



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr -----

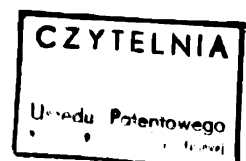
Int. Cl.³ C07C 33/02

Zgłoszono: 07.12.81 (P. 234114)

Pierwszeństwo -----

Zgłoszenie ogłoszono: 25.10.82

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1984



Twórcy wynalazku: Czesław Wawrzeńczyk, Andrzej Zabża, Józef Góra

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

Sposób wytwarzania nowych drugorzędowych alkoholi alifatycznych

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych drugorzędowych alkoholi alifatycznych o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, na którym R oznacza grupę propylową, grupę izobutyłową albo grupę 1-metylo-2-propenylową. Alkohole te znajdują zastosowanie jako składniki zapachowe kompozycji perfumeryjnych.

Sposób według wynalazku polega na tym, że surowiec w postaci 3,7-dimetylo-2,6-oktadien-1-alu poddaje się reakcji Grignarda z halogenkiem alkilmagnezowym o ogólnym wzorze R_1MgX , gdzie R_1 oznacza grupę propylową, grupę izobutyłową albo grupę 2-(E)-butylenową, a X oznacza atom bromu, jodu lub chloru.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony w przykładach wytwarzania 6,10-dimetylo-5,9-undekadien-4-olu, 3,6,10-trimetylo-1,5,9-undekatrien-4-olu i 2,6,10-trimetylo-5,9-undekadien-4-olu, które są mieszaninami izomerycznymi.

Przykład I. Do roztworu bromku propylomagnezowego, sporządzonego z 1,5 g (0,06 gram atomu) magnezu i 7,4 g (0,06 mola) bromku propylu, w 100 ml absolutnego eteru, dodaje się powoli mieszając roztwór, 7,6 g 3,7-dimetylo-2,6-oktadien-1-alu, w postaci mieszaniny izomerów o składzie 60% wagowych izomeru 2E i 40% wagowych izomeru 2Z, w 10 ml eteru. Mieszaninę reakcyjną pozostawia się na 2 godziny, po czym dodaje nasycony roztwór chlorku amonowego. Po hydrolizie mieszaniny poreakcyjnej oddziela się warstwę eterową, a warstwę wodną ekstrahuje się eterem etylowym. Roztwory eterowe przemywa się nasyconym roztworem wodorowęglanu sodowego, po czym suszy się bezwodnym siarczanem magnezowym. Pozostałość po odparowaniu eteru destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując 9,2 g 6,10-dimetylo-5,9-undekadien-4-olu w postaci mieszaniny 60% wagowych izomeru 5E i 40% wagowych izomeru 5Z. Wydajność procesu wynosi 95%. Wytworzony alkohol ma trwały, średnio intensywny, słodki zapach kwiatowo-owocowy z nutą kwiatu lilium regalum. Temperatura wrzenia alkoholu wynosi 375–376 K/0,7 hPa, a jego stałe spektralne są następujące: PMR[δ , ppm]: 1,82–1,98(s, 9H, $(CH_3)_2C=CH-$, $(CH_3)C=CH-$, od izomerów 5E i 5Z), 4,5(m, 1H, $-CH(OH)-$), 5,1–5,52(m, 2H, $(CH_3)_2C=CH-$, $-(CH_3)C=CH-$). IR[cm^{-1}]: 3350(s, b), 1660(w), 1440(s), 1370(s), 1100(s).

Przykład II. Stosując roztwór eterowy bromku izobutylomagnezowego, wytworzonego z 1,5 g magnezu i 8,2 g bromku izobutyli oraz 7,6 g 3,7-dimetylo-2,6-oktadien-1-alu w postaci

mieszaniny izomerycznej, postępuje się w sposób opisany w przykładzie pierwszym. Po końcowej destylacji otrzymuje się 9,1 g 3,6,10-trimetylo-1,5,9-undekatrien-4-olu w postaci mieszaniny 60% wagowych izomeru 5E i 40% wagowych izomeru 5Z, o temperaturze wrzenia 371–372 K/0,7 hPa. Wydajność procesu wynosi 87%. Alkohol ma średnio intensywny zapach kwiatowo-tłuszczowy.

Stałe spektralne alkoholu są następujące: PMR[δ , ppm]: 1,21 (d, $J=6\text{Hz}$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,77–2,05(s, 9H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-$, $-(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}-$, od izomerów 5E i 5Z), 4,57(m, 1H, $-\text{CH}(\text{OH})-$), 5,2–5,5(m, 2H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-$, $-\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}-$). IR[cm^{-1}]: 3350(s, b), 1665(w), 1440(s), 1380(s), 1100(m), 1050(m).

Przykład III. Stosując eterowy roztwór bromku 2-(E)-butylenomagnezowego, wytworzonego z 1,5 g magnezu i 8,1 g bromku 2-(E)-butylenowego, oraz 7,6 g 3,7-dimetylo-2,6-oktadien-1-alu w postaci mieszaniny izomerycznej, postępuje się w sposób opisany w przykładzie pierwszym. Po końcowej destylacji otrzymuje się 6,3 g 2,6,10-trimetylo-5,9-undekadien-4-olu w postaci mieszaniny 60% wagowych izomeru 5E i 40% wagowych izomeru 5Z. Wydajność procesu wynosi 61%. Alkohol ma przyjemny, słodki, kwiatowy zapach z nutą pachnącego groszku. Temperatura wrzenia alkoholu wynosi 364–365 K/0,7 hPa, a jego stałe spektralne są następujące: PMR[δ , ppm]: 1,22(m, $J=6\text{Hz}$, $J=4\text{Hz}$, 3H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$), 1,8–1,98(s, 9H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-$, $-(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}-$, od izomerów 5E i 5Z), 4,3(m, 1H, $-\text{CH}(\text{OH})-$), 5,1–5,45(m, 4H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-$, $-(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,98(m, 1H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$). IR[cm^{-1}]: 3350(s, b), 3080(w), 1665(w), 1640(w), 1440(s), 1380(s), 1100(m), 1000(s).

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nowych drugorzędowych alkoholi alifatycznych o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza grupę propylową, grupę izobutyłową albo grupę 1-metylo-2-propenylową, **znamienny tym**, że 3,7-dimetylo-2,6-oktadien-1-al poddaje się reakcji Grignarda z halogenkiem alkylomagnezowym o ogólnym wzorze R_1MgX , gdzie R_1 oznacza grupę propylową, grupę izobutyłową albo grupę 2-(E)-butylenową, a X oznacza atom bromu, jodu lub chloru.

