposób wytwarzania nowych eterów arylowych (E)-3,7-dimetylo-4-okten-1-olu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania eterów arylowych (E)-3,7-dimetylo-4-okten-1-olu, o ogólnym wzorze 1, przedstawionym na rysunku, na którym R oznacza podstawnik w para pozycji pierścienia aromatycznego, przy czym podstawnikiem tym jest atom bromu, atom chloru, grupa metylowa, grupa etylowa, grupa metoksylova lub grupa nitrowa, albo R oznacza ugrupowanie metylenodioksy w pozycji meta, para w pierścieniu aromatycznym. Związki te mają aktywność juvenilną, powodującą inhibicję metamorfozy i znajdują zastosowanie do kontroli populacji szkodliwych gatunków owadów.

Etery arylowe (E)-3,7-dimetylo-4-okten-1-olu są związkami nowymi.

Sposób według wynalazku polega na eteryfikacji surowca w postaci (E)-3,7-dimetylo-4-okten-1-olu. Korzystne jest prowadzenie procesu eteryfikacji na drodze reakcji tosyłanu (E)-3,7-dimetylo-4-okten-1-olu z fenolanem o ogólnym wzorze 2, przedstawionym na rysunku, na którym R oznacza podstawnik w para pozycji pierścienia aromatycznego, przy czym podstawnikiem tym jest atom bromu, atom chloru, grupa metylowa, grupa etylowa, grupa metoksylova lub grupa nitrowa, albo R oznacza ugrupowanie metylenodioksy w pozycji meta, para w pierścieniu aromatycznym, a M oznacza atom sodu lub potasu. Korzystne jest także prowadzenie procesu eteryfikacji na drodze przeprowadzenia tosyłanu (E)-3,7-dimetylo-4-okten-1-olu w chlorowcopochodną, na którą działa się fenolanem o ogólnym wzorze 2 przedstawionym na rysunku, na którym R ma podane wyżej znaczenie.

Etery arylowe (E)-3,7-dimetylo-4-okten-1-olu, wytworzone sposobem według wynalazku mają aktywność juvenilną, obecność której stwierdzono na podstawie testów biologicznych, przeprowadzonych metodą topikalnej aplikacji na szkodniku bawełny *Dysdercus cingulatus* i na szkodniku magazynowym *Tenebrio molitor*. Wyniki testów ilustruje tabela 1.

Sposób według wynalazku jest objaśniony w przykładach wytwarzania eterów arylowych (E)-3,7-dimetylo-4-okten-1-olu na drodze eteryfikacji (E)-3,7-dimetylo-4-okten-1-olu dwoma sposobami.

Przykład I. Do roztworu 1,2g (0,0077 mola) (E)-3,7-dimetylo-4-okten-1-olu w 5ml bezwodnej pirydyny, dodaje się 1,8g (0,0094 mola) p-toluenosulfochloroku, mieszając i chłodząc mieszaninę reakcyjną przez 5 godzin. Następnie całość wlewa się do mieszaniny lodu i odliczonej ilości stężonego kwasu solnego. Produkt reakcji ekstrahuje się eterem, po czym połączone roztwory eterowe przemywa się kolejno nasyconym roztworem wodorowęglanu sodowego i wodą, a następnie suszy bezwodnym siarczanem magnezu. Po odpędzeniu eteru otrzymuje się 2,26g (0,0073 mola) surowego tosyłanu (E)-3,7-dimetylo-4-

okten-1-olu, co stanowi 95% wydajności. Wytworzony tosyłan dodaje się do p-bromofenolanu potasu w 10,0 ml dimetyloformamidu. p-Bromofenolan otrzymano z 1,47 g (0,00085 mola) p-bromofenolu i 0,48 g (0,0085 mola) sproszkowanego wodorotlenku potasowego. Całość miesza się w temperaturze pokojowej przez 24 godziny, a następnie wlewa do wody. Produkt ekstrahuje się eterem naftowym, po czym ekstrakty przemywa roztworem wodorotlenku sodowego o stężeniu 5% a następnie wodą, do uzyskania odczynu obojętnego. Po odpędzeniu rozpuszczalnika otrzymuje się 1,8 g surowego 1-(4-bromofenoksy)-3,7-dimetylo-4-oktenu, który destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem z kolby Hickmana. Wydajność końcowego produktu wynosi 78,6% w stosunku do ilości tosyłanu.

Przykład II. Do roztworu 1,4 g (0,009 mola) (E)-3,7-dimetylo-4-okten-1-olu w 5 ml bezwodnego pirydyny dodaje się 2,1 g (0,011 mola) p-toluenosulfochloru, mieszając i chłodząc przez 5 godzin. Następnie mieszaninę dodaje się do lodu z obliczoną ilością stężonego kwasu solnego. Produkt ekstrahuje się eterem etylowym, a połączone ekstrakty eterowe przemywa się nasyconym roztworem wodorowęglanu sodowego, a następnie wodą. Po odpędzeniu rozpuszczalnika otrzymuje się 2,65 g (0,0085 mola) surowego tosyłanu (E)-3,7-dimetylo-4-okten-1-olu, co stanowi 95% wydajności. Wytworzony tosyłan oraz 2,2 g (0,025 mola) bromku litu w 25 ml acetonu umieszcza się w kolbie, wyposażonej w chłodnicę zwrotną i ogrzewa do wrzenia przez godzinę, a następnie miesza przez 24 godziny w temperaturze pokojowej. Po zakończeniu reakcji mieszaninę wlewa się do wody z lodem i produkt ekstrahuje się eterem etylowym. Roztwór eterowy suszy się bezwodnym chlorkiem wapnia. Po odpędzeniu rozpuszczalnika otrzymuje się 1,9 g 1-bromo-3,7-dimetylo-4-oktenu, co stanowi 100% wydajności w stosunku do ilości tosyłanu. p-Bromofenolan sodu, otrzymany z 1,64 g (0,0095 mola) p-bromofenolu i 0,23 g (0,0095 mola) wodoru sodu, oraz 1,9 g (0,0087 mola) wytworzonego bromku alkilowego w 10 ml dimetoksyetanu miesza się ze sobą w temperaturze pokojowej przez 24 godziny, a następnie wlewa do wody. Produkt ekstrahuje się eterem naftowym, a połączone ekstrakty eterowe przemywa wodą do odczynu obojętnego, po czym suszy bezwodnym siarczanem magnezu. Po odpędzeniu rozpuszczalnika, pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem, z kolby Hickmana. W wyniku tego otrzymuje się 2,5 g czystego 1-(4-bromofenoksy)-3,7-dimetylo-4-oktenu, co stanowi 85% wydajności w stosunku do ilości bromku alkilowego.

Przykład III. Sposób postępowania jest analogiczny jak opisano w przykładzie I, z tą różnicą, że wytworzony tosyłan (E)-3,7-dimetylo-4-okten-1-olu, w ilości 2,26 g (0,073 mola) dodaje się do p-chlorofenolanu potasu w 10,0 ml dimetyloformamidu. p-Chlorofenolan potasu wytwarza się z 1,1 g (0,0085 mola) p-chlorofenolu i 0,48 g (0,0085 mola) sproszkowanego wodorotlenku potasu. Następnie postępuje się identycznie, jak opisano w przykładzie I, otrzymując 1,5 g 1-(4-chlorofenoksy)-3,7-dimetylo-4-oktenu, co stanowi 76,6% wydajności w stosunku do ilości tosyłanu.

Przykład IV. Sposób postępowania jest analogiczny, jak opisano w przykładzie I, z tą różnicą, że stosuje się 1,5 g (0,0096 mola) (E)-3,7-dimetylo-4-okten-1-olu i 2,25 g (0,012 mola) p-toluenosulfochloru, otrzymując 2,8 g (0,0091 mola) tosyłanu (E)-3,7-dimetylo-4-okten-1-olu, co stanowi 95% wydajności. Tosyłan ten dodaje się do p-metylofenolanu potasu w 10,0 ml dimetyloformamidu, przy czym fenolan ten otrzymuje się z 1,2 g (0,0011 mola) p-metylofenolu i 0,6 g (0,011 mola) sproszkowanego wodorotlenku potasu. Następnie postępuje się identycznie, jak opisano w przykładzie I, otrzymując produkt końcowy w postaci 1,9 g 1-(4-metylofenoksy)-3,7-dimetylo-4-oktenu, co stanowi 84,0% wydajności w stosunku do ilości tosyłanu.

Przykład V. Roztwór 1,3 g (0,0083 mola) (E)-3,7-dimetylo-4-okten-1-olu w 5 ml bezwodnej pirydyny, dodaje się do 1,95 g (0,01 mola) p-toluenosulfochloru i postępuje się, jak opisano w przykładzie I, w wyniku czego otrzymuje się 2,45 g (0,0079 mola) tosyłanu (E)-3,7-dimetylo-4-okten-1-olu, co stanowi 95% wydajności. Tosyłan ten dodaje się do p-etylofenolanu potasu w 10,0 ml dimetyloformamidu, przy czym fenolan ten otrzymuje się z 1,15 g (0,0093 mola) p-etylofenolu i 0,52 g (0,0093 mola) sproszkowanego wodorotlenku potasu. Dalej postępuje się identycznie, jak opisano w przykładzie I, otrzymując produkt końcowy w postaci 1,6 g 1-(4-etylofenoksy)-3,7-dimetylo-4-oktenu, co stanowi 80% wydajności w stosunku do ilości tosyłanu.

Przykład VI. Postępując identycznie, jak opisano w przykładzie II wytwarza się 1,8 g (0,0082 mola) 1-bromo-3,7-dimetylo-4-oktenu. Następnie p-metoksyfenolan sodu, otrzymany z 1,1 g (0,0091 mola) p-metoksyfenolu i 0,22 g (0,009 mola) wodoru sodu, oraz 1,8 g wytworzonego bromku alkilowego w 10 ml dimetoksyetanu miesza się ze sobą i postępuje dalej identycznie, jak opisano w przykładzie II. W wyniku tego otrzymuje się produkt końcowy w postaci 1,8 g 1-(4-metoksyfenoksy)-3,7-dimetylo-4-oktenu, co stanowi 84% wydajności w stosunku do ilości bromku alkilowego.

Przykład VII. Z 1,2 g (0,0077 mola) (E)-3,7-dimetylo-4-okten-1-olu i 1,8 g (0,0094 mola) p-toluenosulfochloru, postępując, jak opisano w przykładzie II, wytwarza się 2,2 g (0,0073 mola) tosyłanu (E)-3,7-dimetylo-4-okten-1-olu. Tosyłan ten poddaje się reakcji z 1,9 g (0,022 mola) bromku litu, identycznie jak

w przykładzie II, otrzymując 1,6 g (0,0072 mola) 1-bromo-3,7-dimetylo-4-oktenu, co stanowi 100% wydajności w stosunku do ilości tosyłanu p-Nitrofenolan sodu, otrzymany z 1,15 g (0,0081 mola) p-nitrofenolu i 0,2 g (0,0081 mola) wodoru sodu, oraz wytworzony bromek alkilowy w 10 ml dimetoksyetanu, miesza się ze sobą, ogrzewając na łaźni wodnej przez 100 godzin. Następnie postępuje się identycznie, jak w przykładzie II, otrzymując 1,7 g 1-(4-nitrofenoksy)-3,7-dimetylo-4-oktenu, co stanowi 85,7% wydajności w stosunku do ilości bromku alkilowego.

Przykład VIII. Z 1,5 g (0,0096 mola) (E)-3,7-dimetylo-4-okten-1-olu i 2,25 g (0,012 mola) p-toluenosulfochloroku, postępując jak opisano w przykładzie II, wytwarza się 2,8 g (0,0091 mola) tosyłanu (E)-3,7-dimetylo-4-okten-1-olu. Tosyła ten poddaje się reakcji z 2,35 g (0,027 mola) bromku litu, identycznie, jak w przykładzie II, otrzymując 2,0 g (0,0091 mola) 1-bromo-3,7-dimetylo-4-oktenu, co stanowi 100% wydajności w stosunku do ilości tosyłanu. 3,4-Metylenodioksyfenolan sodu, otrzymany z 1,38 g (0,01 mola) 3,4-metylenodioksyfenolu i 0,24 g (0,01 mola) wodoru sodu oraz 2 g wytworzonego bromku alkilowego w 10 ml dimetoksyetanu miesza się ze sobą, ogrzewając na łaźni wodnej przez 100 godzin. Następnie postępuje się identycznie, jak w przykładzie II, otrzymując 2,0 g 1-(3,4-metylenodioksyfenoksy)-3,7-dimetylo-4-oktenu, co stanowi 78% wydajności w stosunku do ilości bromku alkilowego.

Stałe fizykochemiczne i spektralne eterów arylowych (E)-3,7-dimetylo-4-okten-1-olu, wytworzonych w opisanych przykładach wykonania wynalazku, są podane w tabeli 2, w której t.w. oznacza temperaturę łaźni przy destylacji z kolby Hickmana.

Zastrzeżenia patentowe

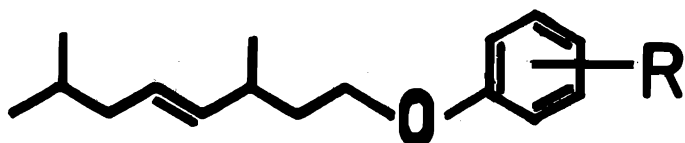
1. Sposób wytwarzania nowych eterów arylowych (E)-3,7-dimetylo-4-okten-1-olu, o ogólnym wzorze 1, przedstawionym na rysunku w którym R oznacza podstawnik w para pozycji pierścienia aromatycznego, przy czym podstawnikiem tym jest atom bromu, atom chloru, grupa metylowa, grupa etylowa, grupa metoksyłowa lub grupa nitrowa, albo R oznacza ugrupowanie metylenodioksy w pozycji meta, para pierścienia aromatycznego, **znamienny tym**, że (E)-3,7-dimetylo-4-okten-1-olu poddaje się eteryfikacji.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces eteryfikacji prowadzi się działając tosyłanem (E)-3,7-dimetylo-4-okten-1-olu na fenolan o ogólnym wzorze 2, przedstawionym na rysunku, na którym R ma podane wyżej znaczenie, a M oznacza atom sodu lub potasu.

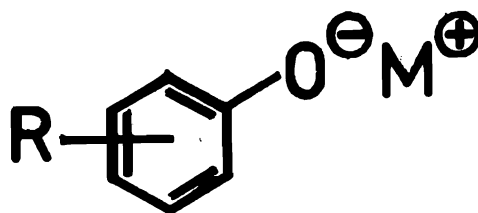
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces eteryfikacji prowadzi się na drodze reakcji chlorowcopochodnej (E)-3,7-dimetylo-4-okten-1-olu z fenolanem o ogólnym wzorze 2, przedstawionym na rysunku, na którym R ma podane wyżej znaczenie, a M oznacza atom sodu lub potasu.

Tabela 2

Podstawnik R	Analiza elementarna		t.w. °C/mPa	n _D ²⁰	PMR (δ, ppm)	IR (cm ⁻¹)
	wyznaczono %	obliczono %				
1	2	3	4	5	6	7
—Br	C = 61,68 H = 7,49 Br = 25,72	C = 61,74 H = 7,45 Br = 25,67	166,5/532	1,5215	1,14[d, J = 7Hz, 6H(CH ₃) ₂ CH—CH ₂ —] 1,29[d, J = 7Hz, 3H=CH—CH(CH ₃)—CH ₂ —] 4,08[t, J = 7Hz, 2H—CH(CH ₃)—CH ₂ CH ₂ —] 5,51[m, 2H, —CH ₂ CH=CH—CH(CH ₃)—] 6,86–7,46 (m, 4H, AA' BB', —O—C ₆ H ₄ —Br).	1592(m), 1580(m), 1491 (s), 1246, 973 (s), 825 (s)
—Cl	C = 71,95 H = 8,73 Cl = 13,32	C = 72,08 H = 8,69 Cl = 13,29	157/67	1,5118	1,20[d, J = 7Hz 6H, (CH ₃) ₂ CH—CH ₂ —] 1,35[d, J = 7Hz 3H=CH—CH(CH ₃)—CH ₂ —] 5,63[m, 2H, —CH ₂ —CH=CH—CH(CH ₃)—] 7,05–7,48 (m, 4M, AA' BB', —O—C ₆ H ₄ —Cl).	1600(m), 1575(m), 1496 (s), 1290 (m), 1248 (s), 975 (s), 828 (s), 755 (s), 672 (s)
—CH ₃	C = 82,81 H = 10,68	C = 82,87 H = 10,64	145/266	1,4939	1,10[d, J = 7Hz, 6H, (CH ₃) ₂ CH—CH ₂ —] 1,28[d, J = 7Hz, 3H, =CH—CH(CH ₃)—CH ₂ —] 4,05[t, J = 7Hz, 2H, —CH(CH ₃)CH ₂ —CH ₂ —] 5,50[m, —CH ₂ —CH=CH—CH(CH ₃)—] 6,48–7,14(m, AA' BB', —O—C ₆ H ₄ —CH ₃), 2,49 (s, 3H, —Ar—CH ₃) ₀	1512 (s), 1246 (s) 972 (s), 822 (m)
—C ₂ H ₅	C = 82,94 H = 10,90	C = 83,02 H = 10,84	173/133	1,4961	1,15[d, J = 7Hz, 6H, (CH ₃) ₂ CH—CH ₂ —] 1,31[d, J = 7Hz, 3H =CH—CH(CH ₃)—CH ₂ —] 1,46[t, J = 7Hz, 3H Ar—CH ₂ CH ₃), 2,80 (m, 2H, Ar—CH ₂ —CH ₃), 4,08 (t, J = 7Hz, 2H, —CH ₂ —CH ₂ —O—), 5,57 (m, 2H, CH ₂ —CH=CH—CH(CH ₃)—), 6,86–7,2(m, AA' BB', 4H, —O—C ₆ H ₄ —CH ₂ CH ₃)	1515 (s), 1242 (s), 972 (s), 831 (s)
—OCH ₃	C = 77,71 H = 10,03	C = 77,82 H = 9,99	168/266	1,5204	1,13[d, J = 7Hz, 6H(CH ₃) ₂ CH—CH ₂ —], 1,28[d, J = 7Hz, 3H =CH—CH(CH ₃)—CH ₂ —], 3,94 (s, 3H, Ar—O—CH ₃), 5,51[m, 2H —CH ₂ —CH=CH—CH(CH ₃)—], 6,91 (s, 4H, —O—C ₆ H ₄ O—).	1310 (s), 1233 (s) 972 (s), 826 (s)
—NO ₂	C = 69,18 H = 8,40 N = 5,15	C = 63,29 H = 8,36 N = 5,05	189/133	1,5280	1,14[d, J = 7Hz, 6H, (CH ₃) ₂ CH—CH ₂ —], 1,31[d, J = 7Hz, 3H, =CH—CH(CH ₃)—CH ₂ —], 4,29 (t, J = 7Hz, 2H, —CH ₂ —CH ₂ —O—), 5,54[m, 2H —CH ₂ —CH=CH—CH(CH ₃)—], 8,30–7,10(m, AA' BB', 4H, —O—C ₆ H ₄ —NO ₂).	1608 (s), 1592 (s) 1510 (s), 1340 (s) 1260 (s), 972 (s) 846 (s)
—OCH ₂ —O	C = 73,82 H = 8,77	C = 73,88 H = 8,75	181/133	1,5059	1,20[d, J = 7Hz, 6H, (CH ₃) ₂ CH—CH ₂ —], 1,36[d, J = 7Hz, 3H =CH—CH(CH ₃)—CH ₂ —] 4,11 (t, J = 7Hz, 2H —CH ₂ —CH ₂ —O—), 5,58[m, 2H, —CH ₂ —CH=CH—CH(CH ₃)—], 6,15 (s, 2H, —O—CH ₂ —O—), 6,45 (H—6', m, J = 8Hz, J = 3Hz) 6,62 (H—2', d, J = 3Hz), 6,83 (H—5', d, J = 8Hz).	1594 (s), 1575 (s), 1245 (s), 976 (s), 822 (s)



Wzór 1



Wzór 2