

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

SZOLGÁLATI TALÁLMÁNY

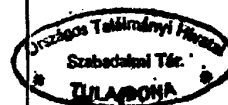
(21) (4024/85) (22) A bejelentés napja: 85. 10. 18.

(41) (42) Közzététel napja: 87. 05. 28.
(45) A leírás megjelent: 90. 03. 30.

(11) (13)

196 946 B

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) Int. Cl.₄:
C 07 C 69/587;
C 07 C 69/732



Feltaláló(k): (72)

Barkóczy József, 45%, dr. Reiter József, 25%, dr. Körtvélyessy Gyula, 15%, Pataki Sándor, 15%, Budapest, HU

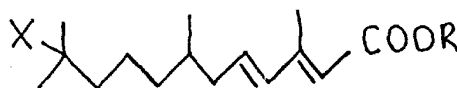
Szabadalmaz: (73)

EGIS Gyógyszergyár, Budapest, HU

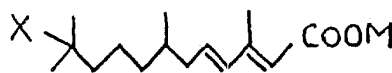
(54) ELJÁRÁS 2E,4E-SZTEREOKÉMIAJÚ TELÍTETLEN KARBONSAVÉSZTEREK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás 2E,4E sztereokémiájú (I) általános képletű telítetlen karbonsav-észterek előállítására, melyeknek képletében X jelentése hidrogénatom vagy metoxicsoport, R jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport, oly módon, hogy az (LIX) általános képletű só — a képletben M jelentése nátriumion, káliumion, kalciumion, alumíniumion, ammóniumion, etil-ammóniumion, dietil-ammóniumion vagy dibenzil-ammóniumion — poláros oldószerben, előnyösen dipoláros aprotikus oldószerben, különösen előnyösen dimetil-formamidban, dimetil-szulfoxidban, hexametil-formamidban, metanolban, butanolban vagy acetonban valamely (LXIII) általános képletű alkilhalogeniddel — a képletben Y jelentése halogénatom és R jelentése a fenti — 10–60 °C hőmérsékleten, előnyösen 20–40 °C hőmérsékleten reagáltatnak, majd a keletkezett terméket a reakcióelegyből ismert módon kinyerik.



I.



LIX.

R - Y

LXIII.

A találmány tárgya eljárás 2E,4E sztereokémiájú (I) általános képletű telítetlen karbonsav-észterek előállítására, melyeknek képletében X jelentése hidrogénatom vagy metoxicsoport, R jelentése 1—4 szénatomos alkilsoport, oly módon, hogy az (LIX) általános képletű só — a képletben M jelentése nátriumion, káliumion, kalciumion, alumíniumion, ammóniumion, etil-ammóniumion, dietil-ammóniumion vagy dibenzil-ammóniumion — poláros oldószerben, előnyösen dipoláros aprotikus oldószerben, különösen előnyösen dimetil-formamidban, dimetil-szulfoxidban, hexametil-formamidban, metanolban, butanolban vagy acetonban valamely (LXIII) általános képletű alkilhalogéniddel — a képletben Y jelentése halogénatom és R jelentése a fenti — 10—60 °C hőmérsékleten, előnyösen 20—40 °C hőmérsékleten reagáltatunk, majd a keletkezett terméket a reakcióegyenletből ismert módon kinyerjük.

Az (I) általános képletű 2E,4E telítetlen karbonsav-észterek — ahol X és R jelentése a fenti — új típusú, szelektív és nagy hatású inszekticidek, melyek gátlják a rovatok metamorfózisát, s mint ilyenek a környezetet nem szennyező növényvédők szerként használhatóak.

Az (I) általános képletű vegyületek előállítására — ahol X és R jelentése a fenti — a szakirodalom több eljárását ismertet.

Az 1 368 266 számú nagy-britanniai szabadalom szerint azon (I) általános képletű észtert — ahol X jelentése hidrogénatom és R jelentése 1—4 szénatomos alkilsoport — a (II) képletű dihidro-citronellálból kiindulva állítják elő, melyet valamely (III) általános képletű foszfonát-anionnal — ahol R jelentése a fenti, R¹ jelentése alkilsoport — kondenzáltatnak, amikor is a kívánt (I) általános képletű és a (IV) általános képletű észterek keveréke keletkezik.

A módszer hátránya egyfelől a nehezen hozzáférhető (III) általános képletű foszfonát-anion — ahol R és R¹ jelentése a fenti — előállításában keresendő, valamint abban, hogy a szintézisből adódóan az (I) általános képletű telítetlen 2E,4E sztereokémiájú telítetlen karbonsav-észter — ahol X jelentése hidrogénatom és R¹ jelentése a fenti — mellett a nem kívánt (IV) általános képletű — ahol X jelentése hidrogénatom és R jelentése a fenti — 2Z,4E sztereokémiájú észter is keletkezik s ezek elválasztása csak bonyolult módon vagy veszteségek árán lehetséges.

A fenti szabadalomban ismertetett egy másik eljárás szerint az (V) képletű telítetlen ketont valamely (VI) általános képletű foszforsav-észterből készített karbanionnal — ahol R és R¹ jelentése a fenti — vagy valamely (VII) általános képletű illiddel — ahol R és R¹ jelentése a fenti — reagáltatják, amikor is a kívánt (I) általános képletű telítetlen észter — ahol X jelentése hidrogénatom és R jelentése a fenti — és a nem kívánt (IV) általános képletű telítetlen észter — ahol X jelentése hidrogénatom és R jelentése a fenti — keverékéhez jutnak.

E módszer hátránya is elsősorban a keletkező izomerelegy nehéz szétválasztásában, valamint az (V) képletű telítetlen keton nehéz hozzáférhetőségében keresendő.

A fenti szabadalomban ismertetett egy további eljárás szerint a (II) képletű dihidro-citronellált valamely (VIII) általános képletű acetiliddel — ahol R² je-

lentése lítium, nátrium, kálium vagy magnézium — kondenzálják, majd a kapott (XI) képletű acetilén származékot valamely ortoészterrel gyenge sav katalizátor jelenlétében a (X) általános képletű allénészterre — ahol R jelentése a fenti — alakítják, melyekből lúgos közegben az (I) és (IV) általános képletű észterek — ahol X jelentése hidrogénatom és R jelentése a fenti — keverékéhez jutnak. Az átalakulás során azonban részben a C4—C5 kettős kötés térhelyzete is megváltozik, így (XI) (2Z, 4Z), illetve (XIII) (2E, 4Z) általános képletű — ahol R jelentése a fenti — észterek is keletkeznek, ami a kívánt (I) általános képletű észter — ahol X jelentése hidrogénatom, R jelentése a fenti — kinyerését jelentős mértékben bonyolítja.

Az 1 368 267 számú nagy-britanniai szabadalom szerint azon (I) általános képletű észtereket — ahol X jelentése hidroxil- vagy alkilsoport, R jelentése a fenti — a (XIII) képletű citronellálból kiindulva állítják elő, melyet valamely (III) általános képletű foszfonát-anionnal — ahol R és R¹ jelentése a fenti — kondenzáltatnak, majd a kapott (XIV) általános képletű 2Z,4E észter — ahol R jelentése a fenti — és (XV) általános képletű 2Z,4E észter — ahol R jelentése a fenti — keverékére vizet vagy egy megfelelő alkoholt addicionálnak. Ily módon a (XVI), illetve (XVII) általános képletű észterek — ahol R jelentése a fenti, R² jelentése hidrogénatom vagy 1—4 szénatomos alkilsoport — keverékéhez jutnak.

A módszer hátránya egyfelől a nehezen hozzáférhető (III) általános képletű foszforsav-észterek — ahol R és R¹ jelentése a fenti — előállításában, valamint a reakcióban keletkező izomer észterek nehézkes elválasztásában keresendő.

A fenti szabadalomban ismertetett egy másik eljárás szerint a (XVIII) képletű telítetlen ketont valamely (VI) általános képletű foszforsav-észterből készített karbanionnal — ahol R és R¹ jelentése a fenti vagy valamely (VII) általános képletű illiddel — ahol R és R¹ jelentése a fenti — reagáltatják, majd a képződő (XIV) és (XV) általános képletű észterek — ahol R jelentése a fenti — keverékére az előzőekben ismertetett módon vizet vagy egy megfelelő alkoholt addicionálva jutnak az (I) és (IV) általános képletű észternek — ahol X jelentése hidroxil vagy alkoxicsoport — keverékéhez.

E módszerek hátránya is a (XVIII) képletű telítetlen keton nehéz hozzáférhetőségében és az izomerelegy keletkezésében keresendő.

A fenti szabadalomban ismertetett egy további eljárás szerint a (XIII) képletű citronellált valamely (VIII) általános képletű acetiliddel — ahol R² jelentése a fenti — kondenzálják, majd a kapott (XIX) képletű acetilén-származékot valamely ortoészterrel gyenge sav katalizátor jelenlétében a (XX) általános képletű allén-észterre — ahol R jelentése a fenti — alakítják. A (XX) általános képletű allén-észter — ahol R jelentése a fenti — lúgos közegben a (XIV) és (XV) általános képletű észterek — ahol R jelentése a fenti — keverékévé alakul át. Az átalakulás során azonban a C4—C5 kettős kötés térhelyzete részben megváltozik, aminek következtében a reakcióban (XXI) és (XXII) általános képletű észterek — ahol R jelentése a fenti — is keletkeznek.

E módszer hátránya ismét a kívánt (I) általános képletű észter — ahol X jelentése hidroxil vagy alkoxi-

csoport — bonyolult kinyerhetősége az izomerelegyből.

A szabadalomban ismertetett egy további eljárás szerint a (XIII) képletű citronellára vizet vagy megfelelő alkoholt addicionálva a (XXIII) általános képletű aldehidet — ahol R^3 jelentése hidrogénatom vagy alkilcsoport — állítanak elő, majd ezt a (III) általános képletű foszfonát-anionnal — ahol R és R^1 jelentése a fenti — kondenzáltatva a (XVI) és (XVII) általános képletű észterek — ahol R és R^3 jelentése a fenti — keverékét kapják.

E módszer hátránya is a keletkező nem kívánt izomerekből való nehézkes elválasztásban keresendő.

Az 1 409 321 sz. brit szabadalom szerint (I) általános képletű észterekhez — ahol X és R jelentése a fenti — jutnak, amennyiben (V) képletű vagy a (XVIII) képletű vagy valamely (XXIV) általános képletű — ahol R^3 jelentése a fenti — ketonok valamelyikét valamely (XXV) általános képletű halo-ecetsav-észterből — ahol X jelentése klór- vagy brómatom, R jelentése a fenti — készített cink-organikus sóval reagáltatva valamely (XXVI) általános képletű hidroxil-észtert — ahol Z^1 jelentése hidrogénatom, vagy OR^3 csoport — ahol R^3 jelentése a fenti — Z^2 jelentése hidrogénatom vagy Z^1 és Z^2 együttesen kettős kötést jelent — készítenek, majd ebből vízelvonással kapják az (I) és (IV) általános képletű észterek — ahol R jelentése a fenti — a (XIV) és (XV) általános képletű észterek — ahol R jelentése a fenti — vagy (XVI) és (XVIII) általános képletű észterek — ahol R jelentése a fenti — keverékét.

E módszerek hátránya is a kapott izomer-elegyek nehéz elválasztásában rejlik, valamint a kiindulási ketonok nehéz hozzáférhetőségében.

A 3 873 586 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalom tanulsága szerint (I) általános képletű észterekhez — ahol X és R jelentése a fenti — jutnak, amennyiben a (II) vagy (XIII) képletű aldehidek, vagy (XXIII) általános képletű aldehidek — ahol R^3 jelentése a fenti — valamelyikét (XXVII) vagy (XXVIII) képletű lítiumsóval reagáltatják, majd a kapott (XXIX) általános képletű karbonsavat — ahol Z^1 és Z^2 jelentése a fenti és R^4 jelentése hidrogénatom — izomerizálják, melyből vízkihasadással a (XXX) és (XXXI) általános képletű savak — ahol Z^1 és Z^2 jelentése fenti — keverékét kapják, amelyet tionilklorid, majd ezt követően alkohollal reagáltatva (XXXII) és (XXXIII) általános képletű észternek — ahol Z^1 és Z^2 jelentése a fenti — keverékéhez jutnak.

E módszer hátránya egyfelől a reakcióhoz alkalmazott igen alacsony ($-80^\circ C$) hőmérséklet, a lítiumsó alkalmazása, valamint az, hogy a vízkihasadás során a nem kívánt (XXXIV) és (XXXV) általános képletű izomerek — ahol Z^1 és Z^2 jelentése a fenti és R^4 jelentése hidrogénatom — is keletkezhetnek, melyek az észterezés során a nem kívánt (XXXIV) és (XXXV) általános képletű észterekké — ahol Z^1 és Z^2 jelentése a fenti, R^4 jelentése R csoport — ahol R jelentése a fenti — alakulnak át. Így a kívánt (I) általános képletű észter — ahol X és R jelentése a fenti — kinyerése a reakcióelegyből bonyolult.

A fenti szabadalom egy másik változata szerint a (II) vagy (XIII) képletű aldehidek, vagy a (XXIII) általános képletű aldehidek — ahol R^3 jelentése a fenti — valamelyikét valamely (XXXVI) vagy (XXXVII)

észter lítiumsóval — ahol R jelentése alkilcsoport — reagáltatjuk, majd a keletkező (XXXVIII) és (XXXIX) általános képletű hidroxil-észterek — ahol Z^1 és Z^2 jelentése a fenti és R^4 jelentése alkilcsoport — és (XL) általános képletű laktont — ahol Z^1 és Z^2 jelentése a fenti — keverékét kromatográfias úton szétválasztják. (XXXVIII) és (XXXIX) általános képletű hidroxil-észtereket — ahol Z^1 és Z^2 jelentése a fenti és R^4 jelentése alkilcsoport — az előbbiekből leírtak szerint dolgozzák tovább. A (XL) általános képletű laktionokat pedig, ahol Z^1 és Z^2 jelentése a fenti — alkálifém-hidroxiddal a (XXXVIII) és (XXXIX) általános képletű hidroxisavak sójává — ahol Z^1 és Z^2 jelentése a fenti és R jelentése alkálifém-atom — alakítják át, ebből a (XXXVIII) és (XXXIX) képletű hidroxisavakat — ahol Z^1 és Z^2 jelentése a fenti, R^4 jelentése hidrogénatom — kisavanyítják, majd ezeket az előzőekben leírt módon dolgozzák tovább.

E módszerek hátránya is a lítiumsó alkalmazásában és az igen bonyolult reakcióelegyek szétválasztásában keresendő.

A fenti találmány egy további eljárás változata szerint valamely (II) vagy (XIII) képletű aldehidet vagy valamely (XXIII) általános képletű aldehidet — ahol R^3 jelentése a fenti — valamely (XLI) általános képletű akrilsav-észterrel — ahol Y jelentése halogénatom, R jelentése a fenti — cink jelenlétében reagáltatnak, majd a keletkező (XXXVIII) és (XXXIX) általános képletű hidroxil-észtereket — ahol Z^1 , Z^2 és R jelentése a fenti — dehidratálva jutnak el a (XXXII) és (XXXIII) általános képletű észterek — ahol Z^1 , Z^2 és R jelentése a fenti — keverékéhez.

E módszer hátránya is a reakcióban keletkező különböző nem kívánt izomerek nehézkes elválasztásában keresendő.

A 3 911 025 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalom tanulsága szerint valamely (XXIII) általános képletű aldehidet — ahol R^3 jelentése a fenti — valamely (VIII) általános képletű acetilén származékkal — ahol R^2 jelentése fématom — reagáltatva (XLII) általános képletű hidroxil-acetilén származékokhoz — ahol R^3 jelentése a fenti — jutnak, melyet trialkil-orto-acetáttal valamely (XLIII) általános képletű allén-észterrel — ahol R^3 és R jelentése a fenti — alakítanak, melyet nátrium-hidroxiddal kezelve rendeznek át a (XVI) és (XVII) általános képletű észterek — ahol R és R^3 jelentése a fenti — keverékévé.

E módszer hátránya is a kívánt (I) általános képletű észter — ahol X jelentése hidroxil vagy alkoxycsoport és R jelentése a fenti — bonyolult kinyerésében keresendő.

A 727 624 sz. szovjet szabadalmi leírás szerint (I) és (IV) általános képletű észterek — ahol X és R jelentése a fenti — keverékéhez jutnak, amennyiben valamely (V) képletű telítetlen ketont vagy valamely (XXIII) általános képletű ketont — ahol R^3 jelentése a fenti — (XLIIV) képletű etoxil-acetilénnel bortrifluorid-étarát jelenlétében reagáltatják, amikor is (I) és (IV) általános képletű észterek — ahol X jelentése a fenti és R jelentése etilcsoport — keverékéhez jutnak.

A szabadalom a keletkező (I) és (IV) általános képletű izomerészterek — ahol X jelentése a fenti és R jelentése etilcsoport — elválasztására kitanfást nem ad.

A 654 606 sz. szovjet szabadalmi leírás szerint (I) és (IV) általános képletű észterek — ahol X jelentése

hidrogénatom és R jelentése a fenti — keverékéhez jutnak, amennyiben a (XLV) képletű β -oxi-dihidrocitronellilacetont a (XI) általános képletű foszfonsavészterrel — ahol R és R¹ jelentése etilcsoport — reagáltatjuk, majd a reakcióelegyet ecetsavhidriddel acilezik. Ily módon a (XLVI) képletű észter és a (XLVII) képletű lakton keverékéhez jutnak, melyből elválasztás nélkül előbb kálium-terc.butilláttal sőt képeznek, majd tionil-kloriddal és azt követően alkohollal reagáltatva az (I) és (IV) képletű észterek — ahol X jelentése hidrogénatom és R jelentése a fenti — keverékéhez jutnak. A szabadalom ezek elválasztására kitanítást nem ad.

Az 1 399 196 sz. nagy-britanniai szabadalom tanúsága szerint (I) általános képletű észterekhez — ahol X és R jelentése a fenti — jutunk, amennyiben (II) képletű vagy valamely (XXIII) általános képletű aldehidet — ahol R³ jelentése a fenti — valamely (LVI) általános képletű észterrel — ahol R² jelentése a fenti — hűgős közegben kondenzálnak, majd a keletkező (LVII) általános képletű dikarbonsav sóból — ahol X jelentése a fenti — M jelentése alkáli fémmion — a megfelelő (LVII) általános képletű dikarbonsavat — ahol X jelentése a fenti, — M jelentése hidrogénatom — savanyítással nyerik. Az ily módon kapott (LVII) általános képletű dikarbonsavat — ahol X jelentése a fenti, — M jelentése hidrogénatom — terciáramin segítségével rézion vagy rézforgács jelenlétében vagy anélkül valamely (LVIII) általános képletű laktonon — ahol X jelentése a fenti — keresztül valamely (XXXI) általános képletű savvá — ahol Z¹ hidrogénatom vagy alkoxicsoport és Z² hidrogénatom — alakítják.

(XXXI) általános képletű savat — ahol Z¹ és Z² jelentése a fenti — (XXXI) és (XXX) általános képletű savak — ahol Z¹ és Z² jelentése a fenti — keverékévé izomerizálják, majd az elegy valamely erre alkalmas oldószerrel készített oldatába ammóniát vezetve tisztán kinyerik a (LIX) általános képletű karbonsav ammónium sóit — ahol X jelentése a fenti és M jelentése ammóniumion, melyet megsavanyítva majd tionilkloriddal és azt követően egy megfelelő alkohollal reagáltatva jutnak el a kívánt (I) általános képletű észterhez — ahol X és R jelentése a fenti.

E módszer hátránya, hogy ha az észteresítés során bármilyen tisztá (LIX) általános képletű savból — ahol X jelentése a fenti és M jelentése hidrogénatom — indulnak is ki, reakcióban mindig keletkezik 2–8% nem kívánt (IV) általános képletű 2Z,4E izomer észter — ahol X és R jelentése a fenti — valamint kevés (LX) általános képletű észter — ahol R³ jelentése a fenti és (LXI) általános képletű észter — ahol R jelentése a fenti — is. Ily módon a fenti eljárással maximálisan 90%-os tisztaságú (I) általános képletű észtert — ahol X és R jelentése a fenti — lehet előállítani.

A módszer további hátránya, hogy a savkloridképzés nagyüzemi megvalósításánál az alkalmazott vegyszerek (oxalilklorid, tionilklorid) erősen korrózív tulajdonságúak és a keletkező melléktermékek (sósav, kéndioxid) környezetszennyezőek.

A 3 917 662 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalom tanúsága szerint a (LIX) általános képletű ammóniumsókat — ahol X jelentése a fenti és M jelentése ammóniumion — (LXII) általános képletű tetra-alkoxi-tionátokkal — ahol R jelentése a fenti —

melegítve közvetlenül az (I) általános képletű észterekhez — ahol X és R jelentése a fenti — jutnak.

E módszer nagyipari körülmények között való megvalósítása azonban kétséges, mert az alkalmazott titánvegyületek erősen mérgező hatásúak, s tökéletes elválasztásuk a terméktől gyakorlatilag lehetetlen.

Meglepő módon azt találtuk, hogy az (I) általános képletű vegyületek — ahol X és R jelentése a fenti — egyszerűen, mellékreakciók nélkül, igen jó hozammal nagy tisztaságban állíthatók elő, amennyiben valamely (LIX) általános képletű só — ahol X jelentése a fenti, M jelentése nátriumion, káliumion, kalciumion, alumíniumion, ammóniumion vagy etil-, dietil- vagy dibenzilcsoporttal helyettesített ammóniumion — poláros oldószerben valamely (LXIII) általános képletű alkilhalogeniddal — ahol R jelentése a fenti, Y jelentése halogénatom — 10–60 °C-on reagáltatjuk.

Poláros oldószerként előnyösen valamely dipoláros aprotikus oldószert, például dimetilformamidot, dimetilszulfidot vagy hexametilformamidot alkalmazhatunk, de a reakció jól kivitelezhető alkoholokban, például metanolban vagy butanolban, ketonokban, például acetonban, ezek elegyében vagy 1–25, előnyösen 5–10 t% vizet tartalmazó oldataikban is.

(LIX) általános képletű sóként — ahol X és M jelentése a fenti — nátriummal vagy káliummal, kalciummal, továbbá alumíniummal képzett sókat alkalmazhatunk; vagy alkilcsoporttal helyettesített ammóniumionként, etilammónium, dietilammónium, dibenzilammónium sókat.

Az (LIX) általános képletű sókat — ahol X jelentése a fenti, M jelentése a fenti — magában a reakcióelegyben „in situ” is képezhetjük valamely (LIX) általános képletű savból — ahol X jelentése a fenti, M jelentése hidrogénatom — önmagában ismert módon.

(LXIII) általános képletű alkilhalogenidként — ahol R és Y jelentése a fenti — például metilbromidot, metiljodidot, etilbromidot, etiljodidot, propilkloridot, propilbromidot, propiljodidot, izopropilkloridot, izopropilbromidot, izopropiljodidot vagy butilbromidot alkalmazhatunk.

A (LIX) általános képletű savak, valamint sóik — ahol X és M jelentése a fenti — egyszerű előállítására a Journal of Organic Chemistry 40. 3–7. (1975) irodalmi helyen található, a (LXIII) általános képletű alkilhalogenidek — ahol R és Y jelentése a fenti — kereskedelmi forgalomban kapható vegyületek.

A reakciót az alkalmazott oldószer és alkilhalogenidről függően 10–60 °C, előnyösen 20–40 °C között hajthatók végre.

A találmány szerinti eljárást, anélkül, hogy ezekre korlátoznánk, az alábbi példákkal részletesen ismertetjük.

1. példa

II-metoxi-3,7,11-trimetil-2E,4E-dodekadiénsav-izopropil-észter

5,8 g 0,02 mól 11 - metoxi - 3,7,11 - trimetil - 2E,4E - dodekadiénsav nátriumsót feloldunk 50 ml

hexametilfoszforamidban, hozzáadunk 10 g izopropilbromidot és a reakcióelegyet 3 napig szobahőmérsékleten keverjük. Ezt követően a reakcióelegyhez hűtés közben 50 ml vizet adunk és az elegyet 2×50 ml éterrel extraháljuk. Az éteres fázist pH=9-ig lúgozzuk, 8%-os vizes nátrium-hidroxiddal, majd vízzel lúgmentesre mossuk. Ezután az oldószert bepároljuk. Így 5,75 g (93%) 11 - metoxi - 3,7,11-trimetil - 2E,4E - dodekadiénsav-izopropilésztert kapunk, ami gázkromatográfiásan 99%-os tisztaságú.

Infrasppektrum: 2830, 1720, 1110, 1090 cm⁻¹.

2. példa

3,7,11,trimetil-2E,4E-dodekadiénsav- etilészter

5,1 g 0,02 mól 3,7,11 - trimetil - 2E,4E - dodekadiénsav - ammóniumsót feloldunk 50 ml hexametilfoszforamidban, hozzáadunk 2,2 g trietilamint, majd 1 órán szobahőmérsékleten történő keverés után hozzáadunk 10 g etilbromidot, 0,2 g káliumjodidot és a reakcióelegyet 1 napig 40 °C-on keverjük. Ezután hűtés mellett hozzákeverünk 50 ml vizet és az elegyet 2×50 ml éterrel extraháljuk, az éteres fázist 8 t%-os vizes nátriumhidroxiddal meglúgosítjuk, majd vízzel pH=7-re mossuk. Ezután az éteres fázist bepároljuk és így 4,95 g (93%) 3,7,11 - trimetil - 2E,4E - dodekadiénsav - etilésztert kapunk, ami gázkromatográfiásan 98%-os tisztaságú. Az infrasppektrum az előbbiekkkel megegyezik, de hiányzik a 2830-as és az 1090-es, metoxicsoporttól származó elnyelés, valamint az 1110-es, izopropil-észterekre jellemző sáv.

3. példa

11-metoxi-3,7,11-trimetil-2E,4E- dodekadiénsav-izopropilészter

5,7 g 11 - metoxi - 3,7,11 - trimetil - 2E,4E - dodekadiénsav - ammóniumsóhoz hozzámérünk 50 ml dimetilformamidot és 1,57 g káliumkarbonátot. Egy órás keverés után hozzámérünk 10 g izopropilbromidot és az elegyet 2 napig szobahőmérsékleten keverjük. Ezután hűtés közben hozzáadunk 50 ml vizet és az elegyet 2×50 ml éterrel extraháljuk. Az éteres fázist pH=9-ig meglúgosítjuk. 8 t%-os vizes nátriumhidroxiddal, majd vízzel lúgmentesre mossuk. Az éteres fázist bepároljuk, és így 4,5 g (73%) 11 - metoxi - 3,7,11 - trimetil - 2E,4E - dodekadiénsav - izopropilésztert kapunk, ami gázkromatográfiásan 97%-os tisztaságú.

4. példa

11-metoxi-3,7,11-trimetil-2E,4E- dodekadiénsav-izopropilészter

5,7 g 11 - metoxi - 3,7,11 - trimetil - 2E,4E - dodekadiénsav - ammóniumsójához bemérünk 50 ml dimetilszulfoxidot, majd 3,2 g 25%-os vizes nátriumhidroxidot és 1 órán szobahőmérsékleten keverjük.

Ezután hozzáadunk 10 g izopropilbromidot a reakcióelegyhez és 3 napon át szobahőmérsékleten keverjük. A továbbiakban mindenben az 1. példa szerint járunk el. Így 5,85 g (94,5%) 11 - metoxi - 3,7,11 - trimetil - 2E,4E - dodekadiénsav - izopropil - észtert kapunk, ami gázkromatográfiásan 99%-os tisztaságú.

5. példa

11-metoxi-3,7,11-trimetil-2E,4E- dodekadiénsav-izopropilészter

5,35 g 11 - metoxi - 3,7,11 - trimetil - 2E,4E - dodekadiénsavat feloldunk 50 ml dimetilszulfoxidban és hozzáadunk 3,2 g 25%-os vizes nátriumhidroxidot. 1 órán szobahőmérsékleten történő keverés után hozzáadunk 10 g izopropil-bromidot a reakcióelegyhez és 3 napon át szobahőmérsékleten keverjük. Ezután hűtés mellett hozzámérünk 50 ml vizet és az elegyet 2×50 ml ciklohexánnal extraháljuk. A szerves fázist 8 t%-os vizes nátrium-hidroxiddal pH=9-ig lúgosítjuk, majd 10 ml sós vízzel és 10 ml vízzel mossuk. Az oldószert bepárlása után 5,8 g (94%) 11 - metoxi - 3,7,11 - trimetil - 2E,4E - dodekadiénsav - izopropilésztert kapunk, ami gázkromatográfiásan 99--100%-os tisztaságú.

6. példa

11-metoxi-3,7-11-trimetil-2E,4E- dodekadiénsav-izopropilészter

Mindenben az 5. példa szerint járunk el, azzal a különbséggel, hogy 3,2 g 25%-os vizes nátriumhidroxid helyett 10 g 13,5%-os metanolos nátriummetilátot alkalmazunk. Kitermelést 5,5 g (90%) 11 - metoxi - 3,7,11 - trimetil - 2E,4E - dodekadiénsav - izopropilészter, ami gázkromatográfiásan 98%-os tisztaságú.

7. példa

11-metoxi-3,7,11-trimetil-2E,4E- dodekadiénsav-izopropilészter

Mindenben az 1. példa szerint járunk el azzal a különbséggel, hogy kiindulási anyagként 5,8 g 11 - metoxi - 3,7,11 - trimetil - 2E,4E - dodekadiénsav - nátriumsó helyett 6,1 g 11 - metoxi - 3,7,11 - trimetil - 2E,4E - dodekadiénsav - káliumsót alkalmazunk. Kitermelés 5,8 g (94%) 11 - metoxi - 3,7,11 - trimetil - 2E,4E - dodekadiénsav - izopropilészter, ami gázkromatográfiásan 99% tisztaságú.

8. példa

11-metoxi-3,7,11-trimetil-2E,4E- dodekadiénsav-izopropilészter

Mindenben az 1. példa szerint járunk el azzal a különbséggel, hogy kiindulási anyagként 5,8 g 11 -

metoxi - 3,7,11 - trimetil - 2E,4E - dodekadiénsav - nátriumsó helyett 6,15 g 11 - metoxi - 3,7,11 - trimetil - 2E,4E - dodekadiénsav - kalciumsót alkalmazunk. Kitermelés 5,7 g (93,5%) 11 - metoxi - 3,7 - 11 - trimetil - 2E,4E - dodekadiénsav - izopropilészter, ami gázkromatográfiásan 99% tisztaságú.

9. példa

11-metoxi-3,7,11-trimetil-2E,4E-dodekadiénsav-izopropilészter

Mindenben az 1. példa szerint járunk el azzal a különbséggel, hogy kiindulási anyagként 5,8 g 11 - metoxi - 3,7,11 - trimetil - 2E,4E - dodekadiénsav - nátriumsó helyett 5,9 g 11 - metoxi - 3,7,11 - trimetil - 2E,4E - dodekadiénsav - alumíniumsót alkalmazunk. Kitermelés 5,5 g (90%) 11 - metoxi - 3,7,11 - trimetil - 2E,4E - dodekadiénsav - izopropilészter, ami gázkromatográfiásan 99% tisztaságú.

10. példa

11-metoxi-3,7,11-trimetil-2E,4E-dodekadiénsav-izopropilészter

6,25 g 11 - metoxi - 3,7,11 - trimetil - 2E,4E - dodekadiénsav etilammóniumsójához hozzáadunk 50 ml dimetilszulfoxidot, majd 3,2 g 25%-os vizes nátriumoxidot, majd 1 óras szobahőmérsékleten történő keverés után hozzáadunk 10 g izopropil-bromidot a reakcióelegyhez és 3 napon át szobahőmérsékleten keverjük. Ezután az elegyet 2×50 ml ciklohexánnal extraháljuk, majd a ciklohexános fázist pH=9-ig lúgozzuk 8%-os vizes nátrium-hidroxiddal, majd vízzel lúgmentesre mossuk. Az oldószer bepárlása után 5,7 g (93,5%) 11 - metoxi - 3,7,11 - trimetil - 2E,4E - dodekadiénsav - izopropilésztert kapunk, ami gázkromatográfiásan 99% tisztaságú.

11. példa

11-metoxi-3,7,11-trimetil-2E,4E-dodekadiénsav-izopropilészter

Mindenben a 10. példa szerint járunk el azzal a különbséggel, hogy kiindulási anyagként 6,25 g 11 -

metoxi - 3,7,11 - trimetil - 2E,4E - dodekadiénsav etilammóniumsója helyett 9,3 g 11 - metoxi - 3,7,11 - trimetil - dodekadiénsav - dibenzil - ammóniumsóját használjuk. Így 5,5 g (90%) 11 - metoxi - 3,7,11 - trimetil - 2E,4E - dodekadiénsav - izopropilésztert kapunk, ami gázkromatográfiásan 99% tisztaságú.

12. példa

11-metoxi-3,7,11-trimetil-2E,4E-dodekadiénsav-izopropilészter

Mindenben a 10. példa szerint járunk el azzal a különbséggel, hogy kiindulási anyagként 6,25 g 11 - metoxi - 3,7,11 - trimetil - 2E,4E - dodekadiénsav - etilammóniumsója helyett 7,4 g 11 - metoxi - 3,7,11 - trimetil - 2E,4E - dodekadiénsav - trietilammóniumsóját használjuk. Így 5,6 g (92%) 11 - metoxi - 3,7,11 - trimetil - 2E,4E - dodekadiénsav - izopropilésztert kapunk, ami gázkromatográfiásan 99% tisztaságú.

Szabadalmi igénypontok

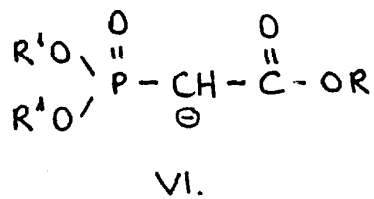
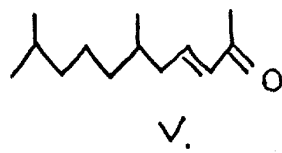
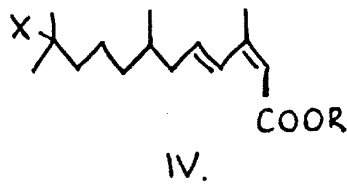
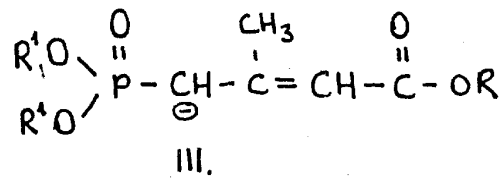
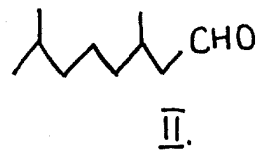
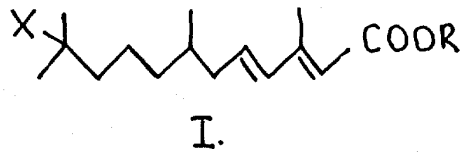
1. Eljárás 2E,4E sztereokémiájú (I) általános képletű telítetlen karbonsav-észterek előállítására, melyeknek képletében X jelentése hidrogénatom vagy metoxicsoport, R jelentése 1—4 szénatomos alkilcsoport, *azzal jellemezve*, hogy adott esetben a reakcióelegyben előállított (LIX) általános képletű só — a képletben M jelentése nátriumion, káliumion, kalciumion, alumíniumion, ammóniumion, etil-ammóniumion, dietil-ammóniumion vagy dibenzil-ammóniumion — poláros oldószerben, előnyösen dipoláros aprotikus oldószerben, különösen előnyösen dimetilformamidban, dimetil-szulfoxidban, hexametilformamidban, metanolban, butanolban vagy acetonban valamely (LXIII) általános képletű alkilhalogéniddel — a képletben Y jelentése halogénatom és R jelentése a fenti — 10—60 °C hőmérsékleten, előnyösen 20—40 °C hőmérsékleten reagáltatunk, majd a keletkezett terméket a reakcióelegyből ismert módon kinyerjük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kiindulási anyagként felhasznált (LIX) általános képletű sókat a reakcióelegyben in situ képezzük az (LIX) általános képletű sónak megfelelő szabad karbonsav és a megfelelő bázis reakciója útján.

10 db rajz

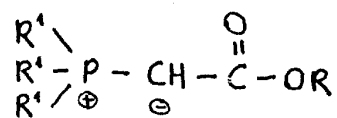
196946

Nemzetközi osztályozás: C 07 C 69/587;
C 07 C 69/732

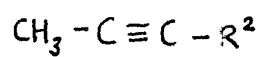


196946

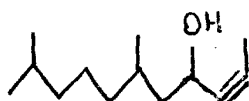
Nemzetközi osztályozás: C 07 C 69/587;
C 07 C 69/732



VII.



VIII.



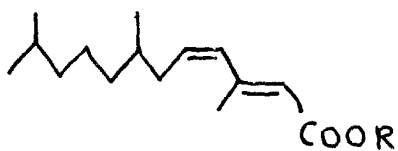
IX.



X.



XI.



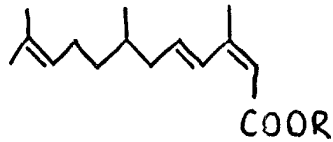
XII.



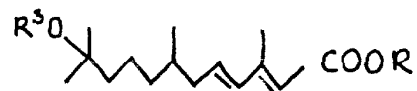
XIII.



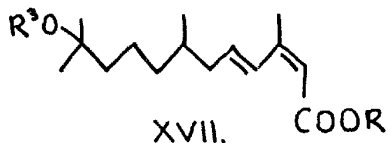
XIV.



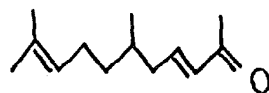
XV.



XVI.

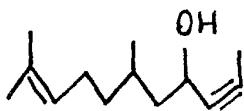


XVII.



XVIII.

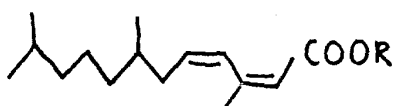
Nemzetközi osztályozás: C 07 C 69/587;
C 07 C 69/732



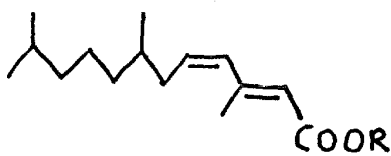
XIX.



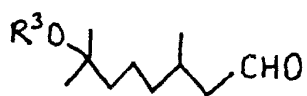
XX.



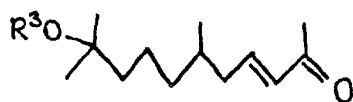
XXI.



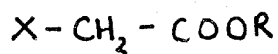
XXII.



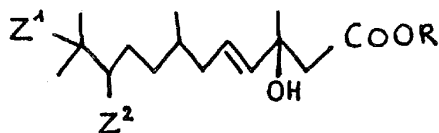
XXIII.



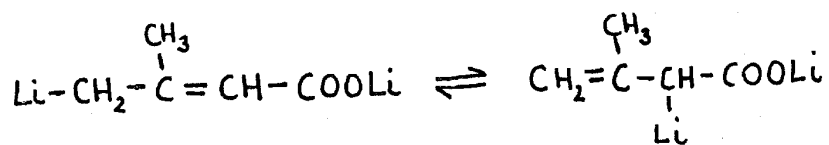
XXIV.



XXV.

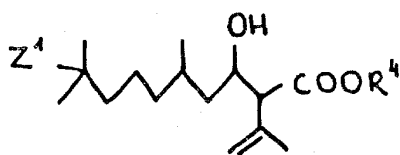


XXVI.

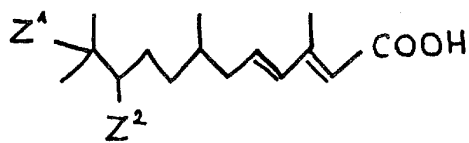


XXVII.

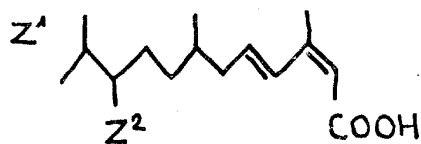
XXVIII.



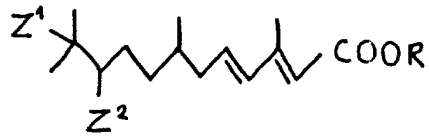
XXIX.



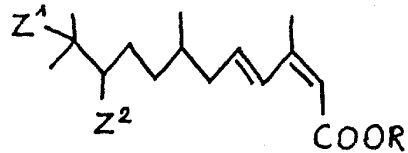
XXX.



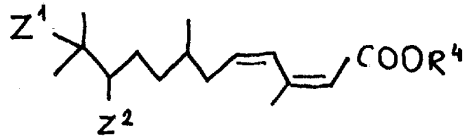
XXXI.



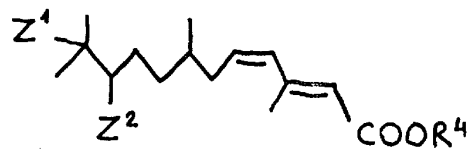
XXXII.



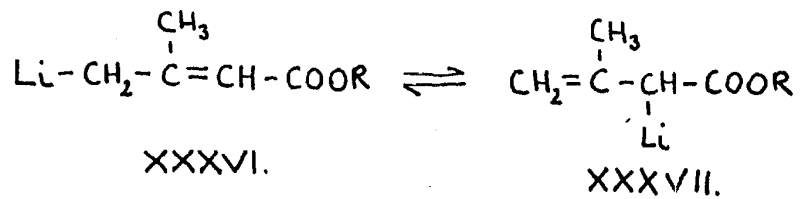
XXXIII.



XXXIV.

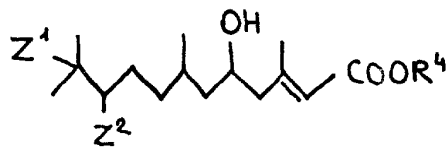


XXXV.



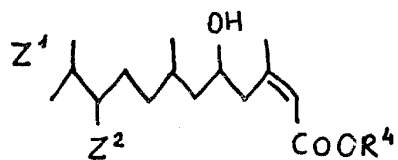
XXXVI.

XXXVII.

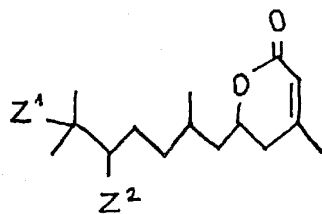


XXXVIII.

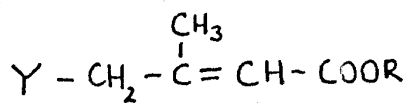
Nemzetközi osztályozás: C 07 C 69/587;
C 07 C 69/732



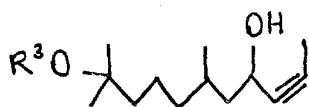
XXXIX.



XL.



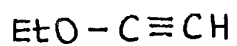
XLI.



XLII.



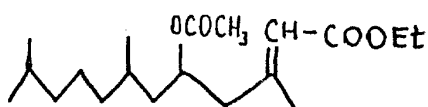
XLIII.



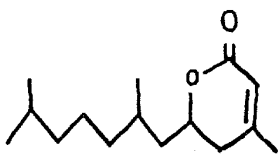
XLIV.



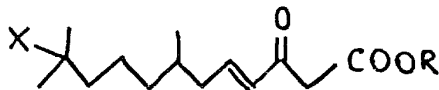
XLV.



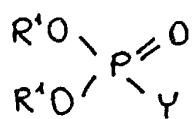
XLVI.



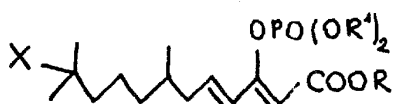
XLVII.



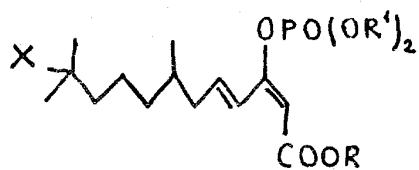
XLVIII.



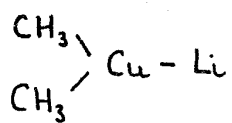
XLIX



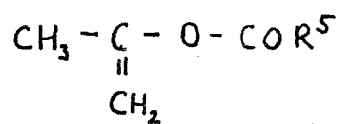
L.



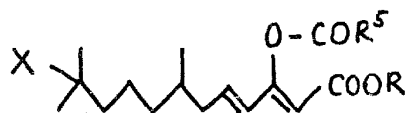
LI.



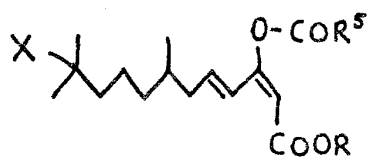
LII.



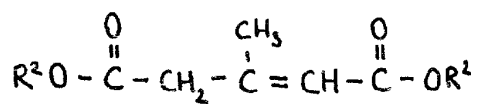
LIII.



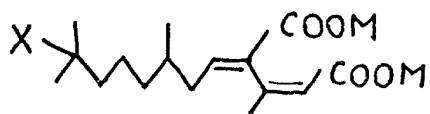
LIV.



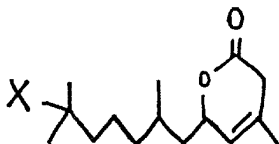
LV.



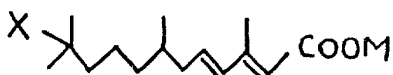
LVI.



LVII.



LVIII.



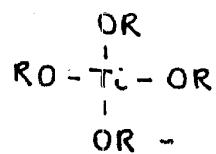
LIX.



LX.



LXI.



LXII.



LXIII.

Kiadja az Országos Találmányi Hivatal
A kiadásért felel: Himer Zoltán osztályvezető
Megjelent: A Műszaki Könyvkiadó gondozásában

Antikva Kft.