

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

112118

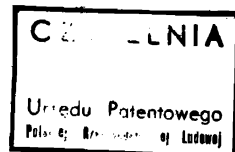
Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 09.08.78 (P. 219123)

Pieruszenstwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.07.79

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1981



Int. Cl.² C07C 69/07
//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

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowej pochodnej trójmetylocyklopentenu, o wzorze przedstawionym na rysunku, znajdującej zastosowanie jako składnik kompozycji perfumeryjnych.

Istota wynalazku polega na tym, że 1-(2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-ylo)propanon-2 poddaje się reakcji Wittiga-Hornera z karboalkoksymetylofosfonianem dwualkilowym. W wyniku powyższej reakcji otrzymuje się ester alkilowy, który poddaje się selektywnej redukcji grupy estrowej, korzystnie przy użyciu kompleksowych wodorków metali, a następnie estryfikuje azeotropowo kwasem mrówkowym.

Związek chemiczny, wytworzony sposobem według wynalazku, zarówno w postaci racemicznej, jak i optycznie czynnej, ma trwały zapach korzenno-drzewny. Zaletą sposobu jest stosowanie łatwo dostępnego surowca, wytwarzanego z dużą wydajnością z kamfory albo alfa-pienu.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony w przykładzie wytwarzania nowej pochodnej trójmetylocyklopentenu, mrówczanu (E)-3-metylo-4-(2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-ylo)buten-2-ylu, o wzorze przedstawionym na rysunku.

Przykład. 140 g (0,625 mola) karboetoksymetylofosfonianu dwuetylowego wkrapla się do zawiesiny 15 g (0,625 mola) wodorku sodowego w 400 ml eteru absolutnego, w temperaturze 20°C, otrzymując sodową pochodną karboetoksymetylofosfonianu dwuetylowego.

2

Roztwór sodowej pochodnej fosfonianu wkrapla się do wrzącego roztworu 83,1 g (0,50 mola) 1-(2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-ylo)propanonu-2 w 600 ml eteru, w ciągu 4 godzin, a następnie ogrzewa mieszaninę reakcyjną do wrzenia przez kolejne 4 godziny. Po dodaniu 200 ml wody produkt ekstrahuje się eterem naftowym, a ekstrakty przemywa wodą i suszy siarczanem sodowym. Surowy produkt sący się przez krótką kolumnę z silikażelem (eluent-eter naftowy) i destyluje. Roztwór otrzymanego estru w 100 ml eteru dodaje się do zawiesiny 8,0 g (0,21 mola) wodorku litowo-glinowego w 300 ml eteru, w temperaturze 20°C. Po upływie godziny mieszaninę rozkłada się roztworem kwaśnego winianu sodowego, ekstrahuje eterem, prze-mywa ekstrakty nasyconym wodorowęglanem sodowym i wodą. Otrzymany surowy alkohol destyluje się przez krótką kolumną otrzymując 75 g produktu. 19,9 g (0,10 mola) otrzymanego związku, 5,75 g (0,125 mola) kwasu mrówkowego oraz 50 ml chlorku metylenu ogrzewa się do wrzenia pod nasadką do azeotropowego usuwania wody, do momentu aż woda przestaje się zbierać. Następnie roztwór prze-mywa się nasyconym roztworem węglanu sodowego, suszy siarczanem sodowym i destyluje surowy produkt pod obniżonym ciśnieniem. W wyniku powyższego otrzymuje się 20,0 g bezbarwnego, oleistego mrówczanu (E)-3-metylo-4-(2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-ylo)buten-2-ylu.

Własności związku, wytworzonego w powyższym

przykładzie wykonania wynalazku, ilustruje poniższa tabela.

Temperatura łaźni °C/kPa	n_D^{20}	IR(cm^{-1})	PMR/ δ , HMDS, CCl_4	Uwagi
126-128/ $1.333 \cdot 10^{-1}$	1.4785	3042 w 2957 vs 1725 vs(CO) 1666 w(C=C) 1460 s 1444 s 1383 s 1361 s 1160 vs(C-O) 800 s(=CH)	1.03 2 s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ 1.23 1,86 szer.s. 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{CHCH}_2\text{O}$ 1.99s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{CHCH}_2\text{O}$ 1.75-2.62 mult., 5H 4.86d, J=7Hz, 2H, $=\text{CHCH}_2\text{O}$ 5.42szer.s., 1H, $=\text{CH}(\text{cykl.})$ 5.61 szer.t., J=7Hz, 1H, $=\text{CHCH}_2\text{O}$ 8.19 s, 1H, CHO	E/Z=90:10 (glc)

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowej pochodnej trójmetylocyklopentenu, o wzorze przedstawionym na rysunku, **znamienny tym**, że 1-(2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-ylo)propanon-2 poddaje się reakcji Wittiga-Hornera z karboalkoksymetylofosfonianem dwualkilowym, po czym tak otrzymany ester poddaje się selektywnej redukcji grupy estrowej, a następnie estryfikuje się azeotropowo kwasem mrówkowym.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w procesie redukcji grupy estrowej stosuje się kompleksowe wodorki metali.

