



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

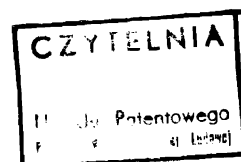
Int. Cl.³ C07C 57/26

Zgłoszono: 84 01 11 (P. 245748)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 84 11 19

Opis patentowy opublikowano: 1986 09 30



Twórca wynalazku: Czesław Wawrzeńczyk

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

Sposób wytwarzania nowych cyklicznych juwenoidów z pierścieniem cyklopentanowym

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych cyklicznych juwenoidów z pierścieniem cyklopentanowym o ogólnym wzorze 1 przedstawionym na rysunku, na którym R oznacza grupę hydroksylową, a R¹ oznacza atom wodoru lub R i R¹ oznaczają atom wodoru lub dodatkowe wiązanie węgiel-węgiel.

Istota wynalazku polega na tym, że aldehyd o ogólnym wzorze 2 przedstawionym na rysunku, na którym R oznacza grupę hydroksylową, a R¹ oznacza atom wodoru, albo R i R¹ oznaczają atomy wodoru albo dodatkowe wiązanie węgiel-węgiel poddaje się reakcji z estrem izopropylowym kwasu 4-dietylofosfono-3-metylo-2-butenowego w postaci mieszaniny izomerów E i Z wobec NaH. Uzyskane połączenia wykazują wysoką aktywność juwenilną to znaczy hamują metamorfozę szkodnika bawełny *Dysdercus cingulatus* i znajdują zastosowanie do kontroli populacji tego gatunku owadów. Istnienie aktywności juwenilnej potwierdziły testy biologiczne przeprowadzane na larwach tego gatunku owadów. Wyniki testów przedstawione są w tabeli.

Sposób według wynalazku jest objaśniony w przykładach wytwarzania estrów izopropylowych kwasów 3-metylo-6- /3- α -hydroksyizopropyl-1-cyklopentyl- / -2,4-heksadienowego, 3-metylo-6- /3-izopropyl-1-cyklopentyl- / -2,4-heksadienowego i 3-metylo-6- /3-izopropylideno-1-cyklopentyl- / -2,4-heksadienowego.

Przykład I. Do 0,24 g (0,01 mola) NaH w 75 ml bezwodnego tetrahydrofuranu dodaje się 2,8 g (0,01 mola) estru izopropylowego kwasu 4-dietylofosfono-3-metylo-2-butenowego w postaci mieszaniny izomerów: 69% 2E i 31% 2Z oraz dwie krople dimetyloformamidu, a następnie do utworzonej sodowej pochodnej fosfonianu wkrapla się 1,1 g (0,0064 mola) 3- α -hydroksyizopropyl-1-cyklopentyl-1-acetaldehydu w 5 ml tetrahydrofuranu. Całość miesza się w temperaturze pokojowej przez 12 godzin. Mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się wodą i produkt ekstrahuje eterem etylowym. Ekstrakty eterowe przemywa się nasyconym roztworem NaCl i suszy bezwodnym MgSO₄. Pozostałość po odpędzaniu rozpuszczalnika poddaje się chromatografii kolumnowej, używając jako wypełnienia silikażelu i jako eluenta, mieszaniny eteru naftowego i eteru etylowego w stosunku objętościowym 24:1. Po chromatografii i destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 1,6 g estru izopropylowego kwasu 3-metylo-6- /3- α -hydroksyizopropyl-1-cyklo-

pentylu/ -2,4-heksadienowego w postaci mieszaniny 67,9% wagowych izomeru 2Z, 4E i 32,1% wagowych izomeru 2E, 4E co stanowi 87% wydajności w stosunku do ilości użytego aldehydu.

Przykład II. Postępując analogicznie jak opisano w przykładzie I prowadzi się reakcję pomiędzy 1,0 g (0,0064 mola) 3-izopropylu-1-cyklopentylu-acetaldehydu i sodową pochodną fosfonianu utworzoną z 2,8 g (0,01 mola) estru izopropylowego kwasu 4-dietylofosfono-3-metylo-2-butenowego. Otrzymuje się 1,4 g estru izopropylowego kwasu 3-metylo-6- /3-izopropylu-1-cyklopentylu/ -2,4-heksadienowego w postaci mieszaniny izomerów 2Z, 4E (40% wagowych) i 2E, 4E (60% wagowych), co stanowi 81% wydajności w stosunku do ilości użytego aldehydu.

Przykład III. Do sodowej pochodnej fosfonianu utworzonej z 2,8 g (0,01 mola) estru izopropylowego kwasu 4-dietylofosfono-3-metylo-2-butenowego i 0,24 g (0,01 mola) NaH w 15 ml tetrahydrofuranu wprowadza się 1,0 g (0,0064 mola) 3-izopropylideno-1-cyklopentyluacetaldehydu. Reakcję prowadzi się i produkt izoluje w identyczny sposób, jak opisano w przykładzie I. W wyniku reakcji otrzymuje się 1,7 g estru izopropylowego kwasu 3-metylo-6- /3-izopropylideno-1-cyklopentylu/ -2,4-heksadienowego w postaci mieszaniny izomerów 2Z, 4E w ilości 45% wagowych i 2E, 4E w ilości 55% wagowych co stanowi 96% wydajności w stosunku do ilości użytego aldehydu.

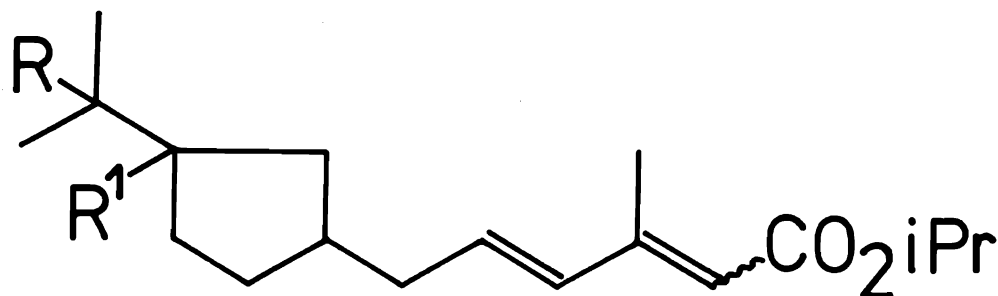
T a b e l a

Podstawniki		Temp. wrz. °C/mm Hg	¹ H NMR (δ, ppm)	IR (cm ⁻¹)	Aktywność juwe- nilna w stosunku do larw V stadium Dysdercus cingu- latus μg/osobnika
R	R ¹				
1	2	3	4	5	6
-OH	-H	173-174/1	1,4/s, 6H, /CH ₂ /C/OH/-/, 1,52/d, J=6Hz, 6H, -OCH/CH ₂ /,/ 2,21/d, J=1, 5Hz, -/CH ₂ /C=CH-, izomer 2Z, 4E/, 2,48/d, J=1, 5Hz, -/CH ₂ /C=CH-, izomer 2E, 4E/, 5,22/sep., J=6Hz, 1H, -OCH/CH ₂ /,/ 5,78/m, -/CH ₂ /C=CH-, izomer 2E, 4E/, 5,86/m, -/CH ₂ /C=CH-, izomer 2Z, 4E/, 6,06-6,46/m, -CH=CH-/CH ₂ /C=CH-, izomer 2Z, 4E, -CH=CH-/CH ₂ /C=CH-, izomer 2E, 4E/ 7,82/d, J=16Hz, -CH=CH- -/CH ₂ /C=CH-, izomer 2Z, 4E/.	3510 (s) 1710 (s) 1640 (s) 1610 (s) 1370 (s) 1160 (s) 1110 (s)	0,16
-H	-H	142-144/0,5	1,16/d, J=6Hz, 6H, /CH ₂ /CH-// 1,52/d, J=6Hz, 6H, -OCH/CH ₂ /,/ 2,23/d, J=1, 5Hz, -/CH ₂ /C=CH-, izomer 2Z, 4E/, 2,50/d, J=1, 5Hz, -/CH ₂ /C=CH-, izomer 2E, 4E/, 5,23/sep., J=6Hz, 1H, -OCH/CH ₂ /,/ 5,75/m, -/CH ₂ /C=CH-, izomer 2Z, 4E/, 5,83/m, -/CH ₂ /C=CH-, izomer 2E, 4E/, 6,08-6,44/m, -CH=CH-/CH ₂ /C=CH-, izomer 2Z, 4E, -CH=CH-/CH ₂ /C=CH-, izomer 2E, 4E/ 7,84/d, J=16Hz, -CH=CH-/CH ₂ /C=CH-, izomer 2Z, 4E/.	1710 (s) 1640 (s) 1610 (s) 1370 (s) 1250 (s) 1160 (s) 1110 (s)	0,8
R ¹ R ² =	-C-C-	149-151/0,5	1,48/d, J=6Hz, -OCH/CH ₂ /,/ 1,84/s, 6H, /CH ₂ /C=/, 2,21/d, J=1, 5Hz, -/CH ₂ /C=CH-, izomer 2Z, 4E/, 2,5/d, J=1, 5Hz, -/CH ₂ /C=CH-, izomer 2E, 4E/, 5,23/sep., J=6Hz, 1H, -OCH/CH ₂ /,/ 5,76/m, -/CH ₂ /C=CH-, izomer 2Z 4E/, 5,86/m, -/CH ₂ /C=CH-, izomer 2E, 4E/.	1705 (s) 1635 (s) 1600 (s) 1240 (s) 1160 (s) 1110 (s)	0,8

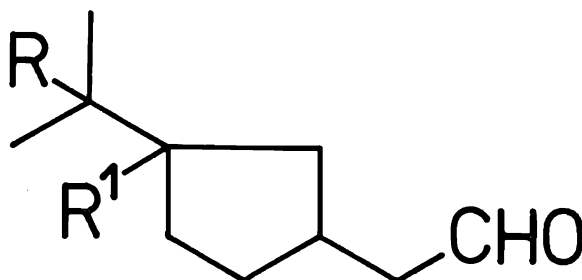
6,1-6,46/m, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3/\text{C}=\text{CH}-$,
 izomer 2Z, 4E, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3/2=\text{CH}-$,
 izomer 2Z, 4E, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3/2=\text{CH}-$,
 izomer 2E, 4E/,
 7,84/d, $J=16\text{Hz}$,
 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3/\text{C}=\text{CH}-$, izomer 2Z, 4E/.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nowych cyklicznych juwenoidów z pierścieniem cyklopentanowym o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę hydroksylową, a R^1 oznacza atom wodoru lub R i R^1 oznaczają atom wodoru lub dodatkowe wiązanie węgiel-węgiel, **znamienny tym**, że aldehyd o ogólnym wzorze 2, w którym R i R^1 mają wyżej podane znaczenie poddaje się reakcji z estrem izopropylowym kwasu 4-dietylofosfono-3-metylo-2-butenowego w postaci mieszaniny izomerów E i Z wobec NaH.



WZÓR 1



WZÓR 2