

Invenția se referă la sinteza compușilor organici nesaturați, în special la sinteza feromonului sexual al viermelui prunelor, care se utilizează în protecția prunului.

Este cunoscută schema de sinteză a cis-8-dodecenilacetatului [1], care constă în alchilarea derivatei de Li a pentinei-1 cu clor-iodhexanul (1) cu prelungirea catenei carbonice până la C12 cu ajutorul reacției de cianare.

Dezavantajul acestei scheme de sinteză este că ea include hidrocarbura acetilenică pentin-1, care este o substanță foarte toxică și costisitoare și clor-iodhexanul, care se obține în câteva stadii. Calea de sinteză a alcoolului cheie acetilenic (5) este complicată și include multe stadii.

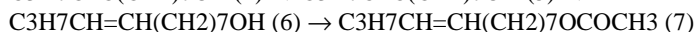
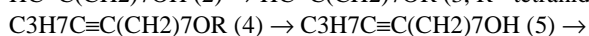
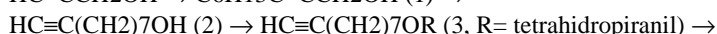
De asemenea este cunoscută schema de sinteză a cis-8-dodecenilacetatului [2], care constă în condensarea reagentului Grigniard a bromurei 1-brom-5-(1-etoxi)etoxipentan (care se obține în câteva stadii) cu 1-bromhept-3-in – obținut prin reacția de oxietilare a hidrocarbunii acetilenice pentin-1 cu esterul 2-cloretilvinil. Această schemă de sinteză, de asemenea, include hidrocarbura acetilenică pentin-1 (neajunsurile căreia au fost menționate mai sus), iar sinteza alcoolului-cheie – dodecin-8-ol-1, în general, este complicată și include multe stadii.

Problema pe care o rezolvă invenția propusă este excluderea din sinteza cis-8-dodecenilacetatului hidrocarbura acetilenică pentin-1 și a dihalogenilor ori a halogenacetililor și simplificarea schemei de sinteză a cis-8-dodecenilacetatului.

Noutatea invenției constă în aceea, că legătura triplă în procedeul de obținere a cis-8-dodecenilacetatului se introduce prin utilizarea alcoolului propargilic (care este de zeci de ori mai ieftin ca hidrocarbura pentin-1) și anume: se obține alchilderivata alcoolului propargilic cu legătura triplă în poziția 2 – în acest caz nonin-2-ol-1 (1, schema de sinteză), care, mai apoi, în prezența amidurii de sodiu și etilendiamină se transformă în alcoolul acetilenic nonin-8-ol-1 (2) cu legătura triplă (acetilenică) terminală, adică are loc regruparea legăturii triple în alchilderivatele alcoolului propargilic, care se utilizează cu succes în sinteza cis-8-dodecenilacetatului – feromonul sexual al viermelui prunelor.

Esența invenției constă în aceea, că prin acțiunea alcoolului propargilic cu bromura 1-bromhexan în amoniac lichid se obține substanța nonin-2-ol-1 (1) care, în prezența amidurii de sodiu și etilendiamină se transformă în alcoolul nonin-8-ol-1 (2) cu legătura acetilenică terminală. Protecția grupei hidroxile în alcoolul (2) cu 2,3-dihidropiran duce la acetalul 1-(21-tetrahidropiranioloxi)-8-nonin (3), care după reacția cu bromura de propil se transformă în 1-(21-tetrahidropiranioloxi)-dodecin-8 (4). După deprotejarea grupei hidroxile (16% acid sulfuric, etanol) se obține alcoolul acetilenic dodecin-8-ol-1 (5), reducerea căruia în prezența catalizatorului de Ni cu etilendiamină în alcool etilic duce la cis-8-dodecenol-1 (6). Prin acetilarea alcoolului (6) cu clorură de acetyl în benzen în prezența piridinei se obține cis-8-dodecenilacetatul (7) – componentul principal al feromonului sexual al viermelui prunelor, care a manifestat activitate biologică înaltă în condiții de câmp.

Schema de sinteză:



Rezultatul tehnic, obținut cu ajutorul procedeului propus se datorește faptului, că în sinteza cis-8-dodecenilacetatului se folosește regruparea legăturii triple în alchilderivatele alcoolului propargilic, ce simplifică și ieftinește procesul de sinteză și permite obținerea feromonului sexual cu puritate izomerică și activitate biologică la nivel cu martorul.

Exemple de realizarea invenției

Exemplul 1. Nonin-2-ol-1 (1). Într-un balon de 1,0 L cu agitator, deflegmator și picurătoare se toarnă 0,8 L amoniac lichid, se adaugă puțin nitrat de fier(III), apoi în porții mici se adaugă 7 g (1,0 mol) litiu metallic. După 30 min. se adaugă 28,0 g (0,5 mol) alcool propargilic. Peste 2 ore se picură 62,7 g (0,38 mol) bromură de hexil în 150 mL tetrahidrofuran, se amestecă 2...3 ore și se lasă peste noapte. A doua zi se amestecă 2 ore apoi se adaugă clorură de amoniu pentru a descompune produsul reacției, se diluează cu apă și se extrage cu eter. Stratul organic se spală și se usucă pe Na₂SO₄. S-au obținut 37,2 g substanță (70%) cu temperatura de fierbere (t.f.) 115...120°C/2 mm Hg.

Exemplul 2. Nonin-8-ol-1 (2). Într-un balon de 1,0 L cu agitator se obține amidură de sodiu (din 18,1 g sodiu în amoniac lichid). După aceasta se evaporă 70% amoniac și se adaugă repede 390 mL etilendiamină. În continuare, amestecul reactant se încălzește până la 80°C și se agită 15 min, se răcește până la 60°C și se adaugă 36,4 g (0,26 mol) nonin-2-ol-1 (1), amestecul reactant se încălzește. După adăugarea alcoolului se agită 20 min, apoi se agită la 80°C 4...6 ore. Sfârșitul reacției se determină conform cromatografiei în strat subțire. Produsul reacției se descompune cu apă, se extrage cu eter, se prelucrează cu apă, se usucă stratul organic și se distilează. S-au obținut 21,9 g substanță cu t.f. 90...115°C/2 mm Hg.

Exemplul 3. Dodecin-8-ol-1 (5). Într-un balon de sticlă de 1,0 L cu agitator, picurătoare și răcitor cu tub cu KOH se toarnă 800 mL amoniac lichid, se adaugă nitrat de fier (III) și 2,4 g litiu (0,35 mol) prin porții mici. După obținerea amidurii de litiu încet se adaugă 33,6 g (0,15 mol) alcool acetilenic (2) protejat cu dihidropiran (substanța 3, obținută

din nonin-8-ol-1 și dihidropiran în prezența HCl conc. la 20°C) și se amestecă 2 ore. Apoi se picură 16,2 g (0,15 mol) bromură de propil în 40 ml tetrahidrofuran, se amestecă 2...3 ore și se lasă peste noapte. A doua zi se amestecă 2 ore, se adaugă clorură de amoniu, 200 mL eter, se evaporă amoniacul și se descompune cu apă. Stratul organic se separă, se spală cu apă și se usucă. Se evaporă solventul, se deprotejează grupa OH (16% acid sulfuric, etanol), se distilează solventul iar reziduul se distilează în vid. S-au obținut 16,3 g (60%) dodecin-8-ol cu t.f. 85...90°C/1 mm Hg cu puritatea de 93%. După purificare pe coloană cu silicagel s-au obținut 15,4 g substanță cu puritatea de 98%, spectrul-IR, cm-1: 2244, 3100-3600.

Exemplul 4. cis-8-Dodecen-1-ol (6). Într-un balon de 0,25 L se introduc 1,9 g acetat de nichel și 32 mL alcool etilic, se suflă sistema cu hidrogen și cu o seringă la agitare se introduce soluția de 0,3 g borhidruură de sodiu în 15 mL alcool etilic, 0,9 mL etilendiamină și 14,6 g (0,08 mol) dodecin-8-ol în 30 mL alcool etilic. Se amestecă până la încetarea absorbirii hidrogenului. Sfârșitul reacției se controlează cu ajutorul cromatografiei gaz-lichid. După prelucrarea reacției se distilează în vid și se obține 11,8 g (80%) substanță cu t.f. 80...95°C/1 mm Hg, spectrul-IR, cm-1: 1050, 1640, 3640.

Exemplul 5. cis-8-Dodecenilacetatul (7). Într-un balon se plasează 11 g (0,06 mol) cis-8-dodecenol, 110 mL benzen și 5,7 g (0,072 mol) piridină. La amestecare și la temperatura camerei se adaugă 5,7 g (0,072 mL) clorură de acetyl. Se amestecă 3 ore la 50°C, se controlează mersul reacției cu ajutorul cromatografiei în strat subțire. După sfârșitul reacției produsul obținut se descompune cu apă, stratul de eter se spală cu o soluție concentrată de hidrocarbonat de sodiu, apoi cu apă și se usucă reziduul cu sulfat de sodiu. Solventul se evaporă și se distilează în vacuum. Se obțin 11,5 g (85%) acetat cu t.f. de 90...100°/1 mm Hg, nd20 1.4654, spectrul-IR, cm-1: 1030, 1230, 1640, 1735, 2985.

Reieșind din materialele cererii de invenție unul dintre avantajele procedurii este faptul că: legătura triplă în procedul de obținere a cis-8-dodecenilacetatului se introduce prin utilizarea alcoolului propargilic (care este de zeci de ori mai ieftin ca hidrocarbura pentin-1) și anume: se obține alchilderivata alcoolului propargilic cu legătura triplă în poziția 2 – în acest caz nonin-2-ol-1 (1), care, mai apoi, în prezența amidurii de sodiu și etilendiamină se transformă în alcoolul acetilenic nonin-8-ol-1 (2, substanță cheie în sinteza cis-8-dodecenilacetatului) cu legătura triplă (acetilenică) terminală, adică are loc regruparea legăturii triple în alchilderivatele alcoolului propargilic, care se utilizează cu succes în sinteza cis-8-dodecenilacetatului – feromonul sexual al viermelui prunelor.