



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

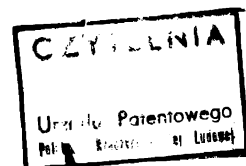
Int. Cl.³ C07C 69/74
//A01N 49/00

Zgłoszono: 84 01 11 (P. 245707)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 84 11 19

Opis patentowy opublikowano: 1986 12 31



Twórcy wynalazku: Czesław Wawrzeńczyk, Andrzej Zabża

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

Sposób wytwarzania nowych α , β — nienasyconych estrów alkilowych o aktywności juvenilnej

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych juvenidów, α , β — nienasyconych estrów alkilowych o ogólnym wzorze 1, przedstawionym na rysunku, na którym R oznacza grupę etylową albo izoprylową.

Związki te znajdują zastosowanie do kontroli populacji owadów, a zwłaszcza szkodnika bawełny *Dysdercus cingulatus*.

Istota wynalazku polega na tym, że 5-/3- α -hydroksyizopropyl-1-cyklopentyl-2-pentanon poddaje się reakcji dehydratacji korzystnie przy pomocy POCl_3 , a wytworzony 5-/3-izopropylideno-1-cyklopentyl-2-pentanon poddaje się reakcji kondensacji z dietylofosfonoctanem alkilowym o ogólnym wzorze 2 przedstawionym na rysunku, gdzie R oznacza grupę etylową lub izoprylową.

W wyniku opisanej reakcji otrzymuje się estery w postaci mieszaniny izomerów 2E i 2Z wykazujące aktywność juvenilną w stosunku do szkodnika bawełny *Dysdercus cingulatus*. Związki te mogą być stosowane do kontroli populacji tego gatunku owadów. Aktywność tę stwierdzono prowadząc testy biologiczne na larwach tego owada a ich wyniki przedstawione są w tabeli.

Przedmiot wynalazku objaśniony jest w przykładach wykonania.

Przykład 1. Do roztworu 2,1 g (0,01 mola) 5-/3- α -hydroksyizopropyl-1-cyklopentyl-2-pentanonu w 35 ml bezwodnego eteru etylowego dodaje się przy chłodzeniu lodem i mieszaniu 20 ml bezwodnej pirydyny i 4 ml (0,025 mola) POCl_3 . Mieszaninę reakcyjną miesza się przy ciągłym chłodzeniu lub pozostawia w lodówce. Reakcję prowadzi się przez 48 godzin. Następnie zawartość kolby zalewa się do lodu i produkt ekstrahuje eterem etylowym. Ekstraty eterowe przemywa się 5% roztworem HCl i wodą, a następnie suszy bezwodnym MgSO_4 . Pozostałość po odpędzeniu rozpuszczalnika destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując 1,8 g (0,0092 mola) 5-/3-izopropylideno-1-cyklopentyl-2-pentanonu o temperaturze wrzenia 120–120,5°C przy ciśnieniu $5,98 \cdot 10^2$ Pa.

Tak wytworzony keton w 5 ml DMF wprowadza się do sodowej pochodnej fosfonianu, utworzonej z 2,7 g (0,012 mola) dietylofosfonooctanu etylowego i 0,29 g (0,012 mola) NaH, w 25 ml diemetyloformamidu. Całość ogrzewa się na łaźni wodnej o temperaturze 80°C przez 12 godzin, a następnie rozcieńcza wodą i produkt ekstrahuje eterem etylowym. Ekstrakty eterowe przemycia się nasyconym roztworem NaCl i suszy bezwodnym $MgSO_4$. Surowy produkt po odpędzeniu rozpuszczalnika poddaje się chromatografii kolumnowej stosując jako wypełnienie silikożel, a jako eluent mieszaninę rozpuszczalników, eter naftowy i eter etylowy w stosunku objętościowym 19:1. Po chromatografii produkt destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 1,7 g estru etylowego kwasu 3-metylo-6-/3-izopropylideno-1-cyklopentylu/-2-heksenowego, co stanowi 72% wydajności w stosunku do ilości nienasyconego ketonu i 66% w stosunku do hydroksyketonu. Uzyskany ester jest mieszaniną 78% wagowych izomeru 2E i 22% wagowych izomeru 2Z.

Przykład II. Postępując w identyczny sposób jak opisano w przykładzie I z 2,1 g (0,01 mola) 1,75 g 5-/3- α -hydroksyizopropylu-1-cyklopentylu/-2-pentanonu w reakcji $POCl_3$ uzyskuje się 1,75 g (0,009 mola) 5-/3-izopropylideno-1-cyklopentylu/-2-pentanonu. Tak wytworzony nienasycony keton poddaje się reakcji z sodową pochodną fosfonianu utworzoną z 2,6 g (0,011 mola) dietylofosfonooctanu izopropylowego i 0,26 g (0,011 mola) NaH.

Reakcję prowadzi się i produkt oczyszcza według sposobu opisanego w przykładzie I. Otrzymuje się 1,9 g esteru izopropylowego kwasu 3-metylo-6-/3-izopropylideno-1-cyklopentylu/-2-heksenowego, co stanowi 75% wydajności w stosunku do ilości ketonu nienasyconego i 67,5% w stosunku do hydroksyketonu. Wytworzony ester jest mieszaniną 75,5% wagowych izomeru 2E i 24,5% wagowych izomeru 2Z.

Stałe fizyczne i spektralne otrzymanych α , β — nienasyconych esterów przedstawione są w tabeli.

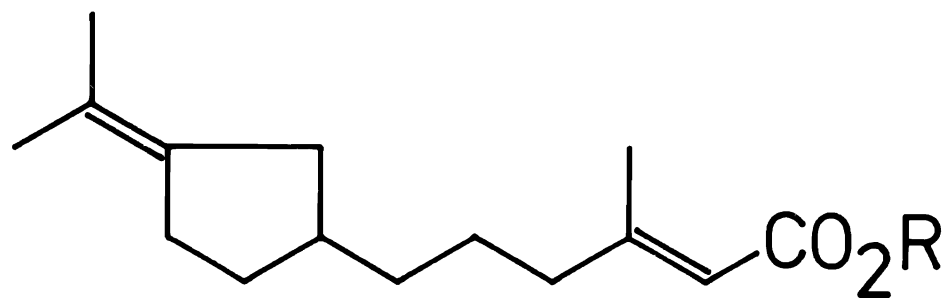
T a b e l a

Podstawnik R	Temp. wrz. °C/Pa	1H NMR (δ , ppm)	JR (cm^{-1})	Aktywność juvenilna w stosunku do <i>Dys-</i> <i>dercus cingulatus</i> $\mu g/osobnika$
1	2	3	4	5
$-CH_2CH_3$	121-123/1,33 · 10 ²	1,53/t, J = 7 Hz, 3H, $-OCH_2CH_3$ /, 1,86/s, 6H, $-CH_2C=$ /, 2,14/d, J = 1,5 Hz, $-CH_2C=CH-$, izomer 2Z /, 2,4/d, J = 1,5 Hz, $-CH_2C=CH-$, izomer 2E /, 4,34/q, J = 7 Hz, 2H, $-OCH_2CH_3$ /, 5,84/m, 1H, $-CH_2C=CH-$.	1715(s) 1645(s) 1230(s) 1150(s)	0,16
$-CH/CH_2$	123-125/0,66 · 10 ²	1,5/d, J = 6 Hz, 6H, $-OCH/CH_2$ /, 1,86/s, 6H, $-CH_2C=$ /, 2,12/d, J = 1,5 Hz, $-CH_2C=CH-$, izomer 2Z /, 2,4/d, J = 1,5 Hz, $-CH_2C=CH-$, izomer 2E 5,2/sep., J = 6 Hz, 1H, $-OCH/CH_2$ /, 5,81/m, 1H, $-CH_2C=CH-$.	1710(s) 1650(s) 1375(s) 1220(s) 1150(s) 1110(s)	0,8

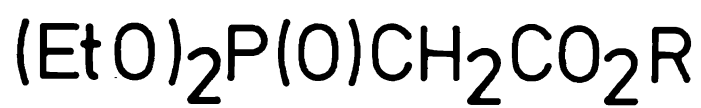
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych α , β — nienasyconych esterów alkilowych o ogólnym wzorze 1, przedstawionym na rysunku, na którym R oznacza grupę etylową albo izopropylową, o aktywności juvenilnej, **znamienny tym**, że 5-/3- α -hydroksyizopropylu-1-cyklopentylu/-2-pentanon poddaje się reakcji dehydratacji, a tak wytworzony 5-/3-izopropylideno-1-cyklopentylu/-2-pentanon poddaje się reakcji z dietylofosfonooctanem alkilowym o ogólnym wzorze 2 przedstawionym na rysunku, na którym R oznacza grupę etylową lub izopropylową.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces dehydratacji prowadzi się przy użyciu $POCl_3$.



WZÓR 1



WZÓR 2