

CO?C 61/22



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 44045

Kl. 12 o, 21

F. Hoffmann — La Roche & Co. Aktiengesellschaft *)

Bazyleja, Szwajcaria

Sposób wytwarzania kwasów polienokarboksylowych i ich estrów

Patent trwa od dnia 22 listopada 1958 r.

Pierwszeństwo: 27 listopada 1957 r. dla zastrz. 5
(Szwajcaria).

28 sierpnia 1958 r. dla zastrz. 1-4, 6, 7
(Wielka Brytania).

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania kwasów polienokarboksylowych i ich estrów.

Sposób według wynalazku polega na tym, że haloidek fosfoniowy o wzorze: (1), w którym x oznacza atom chlorowca, n oznacza liczbę 0, 1, 2 lub 3, R_1 wodór albo jeżeli $n=0$, wodór lub grupę metylową, a R_2 oznacza na przemian grupę metylową lub wodór, poczynawszy od grupy metylowej, przeprowadza się w odpowiedni fosforan, który następnie kondensuje się z aldehydem o wzorze (2), w którym wiązanie przedstawione linią kropkowaną ma charakter fakultatywny, R_3 oznacza na przemian grupę metylową lub wo-

dór, poczynając od grupy metylowej, a m w przypadku gdy w miejscu R_1 we wzorze (1) stoi grupa metylowa, oznacza liczbę 2, 4 lub 6, a w przypadku gdy w miejscu R_1 we wzorze (1) znajduje się wodór, oznacza liczbę 1, 3 lub 5, przy czym suma n i m nie powinna przekraczać liczby 6. Z utworzonego związku addycyjnego odszczeplą się ewentualnie tlenek trójarylofosfoniowy przez ogrzewanie, przy czym w danym przypadku wiązanie potrójne częściowo się uwodarnia i izomeryzuje, a otrzymany ester ewentualnie poddaje się zmydleniu.

Haloideki fosfoniowe o wzorze (1) obejmują np. następujące związki:

haloidek karboalkoksymetylotrójarylofosfoniowy, haloidek α -karboalkoksyetylotrójarylofosfoniowy, haloidek 3-karboalkoksybuteno-(2)-yl-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są Waldemar Guex, Otto Isler, Rudolf Rüegg i Gottlieb Ryser.

(1)-trójarylofosfoniowy, haloidek 5-karboalkoksy-3-metylopentadieno-(2, 4)-yl-(1)-trójarylofosfoniowy, haloidek-7-karboalkoksy-3-metylooktatrieno-(2, 4, 6)-yl-(1)-trójarylofosfoniowy.

Haloidki trójarylofosfoniowe otrzymuje się przez kondensację estrów odpowiednich chlorowców kwasów, jak np. ester kwasu α -chlorowcooctowego, ester kwasu α -chlorowcopropionowego, ester kwasu γ -chlorowcotyglinowego itd., z trójarylofosfiną, jak np. trójfenylofosfiną w obojętnym rozpuszczalniku, np. benzenie. Potrzebne do tego celu haloidki są nowymi związkami, które można otrzymywać w następujący sposób:

Do roztworu acetylenku litu w ciekłym amoniaku dodaje się ester etylowy kwasu β -acetyloakrylowego w roztworze eterowym i pozostawia się mieszaninę reakcyjną w ciągu 1 godziny pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 30°C. Związek kompleksowy litu rozkłada się przez dodanie stałego chlorku amonowego, rozcieńcza eterem, pozostawia do odparowania nadmiaru amoniaku i odsacza stałą pozostałość. Roztwór eterowy przemywa się nasyconym roztworem chlorku amonowego, suszy i odparowuje w próżni. Otrzymaną syropowatą substancję rozpuszcza się w octanie etylowym i uwodarnia w obecności katalizatora Lindlar'a w normalnych warunkach do 1-karbometoksy-3-metylo-2-hydroksypentadienu-(1, 4), $K_p / 0.03 = 79 - 75^\circ\text{C}$; $n_D^{28} = 1.4672$. Przez traktowanie estru trójbromkiem fosforu w eterze bezwodnym otrzymuje się 1-karbometoksy-3-metylo-5-bromopentadien-(1, 3), $n_D^{29} = 1.5385$.

Przeciwnie, jeśli do opisanego w poprzednim ustępie 1-karboalkoksy-3-metylo-3-hydroksypentadienu-(1, 4) dodaje się taką samą ilość dwuhdropiranu i 1% kwasu mineralnego, otrzymuje się ester β -czterohdropiranylowy, który po wymyciu kwasu mineralnego roztworem kwaśnego węglanu sodowego poddaje się destylacji w próżni w celu oddestylowania nadmiaru dwuhdropiranu; $K_p / 0.05 = 85 - 90^\circ\text{C}$; $n_D^{23} = 1.4640$. Otrzymany produkt uwodarnia się w poczwórnej ilości eteru naftowego (temperatury wrzenia 60 - 80°C) w obecności małej ilości chinoliny i katalizatora Lindlar'a, aż do przyłączenia równoważnej ilości wodoru. Przez rozpuszczenie otrzymanego estru w pięciokrotnej ilości eteru i traktowanie wodorkiem litowoglinowym w temperaturze od - 30°

do - 20°C i obróbce w zwykły sposób otrzymuje się odpowiedni alkohol pierwszorzędowy, który po dwugodzinnym wytrząsaniu z pięciokrotną ilością braunsztynu w eterze naftowym utlenia się do odpowiedniego aldehydu. Surowy produkt powinien być oczyszczony od addycyjnych połączeń kwaśnego węglanu. Otrzymuje się 4-metylo-4-czterohdropiranylooksyheksadien-(2, 5)-al-(1), $n_D^{26} = 1.4825$; maksimum absorpcyjne przy 220 m μ ; $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 670$ (w etanolu).

Otrzymany aldehyd dodaje się do roztworu α karboalkoksyetylideno)-trójfenylofosforanu w chlorku metylenu i ogrzewa się w ciągu 5 godzin pod chłodnicą zwrotną. Otrzymany ester oczyszcza się za pomocą przesączenia przez pięciokrotną ilość silnie aktywnego tlenku glinowego i otrzymuje się po odparowaniu w próżni rozpuszczalnika ester pod postacią jasnego oleju; $n_D^{22} = 1.5110$; maksimum absorpcyjne przy 260 m μ .

$E_{1\text{cm}}^{1\%} = 870$. Produkt rozpuszcza się w podwójnej ilości alkoholu, po ochłodzeniu do temperatury 5°C dolewa się 20 ml 63% kwasu bromowodorowego, miesza się w ciągu 2 godzin, zobojętnia się i zagęszcza w próżni. Otrzymuje się ester metylowy kwasu 2, 6-dwumetylo-8-bromooktatrien-(2, 4, 6)-owego-(1) w postaci żółtej pozostałości; $n_D^{24} = 1.5430$, maksimum absorpcyjne przy 300 m μ ; $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 950$ (w eterze naftowym).

Aldehydy o wzorze (2) posiadają boczny łańcuch z bezpośrednio sprzężonymi wielokrotnymi wiązaniami. W miejscu oznaczonym we wzorze można podwójne wiązanie zastąpić przez wiązanie potrójne. Rodnik R_3 oznacza na przemian grupę metylową lub wodór, przy czym R_3 leżący najbliżej wiązania, które może być zarówno podwójne lub potrójne oznacza zawsze rodnik metylowy. Jeżeli dla przykładu m oznacza liczbę 3, to aldehyd odpowiada następującemu wzorowi (3), podczas gdy aldehydowi, jeśli $m = 6$ odpowiada następujący wzór (4).

Z aldehydów tych przez przedłużenie łańcucha można otrzymać 13-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-2, 7, 11-trójmetylotridekaheksaen (2, 4, 6, 8, 10, 12)-al-(1) albo 13-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-2, 7, 11-trójmetylotridekapeentaen-2, 6, 8, 10, 12)-in-(4)-al-(1). W tym celu poddaje się wspomniane aldehydy kondensacji z eterem winylalkilowym na przemian z eterem pro-

penyloalkilowym, zaczynając od kondensacji z eterem winyloalkilowym aż do osiągnięcia pożądanej długości łańcucha. Każdą tego rodzaju kondensację przeprowadza się w znany sposób przez acetalowanie aldehydów, kondensację z winylo- względnie propenyloalkilowym eterem i traktowanie kwasem otrzymanego eteroacetalu aż do przedłużenia łańcucha aldehydu o 2, ewentualnie 3 atomy węgla.

Wyżej wymieniony 13-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylol]-2, 7, 11-trójmetylotridekapedentaen-(2, 6, 8, 10 12)-in-(4)-al-(1) jest nowym związkiem, który np. można otrzymać przez metaloorganiczną kondensację 10-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylol]-4, 8-dwumetylodekatrien-(4, 6, 8)-in-(1)-ol-(3) ze związkiem 3-izopropoksy-2-metylopropeno-(2)-alu-(1) i traktowanie otrzymanego 13-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylol]-2, 7, 11-trójmetylo-1-izopropoksytridekatetraen-(1, 7, 9, 11)-in-(4)-diolu-3, 6 kwasem p-toluenosulfonowym. Potrzebny 3-izopropoksy-2-metylopropeno-(2)-al-(1) otrzymuje się na drodze kondensacji ortomrówczanu etylowego z eterem propenyloetylowym w obecności związku kompleksowego eteru z trójfluorkiem borowym do 1, 1, 3, 3-czteroeoteksy-2-metylopropanu (temperatura wrzenia 93°C/10 mm, $n_D^{20} = 1.4132$), po czym ten ostatni związek

poddaje się hydrolizie kwasowej w roztworze wodnym w celu otrzymania wolnego aldehydu metylomalonowego i poddaje się eterowaniu na drodze destylacji azeotropowej z benzenem i alkoholem izopropylowym w obecności kwasu p-toluenosulfonowego jako katalizatora.

W pierwszym stadium sposobu według wynalazku należy haloidek fosfoniowy o wzorze (1) przeprowadzić w odpowiedni fosforan. W celu odszczepienia wodoru ze związku o wzorze (2) wymienia się sole fosfoniowe ze związkami metaloorganicznymi, jak np. fenylolitem lub alkoholanem metali alkalicznych np. etylanem sodowym. Reakcję należy prowadzić w rozpuszczalniku obojętnym, jak np. eter lub alkohol, szczególnie korzystne jednak jest użycie chlorku metylenu przy wykluczeniu obecności tlenu.

Według innego sposobu postępowania traktuje się haloidek fosfoniowy wodnymi roztworami alkaliów, np. rozcieńczonym ługiem sodowym. Otrzymuje się przy tym np. z haloideku karboalkoksymetylotrójfenylofosfoniowego ewentualnie z bromku (α -karboalkoksyetylo)-trójfenylofosfoniowego odpowiedni karboalkoksymetyleno-trójfenylofosforan lub (α -karboalkoksyetylide-

no)-trójfenylofosforan w postaci czystych krystalicznych związków, które mogą być przechowywane bez rozkładu.

W drugim stadium sposobu według wynalazku kondensuje się fosforan z aldehydem o wzorze (2). W tym celu używa się równoważnych ilości składników lub nadmiaru związku fosfinowego i reakcję prowadzi się w obojętnym rozpuszczalniku takim, jak eter, eter naftowy, benzen, chlorek metylenu, dioksan lub czterohydrofuran. Składniki miesza się korzystnie w temperaturze pokojowej, przy czym celowe jest zastąpienie powietrza gazem obojętnym, np. azotem. Zastosowanie chlorku metylenu jako rozpuszczalnika jest szczególnie celowe.

Produkty kondensacji ulegają stopniowo rozkładowi w temperaturze pokojowej na ester kwasu polienokarboksylowego i odpowiedni tlonek trójarylofosfinowy. Ogrzewanie przyspiesza tę reakcję. Rozkład przeprowadza się łatwo przez wielogodzinne ogrzewanie do wrzenia w roztworze chlorku metylenu pod chłodnicą zwrotną.

W przypadku, gdy otrzymany ester posiada wiązanie potrójne, można je poddać częściowemu uwodornieniu i izomeracji. Przeprowadza się to w znany sposób, np. przez uwodornienie zawiesiny wymienionych esterów o wiązaniu potrójnym w obojętnym rozpuszczalniku, jak np. octanie etylu, toluenie, eterze naftowym itd., w obecności zatrutego ołowiem katalizatora palladowego. Utworzone związki o budowie cis można ewentualnie poddawać izomeryzacji na odpowiednie związki — trans znanymi metodami, przede wszystkim przez ogrzewanie. Tak jak ester o wiązaniu potrójnym, estry bez wiązania potrójnego można również w znany sposób zmydlać do odpowiednich kwasów. W tym celu należy ester rozpuścić w obojętnym rozpuszczalniku, jak np. w eterze i traktować alkoholowym roztworem wodorotlenku alkalicznego, przede wszystkim roztworem ługu sodowego w metanolu, w temperaturze pokojowej, w atmosferze azotu.

Otrzymane sposobem według wynalazku kwasy i estry są krystalicznymi związkami barwy żółtej, czerwonej lub fioletowej, nadzwyczaj trwałe. Związki te mają zastosowanie zarówno jako barwniki spożywcze, jak też jako dodatek do paszy dla drobiu w celu pigmentacji żółtka lub nóg, dziobów, skóry, tłuszczu i mięsa. Związki bez wiązania potrójnego działają podobnie jak witamina A.

Szczególne wartościowe barwniki otrzymuje

się przez kondensację aldehydu o wzorze (2) o 27 atomach węgla z odpowiednim estrem, o 30 atomach węgla lub przez kondensację aldehydu, zawierającego 30 atomów węgla z odpowiednim estrem o 40 kolejnych atomach węgla.

Przykład I. Kwas all-trans-4, 9, 13-trójmetylo-15-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-pentadekaheptaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14)-owy-(1) i jego ester metylowy. 65.6 g bromku trójfenylokarbometoksymetylofosfoniowego w 300 ml suchego chlorku metylenowego dodaje się w atmosferze azotu, mieszając do 75 ml 2-n roztworu metylanu sodowego w alkoholu metylowym. Po upływie 30 minut wkrapla się w ciągu 5 minut roztwór 44.6 g 2, 7, 11-trójmetylo-13-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-tridekapentaen-(2, 6, 8, 10, 12)-in-(4)-alu-(1) w 300 ml chlorku metylenowego i ogrzewa się do wrzenia mieszaninę pod chłodnicą zwrotną w ciągu 5 godzin. Następnie sączy się roztwór w chlorku metylenowym, przemycza wodą i po wysuszeniu nad siarczanem sodowym sączy się przez kolumnę wypełnioną 200 g tlenku glinu (aktywność I stopnia odaktywniona — 4%—ami wody). Roztwór się stęży i zadaje powoli metanolem aż do rozpoczęcia się krystalizacji. Otrzymuje się 46.2 g estru metylowego kwasu 4, 9, 13-trójmetylo-15-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-pentadekaheksaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14)-in-(6)-owego-(1) w postaci pomarańczowych kryształów; temperatura topnienia 114 — 116°C, maksimum absorpcji przy 407 m μ , $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 1850$ (w eterze naftowym). 10 g estru metylowego kwasu 4, 9, 13-trójmetylo-15-[2, 6, 6-trójmetylocyklohekseno-(1)-ylo]-pentadekaheksaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14)-in-(6)-owego-(1) wytrząsa się w 100 ml eteru naftowego (zakres temperatur wrzenia 80 — 105°C) z 1 g katalizatora (pallad na węglanie wapnia zatruty ołowiem) i 0,3 ml chinoliny w temperaturze 20° C w atmosferze wodoru, przy czym 900 ml wodoru ulega pochłonięciu. Roztwór sączy się, odparowuje w wysokiej próżni i pozostałość wytrząsa się w 50 ml eteru naftowego (zakres temperatury wrzenia 40 — 45°C). Otrzymuje się 8 g estru metylowego kwasu 6, 7-monocis-4, 9, 13-trójmetylo-15-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-pentadekaheptaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14)-owego-(1) w postaci drobnokrystalicznego proszku; temperatura topnienia 103 — 105°C maksima absorpcyjne przy 305—423 m μ ; $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 790$ i 1710 (w eterze naftowym), 7.5 g związku-

cis ogrzewa się do wrzenia z 40 ml eteru naftowego (zakres temperatury wrzenia 80 — 105°C) w ciągu 8 godzin, w atmosferze dwutlenku węgla, pod chłodnicą zwrotną, a następnie ochładza się do temperatury 0°C. Otrzymuje się czerwono-pomarańczowe kryształy estru metylowego kwasu all-trans-4, 9, 13-trójmetylo-15-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-pentadekaheptaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14)-owego-(1) temperatura topnienia 129 — 130°C, maksimum absorpcji przy 426 m μ ; $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 2355$ z przegięciem przy 445 m μ (w eterze naftowym). Z ługu macierzystego przez powtórne ogrzewanie do wrzenia można otrzymać dalszą ilość produktu. W celu wydalenia należy 1 g estru w 200 ml 10%-owego metanoleowego roztworu ługu potasowego i 200 ml eteru mieszać w ciągu 2 dób w atmosferze azotu, w temperaturze 20°C. Następnie rozcieńcza się wodą i ekstrahuje eterem. Wodny roztwór kwasu zakwasza się rozcieńczonym kwasem solnym i wydzielony produkt odsącza się. Kwas all-trans-4, 9, 13-trójmetylo-15-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-pentadekaheptaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14)-owy-(1) można przekrystalizować w benzenie; maksimum absorpcyjne przy 430 m μ ; $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 2235$ (w eterze naftowym).

Przykład II. Ester metylowy kwasu 4, 9, 13-trójmetylo-15-[2, 6, 6-trójmetylocyklohekseno-(1)-ylo]-pentadekaheksaen-(2, 4, 8, 10, 12, 14)-in-(6)-owego-(1). Do 70 g bromku trójfenylokarbometoksymetylofosfoniowego w 1500 ml zimnej wody dodaje się kroplami mieszając rozcieńczony ług sodowy aż do reakcji alkalicznej wobec fenoloftaleiny. Następnie sączy się, suszy i poddaje się krystalizacji w octanie etylu z dodatkiem eteru naftowego. Otrzymuje się bezbarwne pryzmatyczne kryształy karbometoksymetylenofoforanu, o temperaturze topnienia 162 — 163°C. 53 g karbometoksymetylenotrójfenylofosforanu w 300 ml suchego chlorku metylenu dodaje się mieszając w ciągu 5 minut w atmosferze azotu do roztworu 44.6 g 2, 7, 11-trójmetylo-13-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-tridekapentaen-(2, 6, 8, 10, 12)-in-(4)-alu-(1) w 300 ml chlorku etylenu i poddaje się obróbce tak jak opisano w przykładzie I. Otrzymuje się 48 g estru metylowego kwasu 4, 9, 13-trójmetylo-15-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-pentadekaheksaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14)-in-(6)-owego-(1) w postaci pomarańczowo-czerwonych kryształów o temperaturze topnienia 114 — 116°C.

Przykład III. Kwas all-trans-2, 6, 11, 15-czterometylo-17-[2, 6,6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-heptadekaoktaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16)-owy-(1) i jego ester metylowy.

54 g bromku trójfenylo- (α -karbometoksyetylo)-fosfoniowego w 300 ml suchego bromku etylenu dodaje się mieszając w atmosferze azotu do 52 ml 2-n roztworu metylanu sodowego w alkoholu metylowym, po upływie 30 minut wkrapla się w ciągu 5 minut 19.6 g 4, 9, 13-trójmetylo-15-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-pentadekahexsaen-(2, 4, 8, 10, 12, 14)-in-(6)-alu-(1) w 200 ml chlorku metylenu i ogrzewa się do wrzenia mieszaninę w ciągu 6 godzin pod chłodnicą zwrotną. Następnie roztwór w chlorku metylenu sączy się i poddaje się obróbce jak podano w przykładzie I. Otrzymuje się 19.8 g estru metylowego kwasu 2, 6, 11, 15-czterometylo-17-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-heptadekaheptaen-(2, 4, 6, 10, 12, 14, 16)-in-(8)-owego-(1) w postaci pomarańczowo-czerwonych kryształów; temperatura topnienia 115 – 117°C, maksimum absorpcyjne przy 423 m μ ; $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 1950$ z przegięciem przy 445 m μ (w eterze naftowym).

10 g estru metylowego kwasu 2, 6, 11, 15-czterometylo-17-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-heptadekaheptaen-(2, 4, 6, 10, 12, 14, 16)-in-(8)-owego-(1) wytrząsa się w 150 ml eteru naftowego (zakres temperatur wrzenia 80 – 105°C), z 0.3 ml chinoliny i 1.5 g katalizatora palladowego na węglanie wapnia zatrutego ołowiem, w temperaturze 20°C w atmosferze wodoru, przy czym 650 ml wodoru ulega pochłonięciu. Przy tym wykrysalizowuje się częściowo uwodorniony produkt. Produkt oddziela się przez rozpuszczenie w chlorku metylenu i odsąca od katalizatora. Uwadarniany roztwór zawiera jeszcze nieco materiału wyjściowego i dostarcza przy powtórnym uwodornieniu dalszą ilość produktu. Roztwór w chlorku metylenu odparowuje się w próżni osiągniętej pompą wodną w temperaturze pokojowej i otrzymuje się 8 g estru metylowego kwasu 8, 9-mono-cis-2, 6, 11, 15-czterometylo-17-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-heptadekaoktaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16)-owego-(1), który po rozpuszczeniu w chlorku metylenu z dodatkiem eteru naftowego przekrysalizowuje się w temperaturze 20°C; temperatura topnienia 131 – 133°C, maksimum absorpcyjne przy 324 i 443 m μ , $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 1040$ i 1780 z przegięciem przy 465 m μ (w eterze naftowym).

7.4 g związku - cis w 40 ml eteru naftowego (zakres temperatur wrzenia 80 – 105°C) ogrzewa się do wrzenia w ciągu 5 godzin w atmosferze dwutlenku węgla pod chłodnicą zwrotną i następnie ochładza się do 0°C. Otrzymuje się czerwone kryształy estru metylowego kwasu all-trans-2, 6, 11, 15-czterometylo-17-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-heptadekaoktaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16)-owego-(1); temperatura topnienia 136 – 137°C, maksimum absorpcyjne przy 445 i 471 m μ ; $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 2575$ i 2160 (w eterze naftowym).

Z ługu macierzystego przez powtórne ogrzanie do wrzenia można otrzymać dalszą ilość produktu.

W celu zmydlenia 1.1 g estru w 300 ml eteru zadaje się 300 ml 104 ługu potasowego w alkoholu metylowym i miesza się w ciągu 2 dób w temperaturze 20°C w atmosferze azotu. Następnie rozcieńcza się wodą i ekstrahuje eterem. Roztwór eterowy sączy się, a osad po zadaniu wodą zakwasza się rozcieńczonym kwasem solnym i odsąca. Otrzymuje się 0.9 g kwasu all-trans-2, 6, 11, 15-czterometylo-17-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-heptadekaoktaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16)-owego-(1), który przekrysalizowuje się w benzenie; temperatura topnienia 189–190°C, maksimum absorpcyjne przy 448 m μ , $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 2515$ z przegięciem przy 472 m μ (w eterze naftowym).

Przykład IV. Ester metylowy kwasu 2, 6, 11, 15-czterometylo-17-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-heptadekaheptaen-(2, 4, 6, 10, 12, 14, 16)-in-(3)-owego-(1).

Do 60 g bromku trójfenylo- (α -karbometoksyetylo)-fosfoniowego w 1500 ml zimnej wody dodaje się kroplami mieszając rozcieńczony ług sodowy aż do reakcji alkalicznej wobec fenolftaleiny. Następnie odsąca się, suszy i przekrysalizowuje w octanie etylu z dodatkiem eteru naftowego. Otrzymuje się prawie bezbarwne igły (α -karbometoksyetylideno)-trójfenylofosforanu; temperatura topnienia 152 – 153°C. 47 g (α -karbometoksyetylideno)-trójfenylofosforanu w 300 ml suchego chlorku metylenu dodaje się mieszając w ciągu 5 minut w atmosferze azotu do roztworu 19.6 g 4, 9, 13-trójmetylo-15-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-pentadekahexsaen-(2, 4, 8, 10, 12, 14)-in-(6)-alu-(1) w 200 ml chlorku metylenu i poddaje się obróbce w sposób opisany w przykładzie III. Otrzymuje się 20.1 g estru metylowego kwasu 2, 6, 11, 15-cztero-

metrylo-17-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-heptadekaheptaen-(2, 4, 6, 10, 12, 14, 16)-in-(8)-owego-(1) w postaci pomarańczowo-czerwonych kryształów.

Przykład V. Kwas all-trans-4, 8, 13, 17-czterometrylo-19-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-nonadekanaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18)-owego-(1) i jego ester metylowy.

12.4 bromku trójfenylokarboksymetylofosfoniowego w 60 ml suchego chlorku metylenu i 14.1 ml 2-n roztworu etylanu sodowego w alkoholu metylowym oraz 10 g 2, 6, 11, 15-czterometrylo-17-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-heptadekaheptaen-(2, 4, 6, 10, 12, 14, 16)-in-(8)-al-(1) w 60 ml chlorku metylu poddaje się obróbce w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymuje się 10 g estru metylowego kwasu 4, 8, 13, 17-czterometrylo-19-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-nonadekaoktaen-(2, 4, 6, 8, 12, 14, 16, 18)-in-(10)-owego-(1) w postaci brązowo zabarwionych kryształów; temperatura topnienia 153 – 154°C, maksimum absorpcyjne przy 464 m μ ; $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 2110$ i 1670 (w eterze naftowym).

8 g estru metylowego kwasu 4, 8, 13, 17-czterometrylo-19-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-nonadekaoktaen-(2, 4, 6, 8, 12, 14, 16, 18)-in-(10)-owego-(1) w 40 ml toluenu, 100 ml eteru naftowego (zakres temperatur wrzenia 80–105°C) i 0.3 ml chinoliny wytrząsa się z 1 g katalizatora palladowego na węglanie wapniowym, zatrutego ołowiem, w temperaturze 20°C w atmosferze azotu, aż do pochłonięcia około 500 ml wodoru. Pozostawia się przez noc w temperaturze 0°C, sączy i oddziela od katalizatora przez rozpuszczenie w chlorku metylenu, przesączenie i odparowanie rozpuszczalnika. Otrzymuje się 7.5 g estru metylowego kwasu 10, 11-monocis-4, 8, 13, 17-czterometrylo-19-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-nonadekanaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18)-owego-(1), który przekrystalizowuje się przez rozpuszczenie w chlorku metylenu z dodatkiem eteru naftowego; temperatura topnienia 138 – 140°C, maksimum absorpcyjne przy 342 i 461 m μ , $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 1303$ i 1805 z przegięciem przy 481 m μ (w eterze naftowym).

7 g związku cis w 40 ml eteru naftowego (zakres temperatury wrzenia 80–105°C) ogrzewa się do wrzenia w ciągu 7 godzin pod chłodnicą zwrotną w atmosferze azotu. Następnie dodaje się 70 ml eteru naftowego (zakres temperatury wrzenia 40–45°C) i pozostawia na noc w tempe-

raturze 0°C. Otrzymuje się 5 g estru metylowego kwasu all-trans-4, 8, 13, 17-czterometrylo-19-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18)-owego-(1), który przekrystalizowuje się w eterze naftowym (zakres temperatury wrzenia 80 – 105°C); czerwono-fioletowe kryształy, temperatura topnienia 145 – 147°C, maksimum absorpcyjne przy 464 i 491 m μ , $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 2570$ i 1975

(w eterze naftowym). Z ługu macierzystego można przez powtórne ogrzewanie do wrzenia uzyskać dalszą ilość produktu.

W celu zmydlenia zadaje się 1.5 g estru w 700 ml eteru, 350 ml 10%-owego roztworu ługu potasowego w metanolu i miesza się w ciągu dwóch dob w atmosferze azotu. Następnie rozcieńcza się wodą i ekstrahuje eterem. Roztwór eterowy przesącza się, a osad po dodaniu wody zakwasza się rozcieńczonym kwasem solnym i sączy. Otrzymuje się 1, 2 g kwasu all-trans-4, 8, 13, 17-czterometrylo-19-[2, 6, 6-trójmetyloheksen-(1)-ylo]-nonadekanaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18)-owego-(1), który przekrystalizowuje się z benzenu; temperatura topnienia 190 – 191°C, maksima absorpcyjne przy 458 i 495 m μ , $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 2495$ i 1990 (w eterze naftowym).

Przykład VI. Kwas all-trans-2, 6, 10, 15, 19-pentametylo-21-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-henejkozadekaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20)-owy-(1) i jego ester metylowy.

21.5 g bromku trójfenylo- α -karbometoksyetylo)-fosfoniowego w 120 ml suchego chlorku metylenu traktuje się 21 ml 2-n roztworu metylanu sodowego w alkoholu metylowym i 9.2 g 4, 8, 13, 17-trójmetylo-19-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-nonadekaoktaen-(2, 4, 6, 8, 12, 14, 16, 18)-in-(10)-alu-(1) w 80 ml chlorku metylenu oraz poddaje się obróbce w sposób opisany w przykładzie III. Otrzymuje się kryształy barwy miedzianej estru metylowego kwasu 2, 6, 10, 19-pentametylo-21-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-henejkozanonaen-(2, 4, 6, 8, 10, 14, 16, 18)-in-(12)-owego-(1) w ilości 10 g, temperatura topnienia 161 – 163°C, maksimum absorpcyjne przy 450 i 479 m μ , $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 2320$ i 1820 (w eterze naftowym).

9.5 g estru metylowego kwasu 2, 6, 10, 15, 19-pentametylo-21-[2, 6, 6-trójmetyloheksen-(1)-ylo]-henejkozanonaen-(2, 4, 6, 8, 10, 14, 16, 18, 20)-in-(12)-owego-(1) w 100 ml toluenu wytrząsa się z 1 g katalizatora palladowego na węglanie wapniowym, zatrutego ołowiem i 0.3 ml

chinoliny w temperaturze 20°C w atmosferze wodoru aż do pochłonięcia około 500 ml wodoru. Dodaje się 200 ml eteru naftowego (zakres temperatury wrzenia 40–45°), pozostawia się na 24 godziny w lodówce, przesącza i oddziela od katalizatora przez rozpuszczenie w chlorku metylenu, przesączenie i odparowanie rozpuszczalnika. Otrzymuje się 8 g estru metylowego kwasu 12, 13-mono-cis-2, 6, 10, 15, 19-pentametylo-21-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-henejkozadekaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20)-owego-(1), który przekształca się przez rozpuszczenie w chlorku metylenowym z dodatkiem eteru naftowego, otrzymuje się szaro-fioletowe kryształy o temperaturze topnienia 133°C, maksima absorpcyjne przy 361, 472 i 500 m μ , $E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 1435$, 1895 i 1430 (w eterze naftowym).

7.5 g związku – cis w 80 ml eteru naftowego (zakres temperatury wrzenia 80–105°C) ogrzewa się do wrzenia w ciągu nocy w atmosferze dwutlenku węgla pod chłodnicą zwrotną i następnie pozostawia się w ciągu 12 godzin w temperaturze 0°. Otrzymuje się 5.5 g estru metylowego kwasu all-trans-2, 6, 10, 19-pentametylo-21-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-henejkozadekaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20)-owego-(1) w postaci fioletowych kryształów o temperaturze topnienia 140 – 141°C, maksima absorpcyjne przy 476 i 505 m μ , $E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 2630$ i 1790 z przebiegiem przy 455 m μ (w eterze naftowym).

Produkt poddaje się krystalizacji w eterze naftowym (zakres temperatury wrzenia 80 – 105°C). Z ługu macierzystego przez powtórna krystalizację można otrzymać dalszą ilość produktu. W celu zmydlenia 1.5 g estru w 700 ml eteru i 350 ml 10%-owego roztworu ługu potasowego w alkoholu metylowym miesza się w ciągu 2 dób w atmosferze azotu w temperaturze 20°C oraz poddaje się obróbce jak w przykładzie V. Otrzymuje się 1,2 g kwasu all-trans-2, 6, 10, 15, 19-pentametylo-21-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-henejkozadekaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20)-owego-(1), który przekształca się w benzenie; temperatura topnienia 192 – 193°C, maksima absorpcyjne przy 479 i 507 m μ , $E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 2500$ i 1990 (w eterze naftowym).

Przykład VII. Kwas all-trans-4, 8, 12, 17, 21-pentametylo-23-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-trikozaundekaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22)-owy-(1) i jego ester metylowy.

Do 7.7 g bromku trójfenylokarbometoksymetylofosfoniowego w 40 ml suchego chlorku metylenu dodaje się 8.8 ml 2-n roztworu metylanu sodowego w alkoholu metylowym i 7.2 g 2, 6, 10, 15, 19-pentametylo-21-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-henejkozadekaen-(2, 4, 6, 8, 10, 14, 16, 18, 20)-in-(12)-alu-(1) w 100 ml chlorku metylenu i poddaje się obróbce w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymuje się 7 g estru metylowego kwasu 4, 8, 12, 17, 21-pentametylo-23-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-yl]-trikozaundekaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 18, 20, 22)-in-(14)-owego-(1) w postaci kryształów barwy miedzianej; temperatura topnienia 181 – 182°C, maksima absorpcyjne przy 463 i 492 m μ , $E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 2470$ i 1870 (w eterze naftowym).

5.5 g estru metylowego kwasu 4, 8, 12, 17, 21-pentametylo-23-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-trikozaundekaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 18, 20, 22)-in-(14)-owego-(1) w 150 ml toluenu, 0.3 g chinoliny i 1 g katalizatora palladowego na węglanie wapniowym, zatrutego ołowiem, wytrząsa się w atmosferze azotu w temperaturze 20°C i poddaje obróbce w sposób opisany w przykładzie V. Otrzymuje się w sumie 4.5 g estru metylowego kwasu 14, 15-mono-cis-4, 8, 12, 17, 21-pentametylo-23-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-trikozaundekaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22)-owego-(1) o maksymach absorpcyjnych przy 380, 487 i 516 m μ , $E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 1175$, 2100 i 1555, który już przez przekształcowanie częściowo przechodzi w związek all-trans. Dla całkowitej izomeryzacji produkt ogrzewa się do wrzenia w 100 ml eteru naftowego (zakres temperatury wrzenia 80–105°C) w ciągu 6 godzin, w atmosferze azotu, pod chłodnicą zwrotną i poddaje się obróbce w sposób opisany w przykładzie III. Otrzymuje się ester metylowy kwasu all-trans-4, 8, 12, 17, 21-pentametylo-23-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-trikozaundekaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22)-owego-(1) w postaci ciemno-fioletowych kryształów; temperatura topnienia 165 – 166°C, maksima absorpcyjne przy 488 i 520 m μ , $E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 2850$ i 2240 z przebiegiem przy 468 m μ (w eterze naftowym).

W celu zmydlenia 1.1 g estru w 700 ml eteru i 350 ml 10% roztworu ługu potasowego w metanolu poddaje się obróbce jak podano w przykładzie V. Otrzymuje się kwas all-trans-4, 8, 12, 17, 21-pentametylo-23-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-

(1)-ylo]-trikozaundekaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22)-owy-(1) w postaci czerwonego drobno-kryształicznego proszku, który przekrystalizowuje się w toluenie, temperatura topnienia 201 – 203°C maksuma absorpcyjne przy 492 i 520 m μ , $E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 2485$ i 1925 (w eterze naftowym).

Przykład VIII. Kwas all-trans-2, 6, 10, 14, 19, 23-heksametylo-25-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-pentakozadodekaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24)-owy-(1) i jego ester metylowy.

Do 10,7 g bromku trójfenylo- (α -karbometoksyetylofosfoniowego w 60 ml suchego chlorku metylenu dodaje się 10,5 ml 2-n roztworu metylanu sodowego w alkoholu metylowym i 5 g związku 4, 8, 12, 17, 21-pentametylo-23-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-trikozaundekaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 18, 20, 22)-in-(14)-alu-(1) w 60 ml chlorku metylenu i poddaje się obróbce w sposób opisany w przykładzie III. Otrzymuje się ester metylowy kwasu 2, 6, 10, 14, 19, 23-heksametylo-25-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-pentakozadodekaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 18, 20, 22, 24)-in-(16)-owego-(1) w ilości 4,2 g, który przekrystalizowuje się w mieszaninie toluenu i eteru naftowego; temperatura topnienia 187 – 188°C, maksuma absorpcyjne przy 473 i 502

m μ , $E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 2720$ i 2110 z przegięciem przy 455 m μ , (w eterze naftowym).

2,8 g estru metylowego kwasu 2, 6, 10, 14, 19, 23-heksametylo-25-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-pentakozadodekaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 18, 20, 22, 24)-in-(16)-owego-(1) w 100 ml toluenu i 0,3 ml chinoliny wyrzasa się z 1,5 g katalizatora palladowego na węglanie wapniowym, zatrutego ołowiem, w atmosferze wodoru, w temperaturze 29°C aż ustanie pochłanianie wodoru. Odsąca się katalizator i odparowuje toluen pod wysoką próżnią w temperaturze pokojowej. Surowy ester metylowy kwasu 16, 17-mono-cis-2, 6, 10, 14, 19, 23-heksametylo-25-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-pentakozadodekaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 18, 20, 22, 24)-owego-(1), maksuma absorpcyjne przy 392, 495 i 526 m μ . z przegięciem przy 474 m μ (w eterze naftowym), ogrzewa się do wrzenia w ciągu nocy w 100 ml eteru naftowego (zakres temperatur wrzenia 80 – 105°C), w atmosferze dwutlenku węgla, następnie pozostawia się w temperaturze 0°C i sący się. Otrzymuje się w sumie 1,7 g estru metylowego kwasu all-trans-2, 6, 10, 14, 19, 23-heksametylo-25-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-penta-

kozadodekaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24)-owego-(1), który przekrystalizowuje się w mieszaninie toluenu i eteru naftowego; temperatura topnienia 176 – 177°C, maksuma absorpcyjne przy 497 i 529 m μ , $E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 2950$ i 2350 z przegięciem przy 475 μ (w eterze naftowym).

W celu zmydlenia 1 g estru w 700 ml eteru i 350 ml 10%-owego roztworu ługu potasowego w metanolu poddaje się obróbce w sposób opisany w przykładzie V. Otrzymuje się kwas all-trans-2, 6, 10, 14, 19, 23-heksametylo-25-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-pentakozadodekaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 18, 20, 22, 24)-owy-(1) w postaci ciemno-fioletowego drobno-kryształicznego, proszku który przekrystalizowuje się w toluenie; maksimum absorpcji przy 507 m μ z przegięciem przy 535 m μ (w eterze naftowym).

Przykład IX. Ester metylowy kwasu 2, 6, 10, 14, 19, 23-heksametylo-25-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-pentakozadodekaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 18, 20, 22, 24)-owego-(1).

9 g (α -karbometoksyetylideno)-trójfenylofosforanu (przyrządzonego według przykładu IV w 50 ml suchego tlenku metylenu miesza się w ciągu 5 minut i dodaje do roztworu 5 g 4, 8, 12, 17, 21-pentametylo-23-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-trikozaundekaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 18, 20, 22)-in-(14)-alu-(1) w 100 ml chlorku metylenu mieszając w ciągu 5 minut, następnie poddaje się obróbce w sposób opisany w przykładzie VIII. Otrzymuje się ester metylowy kwasu 2, 6, 10, 14, 19, 23-heksametylo-25-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-pentakozadodekaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 18, 20, 22, 24)-in-(16)-owego-(1) w ilości 5,2 g pod postacią ciemno-fioletowych kryształów.

Przykład X. Ester metylowy kwasu 2, 6, 11, 15-czterometylo-17-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-heptadekaheptaen-(2, 4, 6, 10, 12, 14, 16)-in-(8)-owego-(1).

36 g bromku fosfoniowego z estru metylowego kwasu α -bromotyglinowego w 150 ml suchego chlorku metylenu traktuje się 37,5 ml 2-n roztworu metylanu sodowego w alkoholu metylowym i 22,3 g związku 2, 7, 11-trójmetylo-13-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-tridekapedentaen-(2, 6, 8, 10, 12)-in-(4)-alu-(1) w 150 ml chlorku metylenu, poddaje się obróbce w sposób opisany w przykładzie I, a otrzymany produkt oczyszcza się przez przekrystalizowanie w eterze naftowym (zakres temperatur wrzenia

80 — 105°C). Otrzymuje się pomarańczowe kryształy estru metylowego kwasu 2, 6, 11, 15-czterometylo-17-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-heptadekaheptaen-(2, 4, 6, 10, 12, 14, 16)-in-(8)-owego-(1), który jest identyczny ze związkiem opisanym jako produkt przejściowy w przykładzie III.

Przykład XI. Ester metylowy kwasu 4, 8, 12, 17, 21-pentametylo-23-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-trikoza-dekaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 18, 20, 22)-in-(14)-owego-(1).

10 g bromku fosfoniowego z estru metylowego kwasu 6-bromo-4-metyloheksadieno-(2, 4)-owego-(1) w 100 ml suchego chlorku metylenu traktuje się 10 ml 2-n roztworu metylanu sodowego w alkoholu metylowym i 3 g 4, 6, 11, 15-czterometylo-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-heptadekaheptaen-(2, 4, 6, 10, 12, 14, 16)-in-(8)-alu-(1) w 50 ml chlorku metylenu i poddaje się obróbce w sposób opisany w przykładzie III. Otrzymuje się kryształy barwy miedzianej estru metylowego kwasu 4, 8, 12, 17, 21-pentametylo-23-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-trikoza-dekaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 18, 20, 22)-in-(14)-owego-(1), który jest identyczny ze związkiem opisanym, jako produkt przejściowy w przykładzie VII.

Przykład XII. Ester metylowy kwasu 2, 6, 10, 14, 19, 23-heksametylo-25-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-pentakozau-dekaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 18, 20, 22, 24)-in-(16)-owego-(1).

10 g bromku fosfoniowego z estru metylowego kwasu 8-bromo-2, 6-dwumetylooktatrieno-(2, 4, 6)-owego-(1) w 100 ml suchego chlorku metylenu traktuje się 9 ml 2-n roztworu metylanu sodowego w alkoholu metylowym i 4 g 4, 6, 11, 15-czterometylo-17-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-heptadekaheptaen-(2, 4, 6, 10, 12, 14, 16)-in-(8)-alu w 50 ml chlorku metylenu i poddaje się obróbce w sposób opisany w przykładzie III. Otrzymuje się ester metylowy kwasu 2, 6, 10, 14, 19, 23-heksametylo-25-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-pentakozau-dekaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 18, 20, 22, 24)-in-(16)-owego-(1), który jest identyczny ze związkiem opisanym jako produkt przejściowy w przykładzie VIII.

Przykład XIII. Ester metylowy kwasu all-trans-4, 8, 12, 17, 21-pentametylo-23-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-trikoza-dekaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22)-owego-(1).

10 g bromku fosfoniowego z estru metylowego kwasu 6-bromo-4-metyloheksadieno-(2, 4)-owego-(1) w 100 ml suchego chlorku metylenu trak-

tuje się 10 ml roztworu metylanu sodowego w alkoholu metylowym i 2 g all-trans-2, 6, 11, 15-czterometylo-17-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-heptadekaoktaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16)-alu-(1) w 40 ml chlorku metylenu i poddaje się obróbce w sposób opisany w przykładzie III. Otrzymuje się ester metylowy kwasu all-trans-4, 8, 12, 17, 21-pentametylo-23-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-trikoza-dekaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22)-owego-(1), który jest identyczny ze związkiem opisanym w przykładzie VII.

Przykład XIV. Ester metylowy kwasu all-trans-2, 6, 10, 14, 19, 23-heksametylo-25-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-pentakozau-dekaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24)-owego-(1).

4.5 g bromku fosfoniowego z estru metylowego kwasu 8-bromo-2, 6-dwumetylooktatrien-(2, 4, 6)-owego-(1) w 50 ml suchego chlorku metylenu traktuje się 4 ml 2-n roztworu metylanu sodowego w alkoholu metylowym i 2 g all-trans-2, 6, 11, 15-czterometylo-17-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-heptadekaoktaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16)-alu-(1) w 30 ml chlorku metylenu i poddaje się obróbce w sposób opisany w przykładzie III. Otrzymuje się ester metylowy kwasu all-trans-2, 6, 10, 14, 19, 23-heksametylo-25-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-pentakozau-dekaen-(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24)-owy(1), który jest identyczny ze związkiem opisanym w przykładzie VIII.

Przykład XV. Ester etylowy kwasu 2, 6, 10, 15, 19-pentametylo-21-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-henejkozanonaen-(2, 4, 6, 8, 10, 14, 16, 18, 20)-in-(12)-owego-(1).

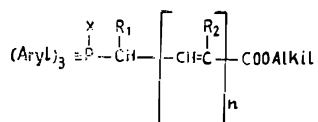
10 g bromku fosfoniowego z estru metylowego kwasu 8-bromo-2, 6-dwumetylooktatrien-(2, 4, 6)-owego-(1) w 100 ml suchego chlorku metylenu traktuje się 9 ml 2-n roztworu metylanu sodowego w alkoholu metylowym i 6 g 2, 7, 11-trójmetylo-13-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-tridekaheptaen-(2, 6, 8, 10, 12)-in-(4)-alu-(1) w 50 ml chlorku metylenu i poddaje się obróbce w sposób opisany w przykładzie III. Otrzymuje się ester etylowy kwasu 2, 6, 10, 15, 19-pentametylo-21-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-henejkozanonaen-(2, 4, 6, 8, 10, 14, 16, 18, 20)-in-(12)-owy-(1) temperatura topnienia 165 — 166°C, maksima absorpcyjne przy 450 i 478 mμ, $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ = 2275 i 1695.

Zastrzeżenia patentowe

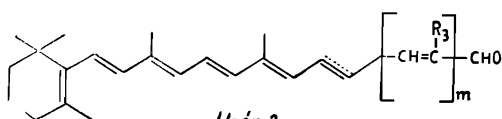
1. Sposób wytwarzania kwasów polienokarboksylowych i ich estrów, znamienny tym, że haloidek fosfoniowy, o wzorze (1), w którym x oznacza atom chlorowca, n oznacza liczbę 0, 1, 2 lub 3, R_1 wodór albo jeżeli $n = 0$, wodór lub grupę metylową, a R_2 oznacza na przemian grupę metylową lub wodór, poczynawszy od grupy metylowej, przeprowadza się w odpowiedni fosforan, który następnie kondensuje się z aldehydem, o wzorze (2), w którym wiązanie przedstawione linią kropkowaną ma charakter fakultatywny, R_3 oznacza na przemian grupę metylową lub wodór, poczynając od grupy metylowej, a m w przypadku gdy w miejscu R_1 we wzorze (1) stoi grupa metylowa oznacza liczbę 2, 4 lub 6, a w przypadku gdy w miejscu R_1 we wzorze (1) znajduje się wodór oznacza liczbę 1, 3, lub 5, przy czym suma n i m nie powinna przekraczać liczby 6, a z utworzonego związku addycyjnego odszczepia się ewentualnie tlenek trójarylofosfinowy przez ogrzewanie ewentualnie wiązanie potrójne częściowo się uwodarnia i izomeryzuje, a otrzymany ester poddaje się ewentualnie zmydleniu.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do kondensacji stosuje się aldehyd, o wzorze (5), w którym R_3 i m posiadają znaczenie podane we wzorze (2).
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że stosuje się jako haloidek fosfoniowy bromek trójfenylo-(α karboalkoksyetylo)-fosfoniowy, a jako aldehyd stosuje się 4, 9, 13-trójmetylo-15-[2, 6, 6-trójmetylo-cykloheksen-(1)-ylo]-pentadekaheksaen-(2, 4, 8, 10, 12, 14)-in-(6)-al-(1).
4. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że stosuje się jako haloidek fosfoniowy bromek trójfenylo-[3, 7-dwumetylo-7-karboalkoksy-heptatrieno-(2, 4, 6)-ylo-(1)]-fosfoniowy, a jako aldehyd 2, 6, 11, 15-czterometylo-17-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo]-heptadekaheptaen-(2, 4, 6, 10, 12, 14, 16)-in-(8)-al-(1).
5. Sposób według zastrz. 1-2, znamienny tym, że stosuje się jako haloidek fosfoniowy bromek trójarylo-[3-metylo-5-karboalkoksy-pentadieno-(2, 4)-ylo-(1)]-fosfoniowy, a jako aldehyd stosuje się 2, 6, 11, 15-czterometylo-17-[2, 6, 6-trójmetylocykloheksen-(1)-ylo-(1)]-heptadekaheptaen-(2, 4, 6, 10, 12, 14, 16)-in-(8)-al-(1).
6. Sposób według zastrz. 1-5, znamienny tym, że haloidek fosfoniowy przeprowadza się w odpowiedni fosforan przez traktowanie wodnymi roztworami alkaliów.
7. Sposób według zastrz. 1-5, znamienny tym, że haloidek fosfoniowy przeprowadza się w odpowiedni fosforan przez traktowanie alkoholowymi roztworami alkaliów w obecności chlorku metylenu, jako rozpuszczalnika.

F. Hoffmann - La Roche & Co
Aktiengesellschaft

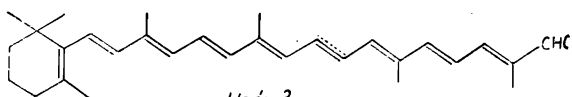
Zastępca: dr Andrzej Au
rzecznik patentowy



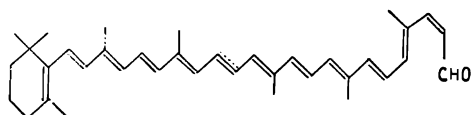
Wzór 1



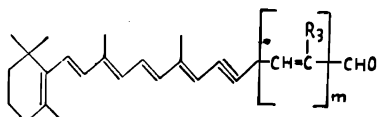
Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4



Wzór 5