



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono 09.08.78 (P. 219114)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono 02.07.79

Opis patentowy opublikowano 27.02.1982

Int. Cl.² C07C 49/61
//A61K 7/46

Twórcy wynalazku: Czesław Wawrzeńczyk, Krzysztof Derdziński, Andrzej Zabża, Józef Góra,
Władysław Brud, Wiesław Szelejewski

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

**Sposób wytwarzania nowej pochodnej
trójmetylocyklopentenu**

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowej pochodnej trójmetylocyklopentenu, o wzorze przedstawionym na rysunku, która znajduje zastosowanie jako składnik kompozycji perfumeryjnych.

Sposób według wynalazku polega na tym, że 2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-yloacetaldehyd poddaje się reakcji Grignarda z halogenkiem alilomagnezowym, a tak otrzymany alkohol alilowy utlenia się w znany sposób do

ketonu, po czym keton poddaje się izomeryzacji wobec katalizatorów zasadowych. Korzystne jest prowadzenie procesu izomeryzacji w środowisku alkoholu pierwszorzędowego, stosując jako katalizator trzeciorzędową aminę alifatyczną.

Pochodna trójmetylocyklopentenu, wytworzona sposobem według wynalazku, zarówno w postaci racemicznej, jak i optycznie czynnej, ma trwałą, przyjemny zapach owocowy z nutą poziomkową.

Zaletą sposobu jest stosowanie łatwo dostępnego surowca, wytwarzanego z dużą wydajnością z kamfory albo alfa-pinenu.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony w przykładzie wytwarzania nowej pochodnej trójmetylocyklopentenu, (E)-1-(2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-ylo)penten-3-onu-2, o wzorze przedstawionym na rysunku.

Przykład. Do roztworu bromku alilomagnezowego, otrzymanego z 21,4 g (0,88 mola) magnezu i 106,5 g (0,88 mola) bromku alilu, w 700 ml eteru, wkrapla się powoli, przy jednoczesnym mieszaniu, w temperaturze 20°C,

2

roztwór 121,8 g (0,80 mola) 2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-yloacetaldehydu w 100 ml eteru. Mieszaninę pozostawia się na 2 godziny w temperaturze 20°C, a następnie rozkłada nasyconym roztworem chlorku amonowego, oddziela fazę eterową, ekstrahuje fazę wodną eterem, a połączone ekstrakty przemywa roztworem wodorowęglanu sodu, suszy siarczanem sodowym i destyluje pod obniżonym ciśnieniem. 126,3 g (0,65 mola) otrzymanego produktu rozpuszcza się w 650 ml acetonu, po czym do roztworu tego wkrapla się roztwór 43 g (0,43 mola) trójtlenku chromu w mieszaninie 34 ml stężonego kwasu siarkowego i 57 ml wody. Wkraplanie prowadzi się mieszając i chłodząc, z intensywnością zapewniającą temperaturę mieszaniny reakcyjnej 10°C–15°C. Po zakończeniu wkrapiania miesza się jeszcze przez 15 minut, oddestylowuje aceton pod próżnią pompki wodnej, a pozostałość ekstrahuje eterem. Ekstrakt przemywa się nasyconym roztworem węglanu sodowego i wodą, suszy siarczanem sodowym, a surowy produkt destyluje pod obniżonym ciśnieniem. 67,3 g (0,35 mola) otrzymanego produktu rozpuszcza się w 670 ml bezwodnego metanolu, dodaje 4,8 ml (0,035 mola) bezwodnej trójetylaminy i pozostawia mieszaninę w temperaturze 20°C na 24 godziny. Po oddestylowaniu metanolu, surowy produkt destyluje się pod obniżonym ciśnieniem, uzyskując 64 g bezbarwnego, (E)-1-(2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-ylo)penten-3-onu-2. Własności wytworzonego związku przedstawia poniższa tabela.

Temperatura wrzenia -C/kPa	n_D^{20}	IR (cm ⁻¹)	PMR (δ , HMDS, CCl ₄)
102-105/ 3,999 · 10 ⁻¹	1,4872	3040 m 1690 s (C=O) 1630 s (C=O) 1295 s 920 s 970 m 800 s (=CH)	1,06 2s, 6H (CH ₃) ₂ C 1,27 2s, 6H (CH ₃) ₂ C 1,87 szer. s, 3H, CH ₃ C=, cykl. 2,16 dd, J=7Hz, J=1Hz, 3H, CH=CHCH ₃ 5,43 s, 1H, CH ₃ C=, cykl. 6,31 dd, J=16Hz, J=1Hz, 1H, CH=CHCH ₃ 7,01 m, dq, J = 16Hz, J=7Hz, 1H, CH=CHCH ₃

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowej pochodnej trójmetylocyklopentenu o wzorze przedstawionym na rysunku, **znamienny tym**, że 2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-yloacetaldehyd poddaje się reakcji Grignarda z halogenkiem allilomagnezowym, a tak otrzymany alkohol utlenia się w znany sposób do ketonu, po czym keton poddaje się izomeryzacji wobec katalizatorów zasadowych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces izomeryzacji prowadzi się w środowisku alkoholu pierwszorzędowego, stosując jako katalizator trzeciorzędową aminę alifatyczną.

