



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

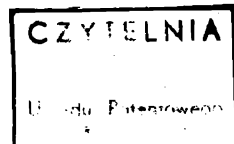
Int. Cl.³ C07C 33/025

Zgłoszono: 20.10.79 (P. 219091)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 25.08.80

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1982



Twórcy wynalazku: Czesław Wawrzeńczyk, Zygmunt Przepiórka,
Andrzej Zabża, Józef Góra

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

Sposób wytwarzania (E)-3,7-dwumetylookten-4-olu-1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania (E)-3,7-dwumetylookten-4-olu-1, o wzorze przedstawionym na rysunku, mającego zastosowanie jako składnik kompozycji perfumeryjnych oraz surowiec do wytwarzania preparatów owadobójczych.

Z artykułu, opublikowanego w czasopiśmie „Journal of American Chemical Society”, 76/1954, s. 1173, znany jest sposób wytwarzania mieszaniny izomerów E i Z 3,7-dwumetylookten-4-olu-1. W sposobie tym 4-metylo-3,4-dwuhydripiran poddaje się chlorowaniu a otrzymaną dwuchloropochodną poddaje się reakcji z bromkiem izobutylomagnezowym. W wyniku tego tworzy się 2-izobutyl-3-chloro-4-metyloczterohydripiran, który zadaje się rozdrobnionym sodem. Ponadto, z francuskiego opisu patentowego nr 1479 677, znany jest sposób polegający na selektywnej hydrogenacji 3,7-dwumetylo-5-oksaoktanalu-1, w wyniku czego powstaje 3,7-dwumetylooktandiol-1,5. Związek ten przeprowadza się w dwuocian, a następnie poddaje pirolizie w temperaturze 370°C. Otrzymaną mieszaninę octanu 3,7-dwumetylookt-4-en-1-ylu i octanu 3,7-dwumetylookt-5-en-1-ylu poddaje się hydrolizie, w wyniku której otrzymuje się mieszaninę dwóch alkoholi: 3,7-dwumetylookten-4-olu-1 i 3,7-dwumetylookten-5-olu-1. Wydzielenie czystego (E)-3,7-dwumetylookten-4-olu-1 z mieszanin, będących końcowymi produktami w znanych sposobach, wymaga dodatkowych operacji. Dodatkową niedogodnością sposobu, w którym jako surowiec wyjściowy stosuje się 4-metylo-3,4-dwuhydripiran, jest mała wydajność dwóch pierwszych etapów syntezy, wynosząca około 20%.

W sposobie według wynalazku jako surowiec wyjściowy stosuje się halogenek izobutylomagnezowy, który poddaje się reakcji Grignarda z aldehydem krotonowym. Alkohol allilowy, tworzący się w tej reakcji, poddaje się reakcji Claisena z ortoocetanem alkilowym, w obecności kwaśnego katalizatora, korzystnie kwasu propionowego, a następnie redukuje się grupę estrową, korzystnie metodą Bouveault-Blanca.

Zasadniczą zaletą sposobu według wynalazku jest wytworzenie czystego (E)-3,7-dwumetylookten-4-olu-1, z wydajnością znacznie większą niż w znanych sposobach. Czysty (E)-3,7-dwumetylookten-4-ol-1 ma przyjemny zapach, zbliżony do zapachu cytronellolu, z wybitną nutą różaną.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony w przykładzie wytwarzania (E)-3,7-dwumetylookten-4-olu-1, o wzorze przedstawionym na rysunku, z bromku izobutylomagnezowego i aldehydu krotonowego.

Przykład. Do roztworu bromku izobutylomagnezowego, otrzymanego z 24,3g (1 mola) magnezu i 137g (1 mola) bromku izobutyli, w 400ml eteru absolutnego, wkrapla się powoli, mieszając i chłodząc, roztwór 56g (0,8 mola) aldehydu krotonowego w 100ml eteru etylowego. Mieszaninę reakcyjną pozostawia się przez 2 godziny w temperaturze pokojowej, a następnie zadaje nasyconym roztworem chlorku amonowego. Po oddzieleniu fazy eterowej, fazę wodną ekstrahuje się eterem, a połączone roztwory eterowe

przemywa nasyconym roztworem wodorowęglanu sodu i suszy bezwodnym siarczanem magnezu. Surowy produkt destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując 76,0 g 6-metylo-hepten-2-olu-4. Do 75 g (0,58 mola) tego alkoholu dodaje się 610 g (4 mole) ortooctanu etylowego i 1,0 g kwasu propionowego, po czym ogrzewa w temperaturze 138°C przez godzinę, oddestylowując jednocześnie tworzący się alkohol etylowy. Po odpędzeniu nadmiaru ortooctanu etylowego, pozostałość destyluje się pod obniżonym ciśnieniem. W wyniku tego powstaje 103,8 g czystego estru etylowego kwasu (3E)-2,6-dwumetylo-hepten-3-karboksylowego-1. Do 99 g (0,5 mola) estru dodaje się 75 g (1,25 mola) izopropanolu i całość wkrapla się energicznie mieszając, do zawiesiny 52 g (2,25 mola) rozdrobnionego sodu w 500 ml ksylenu. Wkraplanie prowadzi się z szybkością zapewniającą intensywne wrzenie mieszaniny reakcyjnej. Nie zużyty sól rozkłada się alkoholem metylowym i dodaje 500 ml wody. Po oddzieleniu warstwy organicznej, warstwę wodną ekstrahuje się eterem. Połączone ekstrakty suszy się bezwodnym siarczanem sodowym, odpędza rozpuszczalnik, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. W wyniku tego otrzymuje się 75 g czystego (E)-3,7-dwumetylookten-4-olu-1, o następujących własnościach fizycznych i spektralnych: temperatura wrzenia 90°C-90,5°C/1330 Pa: $n_D^{20} = 1,4441$; PMR (δ , CCl_4) 1,20/d, $J = 7\text{ Hz}$, $6H, (CH_3)_2CH-CH_2-$), 1,27/d, $J = 7\text{ Hz}$, $3H, =CH-CH(CH_3)-CH_2-$), 3,50(s, 1H, $-CH_2-OH$), 3,77/t, $J = 7\text{ Hz}$, $2H, -CH_2-CH_2-OH$), 5,52/m, 2H, $-CH=CH-$); IR [cm^{-1}] 3350(s,b); 1050(s), 1370(s), 970(s).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania (E)-3,7-dwumetylookten-4-olu-1, **znamienny tym**, że halogenek izobutylomagnezowy poddaje się reakcji Grignarda z aldehydem krotonowym, a tak otrzymany alkohol allilowy poddaje się reakcji Claisena z ortooctanem alkilowym, wobec katalizatorów kwaśnych, po czym redukuje się grupę estrową.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że redukcję grupy estrowej prowadzi się metodą Bouveault-Blanca.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się kwas propionowy.

