



URAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

248210
(11) (B1)

(22) Prihlásené 20 02 85
(21) (PV 1207-85)

(40) Zverejnené 12 06 86

(45) Vydané 15 07 88

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 33/14

(75)

Autor vynálezu

KACINA ROMAN ing., GÖMÖRY JURAJ ing., KACINOVÁ VIERA ing.,
HLOHOVEC, CANDRÁK EUGEN ing., KONIAROVCE

(54) Spôsob prípravy 3,7-dimetyl-9-(2,6,6-trimetylcyklohexén-/1-yl)-
-nonadién-(2,7)-ín-(4)-diolu-(1,6)

1

2

Riešenie sa môže využívať pri syntéze vit.
A. Rieši stabilizáciu výťažkov 3,7-dimetyl-
-9-(2,6,6-trimetylcyklohexén-/1-yl)-nonadién-
-(2,7)-ín-(4)-diolu-(1,6).

Podstatou je príprava 3,7-dimetyl-9-(2,6,6-
-trimetylcyklohexén-/1-yl)-nonadién-(2,7)-
-ín-(4)-diolu-(1,6) v prostredí bezvodého é-
teru za prítomnosti bromidu horečnatého z
etylmagnéziumbromidu cez organohorečna-
tý komplex 3-metylpentén-/2-ín-/4-olu-/1/
ktorý reaguje s 2-metyl-4-(2,6,6-trimetyl-
cyklohexén-/1-yl)-butén-(2)-alom-(1). Po-
tom sa reakčná zmes spracuje na 3,7-dime-
tyl-9-(2,6,6-trimetylcyklohexén-/1-yl)-nona-
dién-(2,7)-ín-(4)-diol-(1,6).

Vynález sa týka spôsobu prípravy 3,7-dimetyl-9-(2,6,6-trimetylcyklohexén-1/-yl)-nonadién-(2,7)-ín-(4)-diolu-(1,6) z alkylmagnéziumlahogenidu cez organohorečnatú zlúčeninu 3-metylpentén-2/-ín-4/-olu-1/ a následnou reakciou tejto zlúčeniny s 2-metyl-4-(2,6,6-trimetylcyklohexén-1/-yl)-butén-(2)-alom-(1), za prítomnosti bromidu horečnatého.

Podľa doterajšieho stavu sa 3,7-dimetyl-9-(2,6,6-trimetylcyklohexén-1/-yl)-nonadién-(2,7)-ín-(4)-diol-(1,6) pripravuje viacerými spôsobmi aj z vyššie uvedených zlúčenín v prostredí bezvodého éteru, avšak bez prítomnosti bromidu horečnatého: ISSLER, O. *Helv. Chim. Acta*, **30**, (1947), č. 6, str. 1911. Podobne sa postupuje v prípade použitia éterifikovaného 3-metylpentén-2/-ín-4/-ol-1/ podľa ISLER, O. a spol. *Helv. Chim. Acta*, **32**, (1949), č. 2, str. 489.

Nevýhodou týchto postupov je vznik organohorečnatej zlúčeniny 3-metylpentén-2/-ín-4/-ol-1/ ťažko miešateľnej viskózne konzistencie, čo sťažuje doreagovanie alkylmagnéziumlahogenidu s 3-metylpentén-2/-ín-4/-olom-1/. Podľa švajč. pat. č. 356 758 sa pracuje v homogénnej fáze tak, že sa éterické prostredie vymení za tetrahydrofuránové. Nevýhodou tohto postupu je strata rozpúšťadiel a pomerne obtiažna manipulácia za zníženého tlaku.

Nedostatky uvedené pri predchádzajúcich spôsoboch prípravy 3,7-dimetyl-9-(2,6,6-trimetylcyklohexén-1/-yl)-nonadién-(2,7)-ín-(4)-diolu-(1,6) v plnej miere odstraňuje spôsob podľa tohto vynálezu. Spôsob prípravy 3,7-dimetyl-9-(2,6,6-trimetylcyklohexén-1/-yl)-nonadién-(2,7)-ín-(4)-diolu-(1,6) podľa tohto vynálezu umožňuje doreagovanie alkylmagnéziumlahogenidu s 3-metylpentén-2/-ín-4/-olom-1/ a reprodukovateľnosť reakcie.

Podstatou vynálezu je spôsob prípravy 3,7-dimetyl-9-(2,6,6-trimetylcyklohexén-1/-yl)-nonadién-(2,7)-ín-(4)-diolu-(1,6) v prostredí bezvodého éteru za prítomnosti bromidu horečnatého generovaného in situ priamo v reakčnom prostredí z horčíkových hoblín a 1,2-dibrometánu. Potom prebieha

reakcia horčíka s alkylhalogenidom. Do vzniknutého roztoku alkylmagnéziumlahogenidu a bromidu horečnatého sa pridá éterický roztok 3-metylpentén-2/-ín-4/-olu-1/ za vzniku dobre miešateľného organohorečnatého komplexu 3-metylpentén-2/-ín-4/-olu-1/. Po zreagovaní celého množstva 3-metylpentén-2/-ín-4/-olu-1/ sa do reakčnej zmesi pridá éterický roztok 2-metyl-4-(2,6,6-trimetylcyklohexén-1/-yl)-butén-(2)-alu-(1). Po prebehnutí reakcie sa reakčná zmes spracuje na 3,7-dimetyl-9-(2,6,6-trimetylcyklohexén-1/-yl)-nonadién-(2,7)-ín-(4)-diol-(1,6).

Príklad

Do štvorhrdlej banky opatrenej spätným chladičom, teplomerom, miešadlom a príkvpávacím lievikom sa predloží 38 g horčíkových hoblín, ktoré sa zalejú s 500 ml suchého éteru a pridá sa 5 ml 1,2-dibrometánu. Po nabehnutí reakcie sa z príkvpávacieho lievika pridáva roztok 113 ml etylbromidu a 10 ml 1,2-dibrometánu za mierneho refluxu éteru. Po pridaní celého objemu roztoku etylbromidu a 1,2-dibrometánu sa obsah banky mieša ešte 30 minút za mierneho refluxu éteru. Ku vzniknutému etylmagnéziumbromidu a bromidu horečnatého sa pridáva 70 ml 3-metylpentén-2/-ín-4/-olu-1/ s obsahom 95 až 97 % cis-formy v 70 ml éteru za mierneho refluxu éteru. Po jeho pridaní sa obsah banky mieša pri miernom refluxe éteru 30 minút.

Ku vzniknutému organohorečnatému komplexu 3-metylpentén-2/-ín-4/-olu-1/ sa pridá 126 ml 2-metyl-4-(2,6,6-trimetylcyklohexén-1/-yl)-butén-(2)-alu-(1) o obsahu 94 %, obsah banky sa mieša 90 minút pri miernom refluxe éteru. Reakčný roztok sa rozloží zmesou ľadu a chloridu amonného na surový 3,7-dimetyl-9-(2,6,6-trimetylcyklohexén-1/-yl)-nonadién-(2,7)-ín-(4)-diol-(1,6), z ktorého po prečistení cez sodnú soľ sa získa 149 g 3,7-dimetyl-9-(2,6,6-trimetylcyklohexén-1/-yl)-nonadién-(2,7)-ín-(4)-diolu-(1,6).

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy 3,7-dimetyl-9-(2,6,6-trimetylcyklohexén-1/-yl)-nonadién-(2,7)-ín-(4)-diolu-(1,6), pričom v prvej fáze etylbromid reaguje s horčíkom za vzniku etylmagnéziumbromidu v prostredí bezvodého éteru, v druhej fáze pridávaním éterického roztoku 3-metylpentén-2/-ín-4/-olu-1/ vzniká organohorečnatý komplex 3-metylpentén-

-2/-ín-4/-olu-1/, do ktorého sa pridáva 2-metyl-4-(2,6,6-trimetylcyklohexén-1/-yl)-butén-(2)-al-(1), v tretej fáze sa reakčná zmes spracuje na 3,7-dimetyl-9-(2,6,6-trimetylcyklohexén-1/-yl)-nonadién-(2,7)-ín-(4)-diol-(1,6), vyznačujúci sa tým, že od druhej fázy reakcie prebiehajú za prítomnosti bromidu horečnatého.