



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

Int. Cl.³ C07C 49/20
//C11B 9/00

Zgłoszono: 20.10.79 (P. 219093)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 25.08.80

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1982



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

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

Sposób wytwarzania (2E, 7E)-6,10-dwumetyloundekadien-2,7-onu-4

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania (2E, 7E)-6,10-dwumetyloundekadien-2,7-onu-4, który jest nowym związkiem chemicznym, o wzorze przedstawionym na rysunku. Związek ten znajduje zastosowanie jako składnik kompozycji perfumeryjnych.

Sposób według wynalazku polega na tym, że (E)-3,7-dwumetylookten-4-ol-1 utlenia się do aldehydu, który następnie poddaje się reakcji Grignarda z halogenkiem allilomagnezowym. Otrzymany alkohol utlenia się, w wyniku czego powstaje mieszanina ketonów α,β -nienasyconego, β,γ -nienasyconego. Mieszaninę izomerycznych ketonów izomeryzuje się przy użyciu katalizatorów zasadowych, korzystnie trzeciorzędowych amin alifatycznych w środowisku alkoholi pierwszorzędowych, w wyniku czego β,γ -nienasycony keton przechodzi w α,β -nienasycony keton, stanowiący produkt końcowy.

Wytworzony sposobem według wynalazku związek chemiczny ma trwały, specyficzny i przyjemny zapach owocowy z nutą drożdży winnych.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony w przykładzie wytwarzania (2E, 7E)-6,10-dwumetyloundekadien-2,7-onu-4, o wzorze przedstawionym na rysunku.

Przykład. Do zawiesiny 162,5g (0,75 mola) chlorochromianu pirydyniowego i 12,5g (0,15 mola) bezwodnego octanu sodu w 1000ml bezwodnego chlorku metylenu, dodaje się roztwór 78g (0,5 mola) (E)-3,7-dwumetylookten-4-olu-1 w 100ml chlorku metylenu i miesza przez godzinę. Następnie odpędza się chlorek metylenu, a z pozostałości ługuje się produkt eterem naftowym. Roztwór eterowy sączy się przez Florisil, odpędza rozpuszczalnik, a pozostałość destyluje pod obniżonym ciśnieniem, 61,7g (0,4 mola) otrzymanego aldehydu dodaje się powoli do roztworu bromku allilomagnezowego, otrzymanego z 12g (0,5 mola) magnezu i 61g (0,5 mola) bromku allilu w 500ml eteru, mieszając i chłodząc wodą z lodem. Mieszaninę reakcyjną pozostawia się na 2 godziny w temperaturze 20°C, a następnie rozkłada nasyconym roztworem chlorku amonu. Po oddzieleniu warstwy eterowej, warstwę wodną ekstrahuje się eterem. Połączony roztwór eterowy przemywa się nasyconym roztworem wodorowęglanu sodu, suszy siarczanem sodu, odpędza rozpuszczalnik, a pozostałość destyluje pod obniżonym ciśnieniem. 66,6g (0,35 mola) tak wytworzonego alkoholu rozpuszcza się w 350ml acetonu, po czym do roztworu tego wkrapla się roztwór 23g (0,23 mola) trójtlenku chromu w mieszaninę 18ml stężonego kwasu siarkowego i 30ml wody. Wkraplanie prowadzi się mieszając i chłodząc, z intensywnością zapewniającą temperaturę mieszaniny 10°C-15°C. Po zakończeniu wkraplania miesza się jeszcze przez 15 minut, a następnie oddestylowuje aceton pod próżnią pompki wodnej, po czym pozostałość ekstrahuje się eterem. Ekstrakty przemywa się nasyconym roztworem

wodorowęglanu sodowego i wodą, suszy bezwodnym siarczanem sodowym, a surowy produkt destyluje pod obniżonym ciśnieniem. W wyniku tego tworzy się mieszanina α,β -nienasyconego ketonu i β,γ -nienasyconego ketonu. 53,2 g (0,27 mola) mieszaniny izomerycznych ketonów rozpuszcza się w 500 ml bezwodnego metanolu, dodaje 3,7 ml (0,027) bezwodnej trójetiloaminy i pozostawia w temperaturze pokojowej na 24 godziny. Następnie oddestylowuje się metanol, a surowy produkt destyluje pod obniżonym ciśnieniem, otrzymując 51,2 g bezbarwnego (2E, 7E)-6,10-dwumetyloundekadien-2,7-onu-4, o następujących własnościach fizycznych i spektralnych; temperatura wrzenia $99^{\circ}\text{C}/0,7998\text{ kPa}$ $n_D^{20}=1,4600$;

PMR(CCl_4, δ) 1,13 (d, $J=7\text{ Hz}$, 6H, $-\text{CH}/\text{CH}_2/$); 1,25 (d, $J=7\text{ Hz}$, 3H, $-\text{CH}/\text{CH}_3/$); 2,12 (m, $J=7\text{ Hz}$, 2Hz, 3H, $=\text{CH}/\text{CH}_2/$); 2,62 (m, 2H, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{CH}_2/$); 2,85 (m, 1H, $-\text{CH}/\text{CH}_3/$); 5,52 (m, 2H, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}-$); 6,22 (m, $J=16\text{ Hz}$, $J=2\text{ Hz}$, 1H, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$); 6,95 (m, $J=16\text{ Hz}$, $J=7\text{ Hz}$, 1H, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$); IR[cm^{-1}] 3030(w), 1670(s), 1625(s), 970(s).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania (2E, 7E)-6,10-dwumetyloundekadien-2,7-onu-4, o wzorze przedstawionym na rysunku, **znamienny tym**, że (E)-3,7-dwumetylookten-4-ol-1 utlenia się do aldehydu, który poddaje się reakcji Grignarda z halogenkiem allilomagnezowym, po czym otrzymany alkohol utlenia się, a powstałą mieszaninę izomerycznych ketonów izomeryzuje się przy użyciu katalizatora zasadowego.

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

