



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212048

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 33/00

[22] Přihlášeno 16 10 80

[21] (PV 7004-80)

[40] Zveřejněno 31 07 81

[45] Vydáno

[75]

Autor vynálezu

KOCIÁN OLDŘICH ing. CSc., ZÁVADA JIŘÍ RNDr. CSc., PRAHA

[54] Způsob přípravy 1-triakontanolu

ANOTACE

1-triakontanol $[\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{28} \text{CH}_2\text{OH}]$ působí jako růstový regulátor s význačným růstově stimulačním účinkem v širokém rozmezí podmínek a rostlinných druhů.

Zvyšuje růst, hmotnost sušiny, obsah proteinů a využití vody u řady kulturních rostlin, např. pšenice, rýže, kukuřice, ječmene, rajčat, okurek, fazolí a mrkve, přičemž účinku je dosaženo při velmi nízkých koncentracích regulátoru (řádově 0,01 až 1,0 mg/l, resp. 0,1 až 10 g/ha).

Způsob přípravy 1-triakontanolu spočívá v hydrogenaci sloučeniny obecného vzorce I $\text{H}-(\text{CH}_2)_a-\text{U}-(\text{CH}_2)_b-\text{W}-(\text{CH}_2)_c-\text{OT}$ (I), kde a, b, c jsou nula nebo celá kladná čísla 1 až 26, přičemž

$$a+b+c=26$$

U a W jsou stejné nebo různé a značí nenasycenou skupinu $-\text{C}=\text{C}-$, nebo nenasycenou skupinu $-\text{CH}=\text{CH}-$ v konfiguraci E, nebo nenasycenou skupinu $-\text{CH}=\text{CH}-$ v konfiguraci Z nebo značí nenasycenou skupinu $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, přičemž celkový počet nenasycených skupin v molekule je 1 nebo 2, T značí atom vodíku nebo značí alkoxylovou skupinu.

Výhodou nového způsobu přípravy 1-triakontanolu ve srovnání s dosud používanými

postupy je zejména jednoduchost, snadná izolace produktu vznikajícího v dobrém výtěžku a vysoké čistotě a relativně nízká cena použitých surovin.

Vynález se týká způsobu přípravy 1-triakontanolu.

1-triakontanol $[\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{28} \text{CH}_2\text{OH}]$ působí jako růstový regulátor s význačným růstově stimulačním účinkem v širokém rozmezí podmínek a rostlinných druhů (Science 195, 1339, 1977). Bylo nalezeno, že 1-triakontanol zvyšuje růst, hmotnost sušiny, obsah proteinů a využití vody u řady kulturních rostlin, např. pšenice, rýže, kukuřice, ječmene, rajčat, okurek, fazolí a mrkve (BE. 854, 587; Nov. 14., 1977), přičemž účinku je dosaženo při velmi nízkých koncentracích regulátoru (řádově 0,01 až 1,0 mg/l, resp. 0,1 až 10 g/ha). Byla nalezena stimulace růstu mladých rostlin a tkáňových kultur při různých teplotách a světelných intenzitách (J. Amer. Soc. Hort. Sci. 103, 361, 1978; Planta 135, 77, 1977). Ve sklenicích a rovněž v polních pokusech bylo účinkem 1-triakontanolu dosaženo signifikantního zvýšení výnosu (až o 24 %) u sedmi zemědělsky významných plodin, mj. okurek, rajčat, mrkve a kukuřice (J. Amer. Soc. Hort. Sci. 103, 361, 1978).

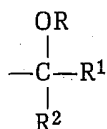
Tyto výsledky naznačují možnost praktického využití 1-triakontanolu v ekonomicky významném rozsahu.

1-triakontanol je možno získat buď izolací z přírodních materiálů (např. z vojtěšky) nebo syntézou. Nevýhodou izolace z přírodních materiálů je mj. kontaminace vyššími nebo nižšími homology (Phytochemistry 11, 1946, 1972; Deut. Apoth. Ztg. 113, 1219, 1973), z nichž některé působí jako inhibitory stimulačního účinku 1-triakontanolu (Planta 144, 277, 1979). Nedostatkem dosud popsaných syntéz 1-triakontanolu je velký počet reakčních stupňů, obtížná příprava výchozích sloučenin nebo intermediátů, případně špatná reprodukovatelnost výsledků (Bull. Soc. Chim. Jpn 34, 398, 1961; Fette, Seifen, Anstrichmittel 66, 176, 1964; J. Chem. Soc. 1934, 1545; J. Am. Chem. Soc. 69, 2351, 1947) anebo nízké výtěžky a neuspokojivá čistota produktu (J. Org. Chem. 45, 737, 1980). Předmětem vynálezu je nový způsob přípravy 1-triakontanolu, jehož podstatou je hydrogenace sloučeniny obecného vzorce I

$\text{H}-(\text{CH}_2)_a-\text{U}-(\text{CH}_2)_b-\text{W}-(\text{CH}_2)_c-\text{OT}$ (I),
kde a, b, c jsou nula nebo celá kladná čísla 1 až 26, přičemž

$$a+b+c=26$$

U a W jsou stejné nebo různé a značí nenasycenou skupinu $-\text{C}=\text{C}-$, nebo nenasycenou skupinu $-\text{CH}=\text{CH}-$ v konfiguraci E, nebo nenasycenou skupinu $-\text{CH}=\text{CH}-$ v konfiguraci Z nebo značí nenasycenou skupinu $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, přičemž celkový počet nenasycených skupin v molekule je 1 nebo 2, T značí atom vodíku nebo značí alkoxylovou skupinu typu



kde R značí alkyl s 1 až 5 uhlíkovými atomy, popřípadě substituovaný alkoxykem s 1 až 5 uhlíkovými atomy,

R^1 a R^2 jsou stejné nebo různé a značí vodík nebo alkylové zbytky s 1 až 10 atomy uhlíku, případně substituovaný alkoxykem s 1 až 5 atomy uhlíku, nebo R^1 a R^2 značí dohromady alkylenový zbytek se 4 až 6 atomy uhlíku, popř. tetrahydropyranylový zbytek, přičemž hydrogenace se provádí při teplotě 0 až 200 °C a tlaku vodíku 100 až 20 000 kPa v přítomnosti katalyzátoru, jehož účinnou složkou jsou kovy VIII skupiny periodické soustavy nebo jejich sloučeniny, popřípadě v přítomnosti rozpouštědla a popřípadě se poté odstraní alkoxyalkylová skupina T.

Výchozí sloučeniny vzorce I lze výhodně připravit alkylací alkylacetylidů podle čs. autorského osvědčení 212 049.

Předložený vynález je blíže objasněn v následujících příkladech, které ho však žádným způsobem neomezuji.

Příklad 1

Magneticky míchaný roztok 10,20-triakontadiin-1-olu (0,8 g; 0,00186 mol) v ethanolu (80 ml) se hydrogenuje v ethanolu (80 ml) v přítomnosti PtO_2 (25 mg) za tlaku 101,3 kPa a zahřívání (teplota lázně 90 až 95 °C) až do zastavení spotřeby vodíku (2 h.). Roztok se povaří s karborafinem, zfiltruje a filtrát se zahustí. Ochlazením se získá produkt v 87% výtěžku, t. t. 87 až 88 °C (ethanol). Lit. uvádí t. t. 86,3 až 86,5 °C. Pro $\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{O}$ (438,8) vypočteno: 82,11 % C, 14,24 % H; nalezeno: 82,39 % C, 14,38 % H. Hmotnostní spektrum $\text{M}^+ = 438$.

Příklad 2

Postupem podle příkladu 1, ale záměnou 10,20-triakontadiin-1-olu za ekvimolární množství 10-triakontin-1-olu se připraví 1-triakontanol v 89% výtěžku, který je podle plynové chromatografie a hmotnostní spektroskopie identický s autentickým vzorkem.

Příklad 3

Směs 10,20-triakontadiin-1-olu (0,5 g; 1,2 mmol), ethanolu (5 ml) a Raneyova niklu (50 mg) se hydrogenuje v autoklávu při 5066,25 kPa a 100 °C 10 h. Po ochlazení autoklávu se reakční směs zahorka rozpustí v ethanolu, odsaje přes křemelinu, filtrát se zahustí a ochladí. Získá se produkt v 91% výtěžku o t. t. 87 °C, identický dle plynové chromatografie a hmotnostní spektroskopie s autentickým vzorkem.

Příklad 4

Postupem podle příkladu 3, ale záměnou 10,20-triakontadiin-1-olu se ekvivalentní množstvím 10-triakontin-1-olu se připraví 1-triakontanol v 87% výtěžku. Produkt je dle plynové chromatografie a hmotnostní spektroskopie identický s autentickým vzorkem.

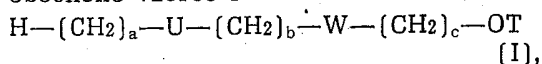
Příklad 5

Míchaný roztok acetaldehyd/10,20-triakontadiinyl/ethylacetalu (0,5 g; 1 mmol)

v n-hexanu (20 ml) se hydrogenuje v přítomnosti PtO_2 (25 mg) za laboratorní teploty a tlaku až do zastavení spotřeby vodíku. Reakční směs se odsaje přes křemelinu a z filtrátu se oddestiluje rozpouštědlo. K odparku se přidá methanol (20 ml) a kyselina p-toluensulfonová (0,15 g) a směs se zahřívá 1 h. k varu. Ochlazením se získá produkt v 70% výtěžku o t. t. 87°C , identický dle plynové chromatografie a hmotnostní spektroskopie s autentickým vzorkem.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy 1-triakontanolu, vyznačený tím, že se hydrogenuje sloučenina obecného vzorce I



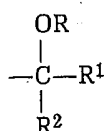
kde a, b, c, jsou nula nebo celá kladná čísla 1 až 26, přičemž

$$a+b+c=26$$

U a W jsou stejné nebo různé a značí nenasycenou skupinu $-\text{C}=\text{C}-$ nebo nenasycenou skupinu $-\text{CH}=\text{CH}-$ v konfiguraci E, nebo nenasycenou skupinu $-\text{CH}=\text{CH}-$ v konfiguraci Z nebo nasycenou skupinu $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, přičemž celkový počet nenasycených skupin ve sloučenině je 1 nebo 2,

T značí atom vodíku

nebo značí alkoxyalkylovou skupinu typu



kde R značí alkyl s 1 až 5 uhlíkovými atomy, případně substituovaný alkoxylem s 1 až 5 uhlíkovými atomy,

R^1 a R^2 jsou stejné nebo různé a značí vodík nebo alkylové zbytky s 1 až 10 atomy uhlíku, případně substituované alkoxylem s 1 až 5 atomy uhlíku,

nebo R^1 a R^2 značí dohromady alkylenový zbytek se 4 až 6 atomy uhlíku, případně tetrahydropyranylový zbytek, přičemž hydrogenace se provádí při teplotě 0 až 200°C a tlaku vodíku 100 až 20 000 kPa v přítomnosti katalyzátoru, jehož účinnou složkou jsou kovy VIII. skupiny periodické soustavy nebo jejich sloučeniny, popřípadě v přítomnosti rozpouštědla a popřípadě se poté odstraní chránící skupina T.

2. Způsob přípravy 1-triakontanolu podle bodu 1, vyznačený tím, že odstranění chránící alkoxyalkylové skupiny se provádí hydrolysou ve směsi voda — organické rozpouštědlo v přítomnosti kyseliny.