

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 115 885

PATENTU TYMCZASOWEGO

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20.10.79 (P. 219089)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 25.08.80

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1982

Int. Cl³:

C07C 33/12

C11B 9/00

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego

Twórcy wynalazku: Czesław Wawrzeńczyk, Krzysztof Derdziński,
Andrzej Zabża, Józef Góra

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

Sposób wytwarzania /E/-1-/2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-ylo/- penten-3-olu-2

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania /E/-1-/2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-ylo/-penten-3-olu-2, o wzorze przedstawionym na rysunku, znajdującego zastosowanie jako składnik kompozycji perfumeryjnych.

Związek chemiczny, wytwarzany sposobem według wynalazku, jest związkiem nowym.

Istota wynalazku polega na tym, że 2,3,3-trójmetylocyklopenten-yloacetonitryl poddaje się reakcji Grignarda z halogenkiem allilomagnezowym, a otrzymaną mieszaninę ketonów, α,β -nienasyconego i β,γ -nienasyconego, poddaje się izomeryzacji wobec katalizatorów zasadowych. W wyniku izomeryzacji β,γ -nienasycony keton przechodzi w α,β -nienasycony keton. Keton ten redukuje się następnie do alkoholu allilowego, stanowiącego produkt końcowy. Korzystne jest prowadzenie procesu izomeryzacji wobec trzeciorzędowych amin alifatycznych, w środowisku alkoholi pierwszorzędowych. W alternatywnym rozwiązaniu sposobu według wynalazku, 2,3,3-trójmetylocyklopenten-yloacetonitryl poddaje się reakcji Grignarda z halogenkiem 1-propenylomagnezowym, w wyniku której powstaje bezpośrednio keton α,β -nienasycony. Keton ten redukuje się następnie do alkoholu allilowego.

Związek chemiczny, wytworzony sposobem według wynalazku, ma przyjemny zapach balsamiczno-kwiatowy. Zaletą sposobu jest stosowanie łatwo dostępnego surowca, w postaci 2,3,3-trójmetylocyklopenten-yloacetonitrylu, otrzymywanego z dużą wydajnością z kamfory.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony w przykładach wytwarzania /E/-1-/2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-ylo/-penten-3-olu-2, którego wzór jest przedstawiony na rysunku.

Przykład I. Do roztworu bromku allilomagnezowego, otrzymanego z 24,3 g (1 mola) magnezu, 121 g (1 mola) bromku allilu i 1000 ml absolutnego eteru, dodaje się powoli, w temperaturze 20°C, roztwór 74,5 g (0,5 mola) 2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-yloacetonitrylu w 200 ml eteru i pozostawia na 24 godziny. Następnie całość wlewa się do mieszaniny 1000 g pokruszonego lodu i 500 ml stężonego kwasu solnego. Po oddzieleniu warstwy eterowej, warstwę wodną ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez godzinę. Po ochłodzeniu, oddziela się warstwę organiczną, a warstwę wodną ekstrahuje eterem. Połączone, wszystkie roztwory eterowe przemywa się nasyconym roztworem wodorowęglanu sodu i suszy bezwodnym siarczanem magnezu. Po

odpędzeniu rozpuszczalnika, do pozostałości dodaje się 6 ml bezwodnej trójetylaminy i 800 ml bezwodnego metanolu, po czym całość pozostawia się w temperaturze 20°C na czas 24 godzin. Po oddestylowaniu metanolu surowy produkt destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując 72,8 g (0,38 mola) ketonu. Keton ten rozpuszcza się w 450 ml metanolu, dodaje w temperaturze 0°C, roztwór 7,2 g (0,19 mola) borowodorku sodu w 50 ml metanolu. Całość miesza się przez 4 godziny w temperaturze 20°C, rozcieńcza wodą i ekstrahuje produkt eterem naftowym. Surowy produkt, po odpędzeniu rozpuszczalnika, poddaje się frakcjonowanej destylacji próżniowej. W wyniku tego otrzymuje się 63,1 g czystego /E/-1-/2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-ylo/-penten-3-olu-2, o następujących własnościach fizycznych i spektralnych: temperatura wrzenia 99°C–100°C/4 · 10⁻¹ kPa; $n_D^{20} = 1,4783$; PMR (CCl₄, δ) 1,26/s, 6H, –C(CH₃)₂–/, 1,78/s, 3H, –C(CH₃)=/, 1,92/m, J=7Hz, J=2Hz, 3H, –CH=CH(CH₃)/, 2,22/s, 1H, –OH/; 4,3/m, 1H, –CH₂–CH(OH)–/; 5,7/m, 2H, –CH=CH(CH₃)/; IR[cm⁻¹] 3,480(m), 3620(m), 3030(w), 1675(m), 1360(s), 1120(m), 970(s).

Przykład II. Do roztworu bromku 1-propenylomagnezowego, otrzymanego z 29,2 g (1,2 mola) magnezu, 145 g (1,2 mola) 1-bromopropenu-1 w 1200 ml czterohydrofuranu, dodaje się powoli roztwór 74,5 g (0,5 mola) 2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-yloacetonitrylu w 300 ml eteru i pozostawia mieszaninę reakcyjną na 24 godziny, w temperaturze 20°C. Następnie dodaje się 1000 g pokruszonego lodu i 500 ml stężonego kwasu solnego. Po oddzieleniu warstwy eterowej, warstwę wodną ogrzewa się przez godzinę pod chłodnicą zwrotną, a po ochłodzeniu, ekstrahuje eterem etylowym. Połączone roztwory eterowe przemywa się nasyconym roztworem wodorowęglanu sodu i suszy bezwodnym siarczanem magnezu. Do przedestylowanego produktu, w ilości 68 g (0,34 mola), rozpuszczonego w 450 ml metanolu, dodaje się, w temperaturze 0°C, roztwór 6,5 g (0,17 mola) borowodorku sodu w 50 ml metanolu. Całość miesza się przez 4 godziny w temperaturze 20°C, rozcieńcza wodą i ekstrahuje eterem naftowym. Ekstrakty przemywa się nasyconym roztworem chlorku sodu i suszy bezwodnym siarczanem magnezu. Po destylacji frakcjonowanej otrzymuje się 58,5 g czystego /E/-1-/2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-ylo/-penten-3-olu-2.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania /E/-1-/2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-ylo/-penten-3-olu-2, o wzorze przedstawionym na rysunku, z n a m i e n n y t y m, że 2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-yloacetonitryl poddaje się reakcji Grignarda z halogenkiem allilomagnezowym, po czym izomeryzuje się wobec katalizatorów zasadowych, a następnie redukuje do alkoholu allilowego.
2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że proces izomeryzacji prowadzi się przy użyciu trzeciorzędowych amin alifatycznych, w środowisku alkoholi pierwszorzędowych.
3. Sposób wytwarzania /E/-1-/2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-ylo/-penten-3-olu-2, o wzorze przedstawionym na rysunku, z n a m i e n n y t y m, że 2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-yloacetonitryl poddaje się reakcji Grignarda z halogenkiem 1-propenylomagnezowym, po czym redukuje do alkoholu allilowego.

