



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

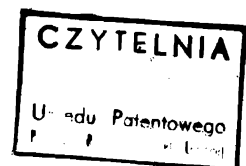
Zgłoszono 09.08.78 (P. 219113)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono 02.07.79

Opis patentowy opublikowano 27.02.1982

Int: Cl.² C07C 69/74
//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.

Sposób według wynalazku polega na tym, że 2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-yloacetaldehyd poddaje się reakcji Grignarda z halogenkiem allilomagnezowym albo z halogenkiem 1-propenylomagnezowym. Alkohol otrzymany w wyniku pierwszej reakcji, utlenia się w znany sposób do ketonu, który poddaje się izomeryzacji wobec katalizatorów zasadowych, korzystnie trzeciorzędowych amin alifatycznych, w środowisku alkoholu pierwszorzędowego. Otrzymany keton redukuje się do alkoholu allilowego, a następnie poddaje reakcji Claisena z ortoocetanem alkilowym. W wyniku reakcji surowca wyjściowego z halogenkiem 1-propenylomagnezowym, otrzymuje się alkohol allilowy, który poddaje się reakcji Claisena z ortoocetanem alkilowym.

Pochodna trójmetylocyklopentenu, wytworzona sposobem według wynalazku, zarówno w postaci racemicznej, jak i optycznie czynnej, ma trwały zapach owocowo-kwiatowy. Zaletą sposobu jest stosowanie łatwo dostępnego surowca, otrzymywanego z dużą wydajnością z kamfory albo alfa-pinenu.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony w przykładach wytwarzania nowej pochodnej trójmetylocyklopentenu, estru etylowego kwasu (E)-2-metylo-5-(2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-ylo)penteno-3-karboksylowego-1, o wzorze przedstawionym na rysunku.

2

Przykład I. Do roztworu bromku allilomagnezowego, otrzymanego z 21,4 g (0,88 mola) magnezu i 106,5 g (0,88 mola) bromku allilu w 700 ml eteru, wkrapla się powoli, przy jednoczesnym mieszaniu, w temperaturze 20°C, roztwór 121,8 g (0,80 mola) 2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-yloacetaldehydu w 100 ml eteru. Mieszanie pozostawia się na 2 godziny w temperaturze 20°C, a następnie rozkłada nasyconym roztworem chlorku amonowego, oddziela fazę eterową, ekstrahuje fazę wodną eterem, a połączone ekstrakty przemycia roztworem wodorowęglanu sodu, suszy siarczanem sodowym, a następnie destyluje pod obniżonym ciśnieniem 126,3 g (0,65 mola) otrzymanego produktu, rozpuszcza się w 650 ml acetonu i do roztworu tego wkrapla się roztwór 43 g, (0,43 mola) trójtlenku chromu w mieszaninie 34 ml stężonego kwasu siarkowego i 57 ml wody. Wkraplanie prowadzi się mieszając i chłodząc, z intensywnością zapewniającą temperaturę mieszaniny reakcyjnej 10°C–15°C.

Po zakończeniu wkraplania miesza się jeszcze przez 15 minut, oddestylowuje aceton pod próżnią pompki wodnej, a pozostałość ekstrahuje eterem. Ekstrakt przemycia się nasyconym roztworem węglanu sodowego i wodą, suszy siarczanem sodowym, a surowy produkt destyluje pod obniżonym ciśnieniem. 67,3 g (0,35 mola) otrzymanego produktu rozpuszcza się w 670 ml bezwodnego metanolu, dodaje 4,8 ml (0,035 mola) bezwodnej trójmetyloaminy i pozostawia mieszaninę w temperaturze 20°C na 24 godziny. Po oddestylowaniu

metanolu surowy produkt destyluje się pod obniżonym ciśnieniem. Następnie 55,4 g (0,288 mola) otrzymanego związku rozpuszcza się w 360 ml metanolu, dodaje się w temperaturze 0°C, roztwór 5,45 g (0,144 mola) borowodorku sodowego w 30 ml metanolu, a następnie miesza przez 4 godziny w temperaturze 20°C, rozcieńcza wodą i ekstrahuje produkt eterem naftowym. Surowy produkt destyluje się pod obniżonym ciśnieniem, a następnie poddaje frakcyjnej destylacji próżniowej. Mieszaninę 38,9 g (0,20 mola) otrzymanego alkoholu allilowego, 250 ml (1,40 mola) ortooctanu etylu oraz 1 g kwasu propionowego, ogrzewa się w temperaturze 138°C, w ciągu godziny, oddestylowując alkohol etylowy tworzący się w reakcji. Następnie pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowuje się nieprzereagowany nadmiar ortooctanu etylu, a surowy produkt destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem, uzyskując 42,3 g estru etylowego kwasu (E)-2-metylo-5-(2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-yl) penteno-3-karboksylowego-1.

Przykład II. Do roztworu bromku 1-propenylomagnezowego otrzymanego z 8,0 g (0,33 mola) magnezu i 40 g (0,33 mola) 1-bromopropenu-1 w 330 ml czterohydrofuranu dodaje się powoli, w temperaturze 20°C, 45,7 g (0,30 mola) 2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-ylacetaldehydu. Mieszaninę pozostawia się na 2 godziny w temperaturze 20°C, następnie rozkłada nasycenym roztworem chlorku amonowego, oddziela fazę organiczną, a fazę wodną ekstrahuje starannie eterem. Połączone ekstrakty przemywa się nasycenym roztworem wodorowglianu sodu i suszy siarczanem sodowym. Surowy produkt destyluje się przez krótką kolumnę pod obniżonym ciśnieniem. Następnie 38,9 g (0,20 mola) otrzymanego związku, 250 ml (1,40 mola) ortooctanu etylu oraz 1 g kwasu propionowego, ogrzewa się w temperaturze 138°C, w ciągu godziny, oddestylowuje alkohol etylowy tworzący się w reakcji. Następnie pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowuje się nieprzereagowany nadmiar ortooctanu etylu, a surowy produkt destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem, uzyskując 42,3 g eteru etylowego kwasu (E)-2-metylo-5-(2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-yl)penteno-3-karboksylowego-1.

Właściwości związku chemicznego, wytworzonego w opisanych przykładach wykonania wynalazku, przedstawia poniższa tabela.

Temperatura wrzenia C/kPa	n_D^{20}	IR(cm^{-1})	PMR (δ , HMDS, CCl_4)	Uwagi
123—126/ 3,999 · 10 ⁻¹	1,4679	3040 w.	1,03 s, 6H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$	izomer F
		1740 s (C=O)	1,25 t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-$	$(\alpha)_D^{20} + 3,93^\circ$
		1670 w (C=C)	1,50 t, J = 7 Hz, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$	
		1460 s.	$\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	$(\text{CH}_3\text{OH})_c$ 18,3)
		1370 s, 1360 s, 1180 s, 1150 s, cykl.	1,85 szer. s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2$	
		1035 s, 970 s	4,30 q, J = 7 Hz, 2H, OCH_2-	mieszanina
		800 s (=CH)	5,40 s, 1H, =CH, cykl.	zomerów 1R, 2R i 1R, 2S
			5,61 m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$, (E)	

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowej pochodnej trójmetylocyklopentenu, o wzorze przedstawionym na rysunku, **znamienny tym**, że 2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-ylacetaldehyd poddaje się reakcji Grignarda z halogenkiem allilomagnezowym, a tak wytworzony alkohol utlenia się w znany sposób do ketonu, keton poddaje się izomeryzacji wobec katalizatorów zasadowych, a tak otrzymany keton redukuje się do alkoholu allilowego, po czym alkohol poddaje się reakcji Claisena z ortooctanem alkilowym.

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

3. Sposób wytwarzania nowej pochodnej trójmetylocyklopentenu, o wzorze przedstawionym na rysunku, **znamienny tym**, że 2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-ylacetaldehyd poddaje się reakcji Grignarda z halogenkiem 1-propenylomagnezowym, a następnie tak otrzymany alkohol allilowy poddaje się reakcji Claisena z ortooctanem alkilowym.

