

(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 266 347 A1

4(51) C 07 C 49/21
C 07 C 33/12

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

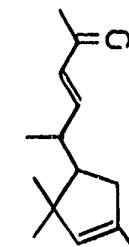
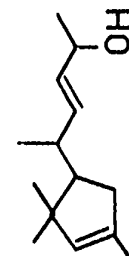
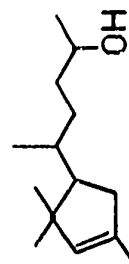
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 309 202 8 (22) 19.11.87 (44) 29.03.89

(71) Karl-Marx-Universität Leipzig, Karl-Marx-Platz, Leipzig, 7010, DD
(72) Uhlig, Holger, Dipl.-Chem.; Schulze, Klaus, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von trimethylcyclopentenylsubstituierten Ketonen und Alkoholen

(55) trimethylcyclopentenylsubstituierte Ketone,
trimethylcyclopentenylsubstituierte Alkohole,
Riechstoffeigenschaften,
Riechstoffmischungskomponenten,
Aldolkondensationsreaktionen, Reduktion, Hydrierung
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung
trimethylcyclopentenylsubstituierter Ketone und Alkohole.
Die Erfindung hat das Ziel, die Herstellung bisher nicht
bekannter trimethylcyclopentenylsubstituierter Ketone und
Alkohole zu ermöglichen. Die Erfindung hat die Aufgabe,
auf der Grundlage eines chemischen Analogieverfahrens
bisher unbekannte trimethylcyclopentenylsubstituierte
Ketone und Alkohole herzustellen, die in Nachbarschaft
zum Fünfring verzweigt sind. Die Aufgabe wird dadurch
gelöst, daß 2-(Trimethylcyclopentenyl)-alkanale in
Aldolkondensationsreaktionen mit Ketonen umgesetzt
werden, die erhaltenen Produkte zu Alkoholen reduziert
und diese katalytisch in der Seitenkette hydriert werden.
Die hergestellten Verbindungen sind als Riechstoffe von
Bedeutung. Strukturformel



Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von trimethylcyclopentenylsubstituierten Ketonen und Alkoholen, **dadurch gekennzeichnet**, daß 2-(Trimethylcyclopentenyl)alkanale basenkatalysiert mit Ketonen bei 0 bis 20°C, 2 bis 10 Stunden umgesetzt und anschließend sauer aufgearbeitet werden, die isolierten Aldolkondensationsprodukte unter Verwendung eines Reduktionsmittels in einem inerten Lösungsmittel bei 10 bis 36°C reduziert und die so erhaltenen Allylalkohole bei 10 bis 50°C, mittels eines Katalysators in einem polaren Lösungsmittel unter normalem oder erhöhtem Druck in der Seitenkette hydriert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Aldolreaktion mit 3 bis 5 C-Atome enthaltenden Ketonen, durch in Methanol gelöstes KOH katalysiert, bei 15°C binnen 3 Stunden durchgeführt und die Kondensation durch die Aufarbeitung mit 10%iger HCl erreicht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reduktion mit LiAlH_4 in Diethylether bei 36°C durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß man bei 25°C, mittels eines Platinkatalysators, bei Normaldruck in Methanol hydriert.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von trimethylcyclopentenylsubstituierten Ketonen und Alkoholen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Monoterpenolde Aldehyde wie α -Campholenaldehyd oder Fencholenaldehyd dienen seit langem als Ausgangsstoffe für Riechstoffsynthesen (E.-J. BRUNKE, E. KLEIN, DE-PS 2827957, C.A. 1980, 93, 137988, R. E. NAIPAWER, W. M. EASTER, US 4052341, C.A. 1978, 88, 22229, K. SCHULZE, H. UHLIG, M. MÜHLSTÄDT, DE-PS 245658). Durch Reaktionen mit Aldehyden oder Ketonen sowie nachfolgende Reduktion und Hydrierung der erhaltenen Aldolkondensationsprodukte werden Verbindungen mit an Sandelholz erinnerndem Geruch erhalten.

Von Nachteil sind die urinigen Nebennoten der α -Campholenaldehydderivate sowie die unspezifische Reaktion des α -Campholenaldehyds mit unsymmetrischen Ketonen.

Bei den Fencholenaldehydderivaten machen sich süßlich-blumige Nebennoten, die die holzige Komponente zum Teil verdecken, negativ bemerkbar. Über Aldolkondensationsprodukte von 2-(Trimethylcyclopentenyl)alkanalen liegen bisher keine Erkenntnisse vor.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, die Herstellung bisher unbekannter trimethylcyclopentenylsubstituierter Ketone und Alkohole zu ermöglichen.

Darstellung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung hat die Aufgabe, auf der Grundlage eines chemischen Analogieverfahrens bisher nicht bekannte trimethylcyclopentenylsubstituierte Ketone und Alkohole mit Kettenverzweigung in Nachbarschaft zum Fünfring herzustellen. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß 2-(Trimethylcyclopentenyl)alkanale in einer basenkatalysierten, unter vorzugsweiser Verwendung von KOH in Methanol, Aldolreaktion mit 3 bis 5 C-Atomen enthaltenden Ketonen, bei 0 bis 20°C, vorzugsweise 15°C, 2 bis 10 Stunden, vorzugsweise 3 Stunden, umgesetzt und anschließend sauer, unter vorzugsweiser Verwendung von 10%iger HCl, aufgearbeitet werden.

Die wie üblich isolierten Aldolkondensationsprodukte werden zu den entsprechenden ungesättigten Alkoholen, unter Verwendung eines Reduktionsmittels, vorzugsweise LiAlH_4 , in einem inerten Lösungsmittel, vorzugsweise Diethylether, bei 0 bis 36°C, reduziert.

Zur Herstellung der in der Seitenkette gesättigten Alkohole hydriert man, vorzugsweise an einem Platinkatalysator, bei 10 bis 50°C, vorzugsweise bei 25°C, bei normalem oder erhöhtem, vorzugsweise Normaldruck, in einem polaren Lösungsmittel, vorzugsweise Methanol.

Die Erfindung soll an 3 Beispielen demonstriert werden.

Anwendungsbeispiele

5-(2,2,4-Trimethylcyclopent-3-en-1-yl)hex-3-en-2-on

Zu einer auf 15°C temperierten Mischung von 11,6g (0,2 mol) Aceton und 0,2g in 5 ml Methanol gelöstem KOH tropft man unter Rühren binnen 3 Stunden 8,3g (0,05 mol) in 30 ml Ether gelöstes 2-(2,2,4-Trimethylcyclopent-3-en-1-yl)propanal. Anschließend

läßt man auf Raumtemperatur erwärmen, säuert mit 10%iger HCl an, rührt noch eine Stunde und arbeitet in üblicher Weise auf. Durch Vakuumdestillation erhält man ein gelbes Öl mit angenehmem Geruch.
Ausbeute: 6,5g (63% d. Th.), Kp.: 86–88°C/0,35 Torr, $n_D^{20} = 1,4919$

5-(2,2,3-Trimethylcyclopent-3-en-1-yl)hex-3-en-2-on

Ausbeute: 6,6g (64% d. Th.), Kp.: 95–98°C/0,2 Torr, $n_D^{20} = 1,4894$

5-(2,2,4-Trimethylcyclopent-3-en-1-yl)hex-3-en-2-ol

In einem 100-ml-Sulfierkolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler werden 0,23g (0,006 mol) $LiAlH_4$ in 30ml Ether vorgelegt. Unter Rühren tropft man 4,12g (0,02 mol) 5-(2,2,4-Trimethylcyclopent-3-en-1-yl)hex-3-en-2-on in 5 ml Ether so zu, daß die Lösung am Sieden bleibt. Nachfolgend wird noch eine Stunde am Rückfluß erhitzt, dann abkühlen gelassen und in bekannter Art aufgearbeitet. Die Vakuumdestillation liefert ein farbloses Öl von cedernholzartigem Geruch.
Ausbeute: 3,95g (95% d. Th.), Kp.: 85–86°C/0,3 Torr, $n_D^{20} = 1,4823$

5-(2,2,3-Trimethylcyclopent-3-en-1-yl)hex-3-en-2-ol

Ausbeute: 2,9g (96% d. Th.), Kp.: 90–92°C/0,15 Torr, $n_D^{20} = 1,4865$

5-(2,2,3-Trimethylcyclopent-3-en-1-yl)hexan-2-ol

Bei Normaldruck und 25°C werden 3,12g (0,015 mol) 5-(2,2,4-Trimethylcyclopent-3-en-1-yl)hex-3-en-2-ol, gelöst in 30ml Methanol, bis zur Aufnahme von etwa 350 ml (0,0155 mol) H_2 am Platinkatalysator hydriert. Anschließend trennt man den Katalysator ab, entfernt das Lösungsmittel und destilliert im Vakuum. Man erhält ein wasserhelles Öl mit intensivem Holzgeruch.
Ausbeute: 2,85g (91% d. Th.), Kp.: 87–88°C/0,2 Torr, $n_D^{20} = 1,4709$

5-(2,2,3-Trimethylcyclopent-3-en-1-yl)hexan-2-ol

Ausbeute: 1,1g (91% d. Th.), Kp.: 103–105°C/0,4 Torr, $n_D^{20} = 1,4797$

Gegenüber den schon bekannten tetra- und mehrfachsubstituierten Cyclopentenylderivaten zeichnen sich die erwähnten, bisher unbekannten trimethylcyclopentenylsubstituierten Ketone und Alkohole durch holzige, insbesondere auch Sandelholznoten, von Nebennoten unbeeinträchtigte Geruchnoten aus, die durch den Einsatz α -alkylsubstituierter Aldehyde als Synthesearbeitsstoffe erreicht werden.

Die als Ausgangssubstanzen verwendeten 2-(Trimethylcyclopentenyl)-alkanale werden aus (Trimethylcyclopentenyl)-acetaldehyden dergestalt hergestellt, daß diese unter reversiblen Schutz der Aldehydfunktion in α -Stellung alkylert werden.

(Trimethylcyclopentenyl)acetaldehyde werden zu diesem Zweck mit einem primären Amin, vorzugsweise Cyclohexylamin, in einem indifferenten Lösungsmittel, vorzugsweise Benzol, unter azeotroper Entfernung des Reaktionswassers zu den entsprechenden Azomethinen umgesetzt, die nach Entfernen des Lösungsmittels mit einem geringen Überschuß einer Grignardverbindung, vorzugsweise Ethylmagnesiumbromid, in einem aprotischen Lösungsmittel, vorzugsweise Diethylether, 2 bis 10 Stunden, vorzugsweise 6 Stunden, am Rückfluß erhitzt werden.

Im Anschluß wird die Reaktionsmischung bei 0°C bis 36°C, vorzugsweise bei Raumtemperatur, mit der äquimolaren Menge eines Alkylierungsmittels, beispielsweise Alkylodid, versetzt, anschließend 1 bis 6 Stunden, vorzugsweise 2 Stunden, am Rückfluß erwärmt. Nach dem Abkühlen wird in üblicher Weise sauer aufgearbeitet und unter vermindertem Druck destilliert. Die 2-(Trimethylcyclopentenyl)alkanale fallen als farblose bzw. helle Öle an, die sich destillativ gut reinigen lassen.