

1419

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**

**OPIS PATENTOWY
PATENTU TYMCZASOWEGO**

130 019



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

Int. Cl.³ C11B 9/00
C07C 33/00

Zgłoszono: 15.07.81 (P. 238888)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 24.05.82

Opis patentowy opublikowano: 28.02.1985

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Krzysztof Derdziński, Andrzej Zabża, Józef Góra

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

Sposób wytwarzania środka zapachowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania środka zapachowego, mającego postać mieszaniny dwóch nowych związków chemicznych: /E/-3-metylo-6,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/-2-heksen-1-olu, o wzorze 1 przedstawionym na rysunku, i /Z/-3-metylo-6-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/2-heksen-1-olu, o wzorze 2 przedstawionym na rysunku. Środek zapachowy znajduje zastosowanie jako składnik kompozycji perfumeryjnych.

Istota wynalazku polega na tym, że 2-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/etanol przeprowadza powszechnie znanym sposobem w p-toluenosulfonian lub halogenek 2-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/etylu, który następnie stosuje się do alkilowania 3-oksomaślanu etylu, otrzymując ketoester. Ketoester ten poddaje się dekarboalkoksylacji, w wyniku czego otrzymuje się dekarboalkoksylacji, w wyniku czego otrzymuje się 5-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/-2-pentanon. Związek ten poddaje się reakcji Wittiga-Hornera z dialkilofofonooctanem alkilu, otrzymuje mieszaninę estrów nienasyconych, którą redukuje się do alkoholu. Korzystne jest prowadzenie reakcji alkilowania 3-oksomaślanu etylu przy użyciu jodku 2-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/etylu w dimetyloformamidzie lub przy użyciu p-toluenosulfonianu 2-/2,2,3-metylo-3-cyklopentenylo/etylu w dimetyloformamidzie, z dodatkiem 0,1 równoważnika jodku sodowego jako katalizatora. Dekarboalkoksylację ketoestru prowadzi się korzystnie wobec pięcioprocentowego wodnego roztworu wodorotlenku sodowego z dodatkiem 5% objętościowych metanolu lub etanolu. Reakcję Wittiga-Hornea korzystnie jest prowadzić w 1,2-dimetoksyetanie, natomiast redukcję estrów nienasyconych prowadzi się przy użyciu wodorków metali, dodawanych do estrów.

Środek zapachowy wytworzony sposobem według wynalazku ma trwały, bardzo przyjemny zapach kwiatowy z nutą różaną i sandałową, niezależnie od tego czy surowce wyjściowe są racemiczne, czy optycznie czynne. Surowce do syntezy środka zapachowego wytwarza się z dobrymi wydajnościami z alfa-pinenu lub 2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo-acetonitrylu, 2-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/etanol wytwarza się przez redukcję 2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo-acetaldehydu lub 2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo-acetonitrylu. 2-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/etanol wytwarza się przez redukcję 2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenyloacetaldehydu borowodorkiem sodowym lub przez hydrolizę alkaliczną i redukcję z 2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenyloacetonitrylu.

Sposób według wynalazku jest objaśniony w przykładach wytwarzania środka zapachowego z optycznie czynnego 2-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/etanolu.

Przykład I. Do mieszanego roztworu 77,1 g (0,50 mola) /S/-/-2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenyloetanolu w 89 ml (1,10 mola) suchej pirydyny, dodaje się porcjami, w ciągu 1 godziny, w temperaturze 273 K, 104,8 g (0,55 mola) chlorku kwasu p-toluenosulfonowego. Mieszaninę pozostawia się na 24 godziny w temperaturze poniżej 273 K, po czym dodaje 100 ml wody i po 30 minutach wlewa do mieszaniny dziesięcioprocentowy kwas solny z lodem. Produkt ekstrahuje się eterem naftowym, ekstrakty przemywa kwasem solnym o stężeniu 10%, nasyconym wodorowęglanem sodowym i suszy bezwodnym siarczanem magnezu. Po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się 166 g oleistego p-toluenosulfonianu, który dodaje się do roztworu 82,5 g (0,55 mola) jodku sodowego w 700 ml suchego acetonu, ogrzewa do wrzenia aż do zaniku p-toluenosulfonianu, co trwa około 5,5 godziny, a następnie odparowuje aceton pod obniżonym ciśnieniem, po czym pozostałość wymywa kilkakrotnie eterem naftowym, odsączając osad. Z ekstraktów uzyskuje się 130 g oleistego jodku, który dodaje się do roztworu soli sodowej 3-oksomaślanu etylu przygotowanego uprzednio przez wkroplenie 78,1 g (0,60 mola) 3-oksodomaślanu etylu do zawiesiny 13,8 g (0,575 mola) wodorku sodowego w 400 ml suchego dimetyloformamidu.

Wkraplanie jodku prowadzi się bardzo powoli w ciągu 20 godzin, w temperaturze 330 K–335 K. Po stwierdzeniu zaniku jodku, metodą chromatografii cienkowsarstwowej, do mieszaniny reakcyjnej dodaje się, chłodząc, 500 ml wody i ekstrahuje produkt czterokrotnie 100 ml eteru naftowego. Połączone ekstrakty przemywa się nasyconym wodorowęglanem sodowym i odparowuje rozpuszczalnik, a pozostałość dodaje do 1440 ml pięcioprocentowego roztworu wodorotlenku sodowego z dodatkiem 72 ml metanolu i mieszając bardzo intensywnie ogrzewa całość w temperaturach 343 K–353 K, aż do zaniku ketoestru. Produkt ekstrahuje się eterem naftowym, przemywa ekstrakty nasyconym wodorowęglanem sodowym, suszy bezwodnym siarczanem magnezu i destyluje pod obniżonym ciśnieniem przez krótką kolumnę, uzyskując 72 g czystego /R/-/-5-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/-2-pentanonu. Tak otrzymany keton dodaje się do roztworu soli sodowej dietylofosfonooctanu etylu, przygotowanego uprzednio przez wkroplenie 78,4 g (0,35 mola) dietylofosfonooctanu etylu do zawiesiny 8,25 g (0,344 mola) wodorku sodowego w 200 ml 1,2-dimetoksyetanu. Reagenty miesza się w temperaturze 293 K–298 K do zaniku ketonu, kontrolując metodą chromatografii cienkowsarstwowej, co trwa około 20 godzin, a następnie wlewa do 200 ml wody z lodem, ekstrahuje produkty czterokrotnie 100 ml eteru naftowego.

Połączone ekstrakty przemywa się nasyconym kwaśnym węglanem sodu i suszy bezwodnym siarczanem magnezu. Po odparowaniu rozpuszczalnika oleisty produkt sący się przez 50 g żelu krzemionkowego, eluując eterem naftowym, a następnie destyluje pod obniżonym ciśnieniem, uzyskując 64 g mieszaniny estrów: /E/-3-metylo-6-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/-2-heksenianu etylu i /Z/-3-metylo-6-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/2-heksenianu etylu. 64 g (0,242 mola) otrzymanej mieszaniny estrów rozpuszcza się w 240 ml eteru etylowego, a następnie wkrapla powoli 1331 (0,133 mola) roztworu wodorku litowo-glinowego o stężeniu 1,0 M, w temperaturze 293 K. Po stwierdzeniu zaniku substratu, metodą chromatografii cienkowsarstwowej, dodaje się powoli 200 ml nasyconego roztworu winianu sodowego, rozdziela fazy, a fazę wodną ekstrahuje dwukrotnie eterem etylowym. Połączone ekstrakty przemywa się nasyconym kwaśnym węglanem sodu i suszy bezwodnym siarczanem magnezu.

Surowy produkt destyluje się pod obniżonym ciśnieniem, uzyskując 50 g bezbarwnego oleju, który jest mieszaniną [R-/E/-3-metylo-6-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/-2-heksen-1-olu i [R-/Z/-3-metylo-6-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/-2-heksen-1-olu, w stosunku 7:3 (według chromatografii gazowej, kolumna 20% Carbowax 20 M na Chromosorbie W, 1 m 433 K/i posiada następujące stałe fizyczne i spektralne: temperatura wrzenia 383 K–387 K /0,7 hPa; $n_D^{20} = 1,4883$; $\alpha_D^{20} = -6,65^\circ$; $\alpha_{578}^{20} = -7,03^\circ$; $\alpha_{546}^{20} = -7,73^\circ$; $\alpha_{436}^{20} = -10,75^\circ$; $\alpha_{406}^{20} = -11,53^\circ$; $\alpha_{366}^{20} = -11,40^\circ$; (czysta ciecz, 1 dm). $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , β_{TMS}): 0,76 i 0,99 (2×s, 2×3H, Me_2C), 1,59 (d, $J = 2\text{Hz}$, 0,7×, 3H, $\text{CH}_3\text{C} = \text{acykl.}$ /dla izomeru E, 1,66 /s, br, 3H, $\text{CH}_3\text{C} = \text{cykl.}$ /, 1,71 /d, $J = 2\text{Hz}$, 0,3×3H, $\text{CH}_3 = \text{acykl.}$ /dla izomeru Z, 1,2–1,5 /m, 4H/, 1,6–2,35 /m, 5H/, 3,00 /s, 1H, OH/ 4,02 /d, $J = 7\text{Hz}$, 2H, CH_2OH /, 5,17 /s, br, 1H, $=\text{CH}$ cykl. / 5,33 /t, br, $J = 7\text{Hz}$, $=\text{CHCH}_2\text{OH}$ /. IR /film, cm^{-1} :

3330vs, br /OH/, 3050w / =CH/, 2968vs, 2947vs, 2879vs, 1665w/C = C/, 1462m, 1443m, 1382m, 1359m, 1010s/C-O/, 800m/ =CH/. GC-MS /15eV, kolumna: 10% Carbowax 20M na Chromosorbie W, 2,7m, 373-473K/ m/e /intensywność względna/pik 1/niezidentyfikowane zanieczyszczenie/, pik 2 [/Z/-3-metylo-6-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/-2-heksen-1-ol]: 134(100), 109(96,4), 121(88,5), 94(70,9), 135(67,1), 108(57,6), 122(50,3), 204(M-H₂O, 49,3), 79(37,6), 95(32,9), 107(32,7), oraz pik 3[/E/-3-metylo-6-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/-2-heksen-1-ol]: 121(100), 109(88,9), 134(87,0), 94(76,2), 204(M-H₂O, 65,4), 108(44,7), 122(41,8), 135(40,8), 79(39,3), 107(36,1), 147(31,5), 95(30,0).

Przykład II. 77,1 g (0,5 mola) /R/-/ + /-2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/etanolu przeprowadza się w-toluenosulfonian, w sposób opisany w przykładzie pierwszym uzyskując 166 g oleistego produktu. Otrzymany produkt wkrapla się powoli, w ciągu 12 godzin, w temperaturze 330 K, do roztworu soli sodowej 3-oksomaślanu etylu otrzymanego uprzednio przez wkroplenie 78,1 g (0,60 mola) 3-oksomaślanu etylu do zawiesiny 13,8 g (0,575 mola) wodorku sodowego w 400 ml suchego formamidu i dodanie 7,5 g (0,5 mola) jodku sodowego. Po dodaniu p-toluenosulfonianu, mieszaninę ogrzewa się aż do jego zaniku i postępując dalej jak opisano w przykładzie pierwszym otrzymuje się 72 g czystego /S/-/ + /-5-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/-2-pentanonu, który przerabia się dalej jak opisano w przykładzie pierwszym, otrzymując 54,5 g końcowego produktu. Tak otrzymany produkt jest identyczny jak w przykładzie pierwszym za wyjątkiem skręcalności, która wynosi: $\alpha_D^{20} = +8,95^\circ$, $\alpha_{578}^{20} = +9,16^\circ$; $\alpha_{546}^{20} = 10,1^\circ$; $\alpha_{46}^{20} = +14,18^\circ$; $\alpha_{406}^{20} = +15,2^\circ$; $\alpha_{366}^{20} = +13,1^\circ$ (czysta ciecz, 1 dm).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania środka zapachowego, stanowiącego mieszaninę dwóch nowych związków chemicznych, o wzorach 1 i 2, **znamienny tym**, że 2-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/etanol przeprowadza się znanym sposobem w p-toluenosulfonian lub halogenek 2-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/etylu, który następnie stosuje się do alkilowania 3-oksomaślanu etylu, po czym tak wytworzony ketoester poddaje się dekarboksylacji, a otrzymany keton poddaje się reakcji Wittiga-Hornera z dialkiloosfonooctanem alkilu, a następnie otrzymaną mieszaninę estrów nienasyconych redukuje się do alkoholu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces alkilowania 3-oksomaślanu etylu prowadzi się w dimetyloformamidzie przy użyciu jodku 2-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/etylu.

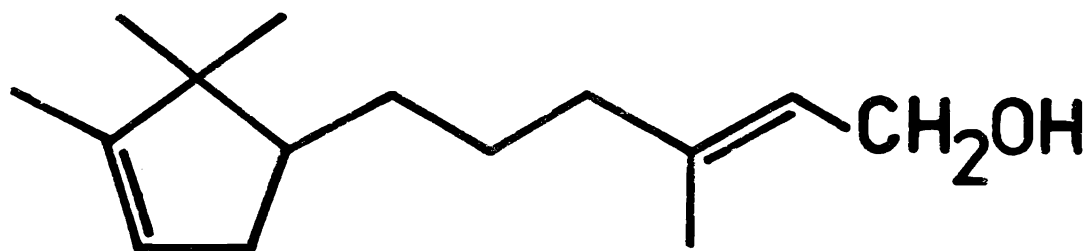
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces alkilowania 3-oksomaślanu etylu prowadzi się w dimetyloformamidzie z dodatkiem 0,1 równoważnika jodku sodowego jako katalizatora i przy użyciu p-toluenosulfonianu 2-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/etylu.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dekarboalkoksylację ketoestru prowadzi się wobec pięcioprocentowego roztworu wodnego wodorotlenku sodowego z dodatkiem 5% objętościowych metanolu lub etanolu.

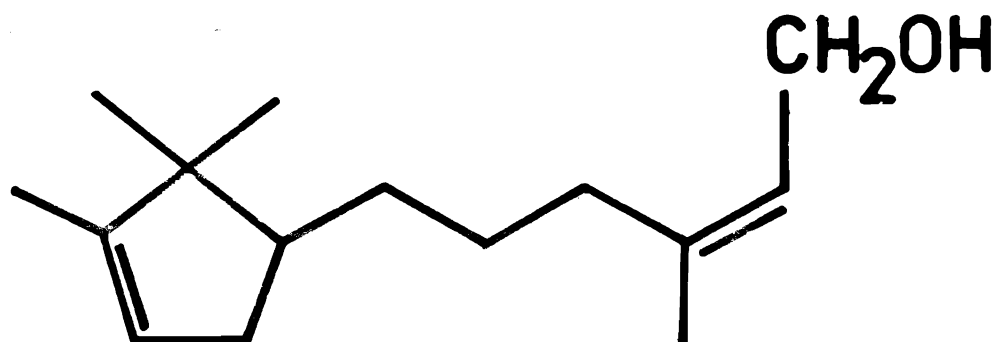
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję Wittiga-Hornera prowadzi się w 1,2-dimetoksyetanie.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że redukcję estrów nienasyconych do alkoholu prowadzi się przy użyciu wodorków metali, które dodaje się do estrów.

130 019



wzór 1



wzór 2