

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

99 492

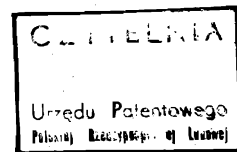
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 25.01.73 (P. 170435)

Pierwszeństwo: 29.09.72 dla zastrz. 3
Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 02.06.75

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1979



Int. Cl.²
C07C 33/10
C07C 21/02

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Wisconsin Alumni Research Foundation, Madison
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania nowych związków jodoalkenyłowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych związków jodoalkenyłowych o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru, rodnik metylowy lub etylowy, R' oznacza atom wodoru, nasycony rodnik węglowodorowy o łańcuchu zawierającym 1—9 atomów węgla, rodnik pentenyłowy, heksenyłowy, cykloheksyłowy lub benzyłowy, n oznacza liczbę całkowitą 0-5, a X oznacza atom wodoru, grupę wodorotlenową, grupę piranoksyłową, grupę o ogólnym wzorze OR", w którym R" oznacza rodnik węglowodorowy o łańcuchu zawierającym 1—5 atomów węgla lub rodnik benzyłowy, albo X oznacza grupę o ogólnym wzorze 2, w którym R" oznacza rodnik węglowodorowy o łańcuchu zawierającym 1—3 atomów węgla lub rodnik benzyłowy, albo też X oznacza grupę o ogólnym wzorze 3, w którym R₁ i R₂ oznaczają rodniki węglowodorowe o 1—5 atomach węgla.

Związki wytwarzane sposobem według wynalazku mają właściwości przeciwbakteryjne i stanowią produkty wyjściowe do wytwarzania prostaglandyn, mających cenne właściwości lecznicze.

Sposobem według wynalazku związki o ogólnym wzorze 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, wytwarza się dwiema analogicznymi drogami. Pierwsza z nich polega na tym, że 1 równoważnik molowy związku o ogólnym wzorze 4, w którym R, R', X i n mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z 2 równoważ-

2

nikami molowymi wodoru dwuizobutyloglinowego i produkt tej reakcji joduje. Otrzymany związek o ogólnym wzorze 1 wyosabnia się znanymi sposobami, przy czym przed wyosobnieniem korzystnie jest potraktować mieszaninę reakcyjną zasadową aminą, zwłaszcza trójalkiloaminą, np. trójetyloaminą lub trójmetyloaminą, gdyż w ten sposób usuwa się niepożądane produkty uboczne i otrzymuje produkt praktycznie biorąc zupełnie czysty. Dla przebiegu tego procesu istotne znaczenie ma stosowanie 2 równoważników molowych wodoru dwuizobutyloglinowego na 1 równoważnik molowy produktu wyjściowego o wzorze 4.

Druga droga wytwarzania związków o ogólnym wzorze 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, polega według wynalazku na tym, że związek o ogólnym wzorze 4, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z trójizobutyloglinem i produkt tej reakcji joduje. Trójizobutyloglin stosuje się w stosunku molowym do związku o wzorze 4 wynoszącym 1 : 1 lub wyższym. Również i w tym przypadku korzystnie jest przed wyosobnieniem produktu reakcji potraktować mieszaninę reakcyjną zasadową aminą, jak podano wyżej.

Jako produkt wyjściowy o wzorze 4 korzystnie stosuje się np. 1-oktynol-3. Odpowiednie są również związki o wzorze 4, w którym R, R' i n mają wyżej podane znaczenie, a X oznacza ugrupowanie eterowe, które ulega hydrolizie pod wpływem sta-

bego kwasu, w tym również etery cykliczne, albo w którym X oznacza ugrupowanie estrowe, np. pochodne 3-acylooktynu-1, takie jak 3-áctoksyoktynu-1. Nasycony rodnik węglowodorowy R' może być również rozgałęziony i np. zamiast 1-oktynołu-3 można stosować 4-, 5- lub 6-metyloheptynoł-3.

Kompleksujący związek glinowy dobiera się tak, aby otrzymać możliwie największą wydajność żądanego produktu. Stwierdzono np., że jeżeli jako produkt wyjściowy o wzorze 4 stosuje się 3-czterowodoropiranoksyoktynu-1, 3-(etoksy)-etoksyoktynu-1 lub 3-acetoksyoktynu-1, to żądany 3-hydroksy-1-jodo-1-transokten otrzymuje się z wydajnością wyższą, jeżeli jako środek kompleksujący stosuje się woderek dwuizobutyloglinu, a nie trójizobutyloglin. Jeżeli jednak jako produkt wyjściowy stosuje się związek o ogólnym wzorze 4, w którym X oznacza grupę wodorotlenową, to jako związek kompleksujący korzystnie jest stosować trójizobutyloglin, gdyż wówczas unika się zanieczyszczeń produktami ubocznymi, takimi jak np. 1-jodo-3-hydroksyoktan i dwujodo-3-hydroksyoktan przy stosowaniu jako produktu wyjściowego 1-oktynołu-3.

Sposobem według wynalazku można wytwarzać łatwo związki o wzorze 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, w postaci ich izomerów trans, co ma duże znaczenie, ponieważ te izomery nadają się szczególnie do wytwarzania fizjologicznie czynnych prostaglandyn i związków o aktywności podobnej do aktywności prostaglandyn.

Związki wytwarzane sposobem według wynalazku stanowią nie tylko produkty pośrednie do wytwarzania prostaglandyn, ale również działają bakteriobójczo na bakterie Gram-dodatnie. W celu wykazania tych właściwości, próbki po 10 ml hodowli *Penicillium* na pożywce agarowej (-1095-C. Fisher Scientific Co) traktuje się w szalkach Petri'ego 0,1 ml 24-godzinnej hodowli badanego mikroorganizmu. Z badanych związków, a mianowicie 3-hydroksy-1-jodo-1-trans-oktenu (związek A) oraz 1-jodo-trans-oktenu (związek B), sporządza się roztwory o stężeniu $1,9 \times 10^{-2}$ m, po czym 0,1 ml roztworu badanego związku wlewa się na krążek z bibuły o średnicy 12,7 mm, umieszczony na płytce agarowej w szalce Petri'ego, poddaje hodowli w temperaturze 25°C w ciągu 48 godzin i mierzy strefę hamowania rozwoju mikroorganizmu. Wyniki podano w następującej tablicy.

Tablica

Badany organizm	Strefa hamowania w mm	
	Związek A	Związek B
<i>Bacillus subtilis</i>	23	—
<i>Sarcina lutea</i>	22	—
<i>Escherichia coli</i>	—	—
<i>Staphylococcus aureus</i>	—	—

Wyniki te świadczą o tym, że związki wytwarzane sposobem według wynalazku, podstawione w pozycji 3, są skuteczne przeciwko bakteriom Gram-dodatnim, podczas gdy podobne związki nie

zawierające podstawnika w pozycji 3 łańcucha węglowodorowego nie są skuteczne.

Przykład I. A. Redukcja jednostopniowa.

2 mole wodoru dwuizobutyloвого dodaje się do roztworu 1 mola alkoholu propargilowego, w bezwodnym heptanie (40 ml/100 milimoli alkoholu propargilowego) w temperaturze poniżej 40°C. Gdy ustanie reakcja egzotermiczna, mieszaninę ogrzewa się w ciągu 2,5 godziny w temperaturze około 50°C, po czym oddestylowuje heptan pod ciśnieniem 0,2 mm Hg i pozostałość rozcieńcza bezwodnym czterowodorofuranem w ilości 40 ml/100 milimoli wodoru dwuizobutyloвого. Otrzymany roztwór chłodzi się do temperatury -50°C i powoli dodaje roztwór 2 moli jodu w bezwodnym czterowodorofuranie (40 ml/100 milimoli jodu), utrzymując temperaturę -50°C. Barwa jodu zanika na początku procesu i wywiązuje się gaz, prawdopodobnie wodór. Po dodaniu 1 równoważnika molowego jodu, wydzielanie gazu ustaje, barwa jodu zanika wolniej i roztwór nabiera czerwonej barwy. Po ukończeniu dodawania jodu mieszaninę reakcyjną pozostawia się do ogrzania do temperatury pokojowej, po czym w temperaturze 20-30°C wkrapla się 20% kwas siarkowy, co powoduje rozkład wytworzonego w czasie reakcji dwuizobutyloalanu. Po ustaniu wydzielania się izobutanu mieszaninę reakcyjną wlewa się do mieszaniny lodu z 20% kwasem siarkowym i ekstrahuje 4 porcjami pentanu. Połączone wyciągi przemywa się kolejno roztworem tiosiarczanu, nasyconym roztworem wodorowęglanu sodu, nasyconym roztworem chlorku sodu, suszy nad siarczanem magnezu i odparowuje, otrzymując 3-hydroksy-1-jodo-1-trans-propen w postaci oleistego produktu barwy żółtej. Po oddestylowaniu wszystkiej lotnych substancji widmo magnetycznego rezonansu jądrowego produktu (CDDl₃) wykazuje obecność pewnej ilości nasyconego jodku, to jest 3-hydroksy-1-jodu-propanu.

B. Redukcja dwustopniowa. Mieszaninę 5,82 ml (100 milimoli) alkoholu propargilowego i 80 ml bezwodnego heptanu miesza się w atmosferze argonu, oziębia w kąpeli lodowatej wody i wkrapla 25 ml (121 milimoli) trójizobutyloglinu tak, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekraczała 10°C. Następnie dodaje się 22 ml (123 milimola) wodoru dwuizobutyloglinu i otrzymany roztwór ogrzewa się do temperatury 50-60°C przez 3 godziny. Rozpuszczalnik oddestylowuje się pod ciśnieniem 20 mm Hg w atmosferze argonu i pozostałość oziębia do temperatury 0°C, po czym powoli rozcieńcza dodając 100 ml bezwodnego czterohydrofuranu. Otrzymany roztwór miesza się w atmosferze argonu w temperaturze -78°C, wkraplając roztwór 62 g jodu w 120 ml bezwodnego czterowodorofuranu. Roztwór o ciemnym zabarwieniu pozostawia się do ogrzania do temperatury pokojowej i następnie powoli wkrapla 150 ml 20% kwasu siarkowego. W celu utrzymywania ochłodzonej mieszaniny reakcyjnej w temperaturze 20-30°C stosuje się łaźnię lodową. Następnie mieszaninę rozcieńcza się dodając 250 ml wody i ekstrahuje 4 porcjami po 250 ml octanu etylu. Połączone eks-

trakty przemywa się kolejno nasyconym roztworem wodnym wodorowęglanu sodu, wodnym roztworem tiosiarczanu sodu i ponownie nasyconym wodnym roztworem wodorowęglanu sodu, suszy (Na_2SO_4) i odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując oleisty produkt o ciemnej barwie, który rozpuszcza się w 125 ml bezwodnej trójetyloaminy i ogrzewa w atmosferze argonu w temperaturze 85–95°C w ciągu 23 godzin. Nadmiar trójetyloaminy odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość wytrząsa z octanem etylu i 10% HCl. Fazę wodną ekstrahuje się trzykrotnie octanem etylu, połączone ekstrakty prze-mywa solanką, suszy (MgSO_4) i odparowuje próżniowo, otrzymując 7,3 g ciemnego oleju, który po destylacji daje 4,2 g (22,8%) czystego trans-1-jodo-3-hydroksy-1-propenu o temperaturze wrzenia 115–120°C (28 mm Hg); NMR (CDCl_3) δ 3,1 (1H, szeroki pik) 4,07 (2H, d, J — 4,5 Hz), 6,34 (1H, d, J — 15 Hz) oraz 6,73 ppm (1H, d-t, J — 15, 4,5 Hz); IR (błona) 920, 960, 1005, 1070, 1170, 1235, 1610, 2860, 2925, oraz 3199–3600 cm^{-1} (szeroki).

Przykład II. A. Redukcja jednostopniowa.

2 mole wodoru dwuizobutyloglinowego dodaje się do roztworu 1 mola 1-heptynolu-3 w bezwodnym heptanie (40 ml/100 milimoli 1-heptyn-3-olu) w temperaturze poniżej 40°C. Gdy ustanie reakcja egzotermiczna, mieszaninę ogrzewa się w ciągu 2,5 godziny w temperaturze około 50°C, po czym oddestylowuje heptan pod ciśnieniem 0,2 mm Hg i pozostałość rozcieńcza bezwodnym czterowodorofuranem w ilości 40 ml/100 milimoli wodoru dwuizobutyloglinowego. Otrzymany roztwór chłodzi się do temperatury –50°C i powoli dodaje roztwór 2 moli jodu w bezwodnym czterowodorofuranie (40 ml/100 milimoli jodu), utrzymując temperaturę –50°C. Barwa jodu znika na początku procesu i wywiązuje się gaz, prawdopodobnie wodor. Po dodaniu 1 równoważnika molowego jodu wydzielanie gazu ustaje, barwa jodu znika powoli i roztwór nabiera barwy czerwonej. Po ukończeniu dodawania jodu pozostawia się mieszaninę do ogrzania do temperatury pokojowej, po czym w temperaturze 20–30°C wkrapla 20% kwas siarkowy, co powoduje rozkład wytworzonego dwuizobutyloalanu. Po ustaniu wydzielania się izobutanu, mieszaninę reakcyjną wlewa się do mieszaniny lodu z 20% kwasem siarkowym i ekstrahuje 4 porcjami pentanu. Połączone wyciągi przemywa się kolejno roztworem tiosiarczanu sodowego, nasyconym roztworem wodorowęglanu sodowego, nasyconym roztworem chlorku sodowego, suszy nad siarczanem magnezowym i odparowuje, otrzymując 3-hydroksy-1-jodo-1-trans-hepten w postaci oleistego produktu barwy żółtej. Po oddestylowaniu wszystkich lotnych substancji widmo magnetycznego rezonansu jądrowego produktu (CDCl_3) wykazuje obecność pewnej ilości nasyconego jodku, to jest 3-hydroksy-1-jodo-heptanu.

W celu usunięcia tego związku i ewentualnie obecnego 3-hydroksy-1-jodoheptanu, otrzymany produkt miesza się z 3–5 krotnym nadmiarem trójetyloaminy i ogrzewa mieszaninę w temperaturze około 94°C w ciągu 20 godzin. Następnie od-

destylowuje się nadmiar trójetyloaminy, pozostałość miesza z wodą i wytrząsa, po czym większość oleistej pozostałości o barwie czarnej ulega rozpuszczeniu. Mieszaninę ekstrahuje się 5 porcjami pentanu i połączone wyciągi płucze kolejno rozcieńczonym kwasem solnym, nasyconym roztworem wodorowęglanu sodowego, roztworem tiosiarczanu sodowego, nasyconym roztworem wodorowęglanu sodowego, nasyconym roztworem chlorku sodowego, suszy nad siarczanem magnezowym i odparowuje pentan. Pozostałość chromatografuje się na żelu krzemionkowym, eluując benzenem. Otrzymuje się 3-hydroksy-1-jodo-1-trans-hepten (20–30% molowych) o następujących danych fizycznych:

3-hydroksy-1-jodo-trans-hepten — IR (CCl_4) 3620 (OH) 1600 (C=C) oraz 940 cm^{-1} (trans CH=CH), NMR δ 4,05 (m, 1, C — 3H) oraz 6,51 ppm (m, 2, C-1 i C-2H).

Analiza dla $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{JO}$:

obliczono: 35,03% C, 5,42% H.
znaleziono: 35,28% C, 5,63% H.

B. Redukcja dwustopniowa. Do roztworu 0,01 mola 1-heptynolu-3 w 8 ml bezwodnego heptanu wkrapla się w temperaturze 10–15°C 0,03 mola trójizobutyloglinu, po czym dodaje 0,01 mola wodoru dwuizobutyloglinu i mieszaninę ogrzewa w temperaturze 50–55°C w ciągu 2 godzin. Otrzymany roztwór chłodzi się, usuwa heptan pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość rozcieńcza 12 ml bezwodnego czterowodorofuranu, chłodzi roztwór do temperatury –50°C i wkrapla roztwór 0,04 mola jodu w 16 ml bezwodnego czterowodorofuranu. Ciemno zabarwiony roztwór ogrzewa się do temperatury pokojowej i rozkłada alan w 20% H_2SO_4 w temperaturze 20–30°C. Po ustaniu wydzielania się izobutanu mieszaninę reakcyjną wlewa się na lód i ekstrahuje 4 porcjami pentanu. Wyciąg przemywa się kolejno nasyconym roztworem NaHCO_3 , roztworem tiosiarczanu sodowego, ponownie nasyconym roztworem NaHCO_3 i następnie nasyconym NaCl, po czym suszy nad MgSO_4 i odparowuje, otrzymując ciemny oleisty produkt. W celu usunięcia 3-hydroksy-1-jodo-heptanu mieszaninę traktuje się 0,005 mola trójetyloaminy i podgrzewa w temperaturze 90°C w ciągu 16 godzin. Nadmiar trójetyloaminy odparowuje się i do pozostałości dodaje wody, przy czym główna część ciemnej oleistej pozostałości ulega rozpuszczeniu. Mieszaninę ekstrahuje się pentanem, wyciąg przemywa rozcieńczonym kwasem solnym nasyconym roztworem wodorowęglanu sodowego i nasyconym roztworem chlorku sodowego, suszy nad siarczanem magnezu i odparowuje pentan. Pozostałość przedestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując czysty 3-hydroksy-1-jodo-1-trans-hepten (40–50% molowych).

Przykład III. A. Redukcja jednostopniowa.

Postępuje się, jak w przykładzie IIA, lecz zamiast 1-heptynolu-3 stosuje się 1-pentynol-3. Otrzymuje się 3-hydroksy-1-jodo-1-trans-penten, mający następujące dane fizyczne: 3-hydroksy-1-jodo-1-trans-penten — IR (CCl_4) 3625 (OH), 1600 (C=C) oraz 940 cm^{-1} (trans CH=CH), NMR 4,07 m, 1, C-3H) oraz 6,51 ppm (m, 2, C-1 i C-2H).

Analiza dla $C_8H_{13}JO$:

obliczono: 28,33% C, 4,25% H
znaleziono: 23,47% C, 4,37% H.

B. Redukcja dwustopniowa. Postępując analogicznie, jak w przykładzie IIB, lecz stosując zamiast 1-heptynolu-3, 1-pentynol -3 otrzymuje się 3-hydroksy-1-jodo-1-trans-penten z wydajnością 40—50%.

Przykład IV. A. Redukcja jednostopniowa. Postępując jak w przykładzie IIA, lecz stosując zamiast 1-heptynolu-3 1-heksynol-3, otrzymuje się 3-hydroksy-1-jodo-1-trans-heksen o następujących danych fizycznych: IR (CCl_4) 3620 (OH), 1600 ($C=C$) oraz 940 cm^{-1} (trans $CH=CH$) NMR δ 4,05 (m, 1, C-3H) oraz 6,5 ppm (m, 2, C-1 i C-2H).

Analiza dla $C_6H_{11}JO$:

obliczono: 31,89% C, 4,87% H
znaleziono: 31,93% C, 5,05% H.

B. Redukcja dwustopniowa. Postępując analogicznie, jak w przykładzie IIB, lecz stosując zamiast 1-heptynolu-3 1-heksynol-3, otrzymuje się 1-hydroksy-1-jodo-1-transheksen z wydajnością 40—50%.

Przykład V. A. 2 mole wodoru dwuizobutyloglinowego dodaje się do roztworu 1 mola 1-oktynolu-3 w bezwodnym heptanie (40 ml na 100 milimoli 1-oktynolu-3) w temperaturze poniżej 40°C . Gdy ustanie egzeotermiczna reakcja, mieszaninę ogrzewa się w ciągu 2,5 godziny w temperaturze około 50°C , po czym oddestylowuje heptan pod ciśnieniem 0,2 mm Hg i pozostałość rozcieńcza bezwodnym czterowodorofuranem w ilości 40 ml/100 milimoli wodoru dwuizobutyloglinowego. Otrzymany roztwór chłodzi się do temperatury -50°C i powoli dodaje roztwór 2 moli jodu w bezwodnym czterowodorofuranie (40 ml na 100 milimoli jodu), utrzymując temperaturę -50°C . Barwa jodu zanika na początku procesu i wywiązuje się gaz, prawdopodobnie wodór. Po dodaniu 1 równoważnika molowego jodu wydzielanie gazu ustaje, barwa jodu zanika powoli i roztwór nabiera barwy czerwonej. Po ukończeniu dodawania jodu pozostawia się mieszaninę do ogrzania do temperatury pokojowej, po czym w temperaturze $20\text{--}30^\circ\text{C}$ wkrapla 20% kwas siarkowy. Po ustaniu wydzielania się izobutanu mieszaninę wlewa się do mieszaniny lodu z 20% kwasem siarkowym i ekstrahuje 4 porcjami pentanu. Połączone wyciągi przemywa się kolejno roztworem tiosiarczanu sodowego, nasyconym roztworem wodorowęglanu sodowego, nasyconym roztworem chlorku sodowego, suszy nad siarczanem magnezowym i odparowuje, otrzymując oleisty produkt o barwie żółtej.

Po oddestylowaniu wszystkich lotnych substancji widmo magnetycznego rezonansu jądrowego produktu ($CDCl_3$) wykazuje obecność pewnej ilości nasyconego jodku, to jest 3-hydroksy-1-jodooktanu. W celu usunięcia tego związku i ewentualnie obecnego dwujodo-3-hydroksyoktanu, otrzymany produkt miesza się z około 3—5-krotnym nadmiarem trójetyloaminy i ogrzewa mieszaninę w temperaturze około 94°C w ciągu 20 godzin. Następnie oddestylowuje się nadmiar trójetyloaminy, pozostałość miesza z wodą i wytrząsa, przy czym większa część oleistej pozostałości ulega rozpuszczeniu. Mieszaninę ekstrahuje się 5 porcjami pentanu, połączone wyciągi płucze kolejno rozcieńczonym kwa-

sem solnym, nasyconym roztworem wodorowęglanu sodowego, roztworem tiosiarczanu sodowego, nasyconym roztworem wodorowęglanu sodowego, nasyconym roztworem chlorku sodowego, suszy nad siarczanem magnezowym i odparowuje penten. Pozostałość chromatografuje się na żelu krzemionkowym eluując benzenem i otrzymuje 12,5 g 3-hydroksy-1-jodo-1-trans-okten. Wydajność procesu wynosi 24,6% wydajności teoretycznej.

Otrzymany produkt ma następujące właściwości fizykochemiczne: IR (CCl_4) 3620 (OH) 1605 ($C=C$) i 940 cm^{-1} (trans $CH=CH$), NMR 3,03 (s, J, OH), 4,08 (m, J, C-3H) i 6,52 ppm (m, 2-C-1, C-2H).

Analiza dla wzoru $C_8H_{13}JO$:

obliczono: 37,81% C, 5,95% H
znaleziono: 37,78% C, 6,05% H.

B. Do roztworu 1,26 g (0,01 mola) 1-oktynolu-3 w 8 ml bezwodnego heptanu wkrapla się w temperaturze $1\text{--}15^\circ\text{C}$ 6,18 ml (0,03 mola) trójizobutyloglinu, po czym dodaje się 1,82 ml (0,01 mola) wodoru dwuizobutyloglinu i mieszaninę ogrzewa w temperaturze $50\text{--}55^\circ\text{C}$ w ciągu 2 godzin. Otrzymany roztwór chłodzi się, oddestylowuje heptan pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość rozcieńcza 12 ml bezwodnego czterowodorofuranu, chłodzi roztwór do temperatury -50°C i wkrapla roztwór 10,26 g (0,04 mola) jodu w 16 ml bezwodnego czterowodorofuranu. Ciemno zabarwiony roztwór ogrzewa się do temperatury pokojowej i rozkłada otrzymany alan 20% kwasem siarkowym w temperaturze $20\text{--}30^\circ\text{C}$. Po ustaniu wydzielania się izobutanu mieszaninę wlewa się na lód i ekstrahuje 4 porcjami pentanu. Wyciąg przemywa się kolejno nasyconym roztworem wodorowęglanu sodowego, tiosiarczanu sodowego, ponownie nasyconym roztworem wodorowęglanu sodowego i następnie nasyconym roztworem chlorku sodowego, po czym suszy nad siarczanem magnezowym i odparowuje. Pozostałość w postaci ciemno zabarwionego oleju traktuje się 0,005 mola trójetyloaminy i ogrzewa w temperaturze 90°C w ciągu 16 godzin, w celu usunięcia jodo-3-hydroksyoktanu. Następnie odparowuje się nadmiar trójetyloaminy i do pozostałości dodaje wody, przy czym główna część oleistej pozostałości ulega rozpuszczeniu, mieszaninę ekstrahuje się pentanem, wyciąg przemywa rozcieńczonym kwasem solnym, nasyconym roztworem wodorowęglanu sodowego i nasyconym roztworem wodorowęglanu sodowego i nasyconym roztworem chlorku sodowego, suszy nad siarczanem magnezu i odparowuje pentan. Pozostałość przeddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując 3-hydroksy-1-jodo-1-trans-okten z wydajnością wynoszącą 40—50% wydajności teoretycznej. Odzyskuje się też nieco 1-oktynolu-3.

Zastrzeżenia patentowe

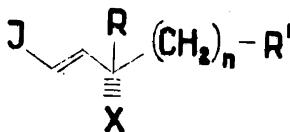
1. Sposób wytwarzania nowych związków jodoalkenylowych o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru, rodnik metylowy lub etylowy, R' oznacza atom wodoru, nasycony rodnik węglowodorowy o łańcuchu zawierającym 1—9 atomów węgla, rodnik pentenyloowy, heksenyloowy, cykloheksenyloowy lub benzyloowy, n oznacza liczbę cai-

kowitą 0—5, a X oznacza atom wodoru, grupę wodorotlenową, grupę piranoksyłową, grupę o ogólnym wzorze OR", w którym R" oznacza rodnik węglowodorowy o łańcuchu zawierającym 1—5 atomów węgla lub rodnik benzylowy, albo X oznacza grupę o ogólnym wzorze 2, w którym R''' oznacza rodnik węglowodorowy o łańcuchu zawierającym 1—8 atomów węgla lub rodnik benzylowy, albo też X oznacza grupę o ogólnym wzorze 3, w którym R₁ i R₂ oznaczają rodniki węglowodorowe o 1—5 atomach węgla, znamienny tym, że 1 równoważnik molowy związku o ogólnym wzorze 4, w którym R, R', X i n mają wyżej podane znaczenie poddaje się reakcji z 2 równoważnikami molowymi wodoroku dwuizobutyloglinowego i produkt tej reakcji joduje, a następnie otrzymany produkt wyosabnia się, przy czym przed wyosobnieniem produktu mieszaninę reakcyjną ewentualnie traktuje się zasadową aminą.

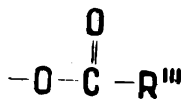
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako zasadową aminę stosuje się trójetyloaminę lub trójmetyloaminę.

3. Sposób wytwarzania nowych związków jodoalkenyłowych o ogólnym wzorze 1, w którym R

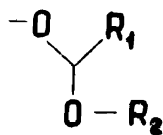
oznacza atom wodoru, rodnik metylowy lub etylowy, R' oznacza atom wodoru, nasycony rodnik węglowodorowy o łańcuchu zawierającym 1—9 atomów węgla, rodnik pentenyłowy, heksenyłowy, cykloheksyłowy lub benzylowy, n oznacza liczbę całkowitą 0—5, a X oznacza atom wodoru, grupę wodorotlenową, grupę piranoksyłową, grupę o ogólnym wzorze OR", w którym R" oznacza rodnik węglowodorowy o łańcuchu zawierającym 1—5 atomów węgla lub rodnik benzylowy, albo X oznacza grupę o ogólnym wzorze 2, w którym R''' oznacza rodnik węglowodorowy o łańcuchu zawierającym 1—8 atomów węgla lub rodnik benzylowy, albo też X oznacza grupę o ogólnym wzorze 3, w którym R₁ i R₂ oznaczają rodniki węglowodorowe o 1—5 atomach węgla, znamienny tym, że związek o ogólnym wzorze 4, w którym R, R', X i n mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z trójizobutyloglinem, na produkt tej reakcji działa się wodorkiem dwuizobutyloglinu i otrzymany produkt joduje się, a następnie wyosobnia, przy czym przed wyosobnieniem produktu mieszaninę reakcyjną ewentualnie traktuje się zasadową aminą.



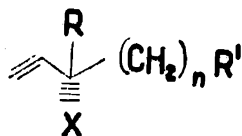
Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4