



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

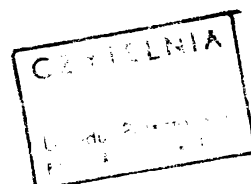
Int. Cl.³ C07D 307/06
//C11B 9/00

Zgłoszono: 82 10 06 (P. 238552)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 83 08 15

Opis patentowy opublikowano: 1986 02 15



Twórca wynalazku: Józef Kula

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Łódzka,
Łódź (Polska)

Sposób otrzymywania nowego 2,2-dwumetylo-3-(3'-metylo-2'-buteno)-tetrahydrofuranu

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowego związku 2,2-dwumetylo-3-(3'-metylo-2'-buteno)-tetrahydrofuranu, obdarzonego przyjemnym zapachem, świeżym kwiatowo-drzewnym.

Sposób otrzymywania nowego związku 2,2-dwumetylo-3-(3'-metylo-2'-buteno)-tetrahydrofuranu według wynalazku polega na tym, że ketoalkohole otrzymane z α -pinenu, karenu-3 lub limonenu (dwupentenu) drogą znanej ozonolizy oraz selektywnej elektroredukcji, poddaje się wewnątrzcząsteczkowej reakcji eteryfikacji w obecności kwasów protonowych, mineralnych i organicznych, spełniających rolę katalizatora, jak kwas siarkowy, fosforowy, solny, p-toluenosulfonowy, szczawiowy, cytrynowy.

Reakcję eteryfikacji prowadzi się w środowisku wodnym, alkoholowym lub wodno-alkoholowym w temperaturze 10–100°C, korzystnie 50–90°C w środowisku wodno-alkoholowym. W tych warunkach zachodzi wewnątrzcząsteczkowa eteryfikacja z utworzeniem pierścienia tetrahydrofuranowego, co prowadzi do otrzymania 2,2-dwumetylo-3-(3'-butanon)-tetrahydrofuranu, przy czym w przypadku eteryfikacji ketoalkoholu otrzymanego z karenu-3 ma miejsce dwukierunkowe otwarcie pierścienia cyklopropanowego i obok pochodnej tetrahydrofuranu konkurencyjnie powstaje pochodna tetrahydropiranowa czyli 2,2-dwumetylo-3-acetylotetrahydropiran.

W następnym etapie syntezy, 2,2-dwumetylo-3-(3'-butanon)-tetrahydrofuran poddaje się reakcji Grignarda z jodkiem metylomagnezowym, otrzymując 2,2-dwumetylo-3-(3'-metylo-3'-hydroksybutylo)-tetrahydrofuran, który z kolei poddaje się dehydratacji kwasem siarkowym lub p-toluenosulfonowym, po czym wyodrębnia przez destylację 2,2-dwumetylo-3-(3'-metylo-2'-buteno)-tetrahydrofuran.

Otrzymany według wynalazku 2,2-dwumetylo-3-(3'-metylo-2'-buteno)-tetrahydrofuran zawiera niewielką ilość izomerów z wiązaniem podwójnym w pozycji terminalnej, przy czym charakteryzuje się przyjemnym, świeżym kwiatowo-drzewnym zapachem i jest stabilny w każdym środowisku. Związek ten ma zastosowanie jako składnik kompozycji zapachowych, mydlarskich, detergentowych i kosmetycznych, typu kwiatowego i fantazyjnego, a nadto jako komponent olejków syntetycznych.

Sposób według wynalazku ilustrują bliżej poniższe przykłady, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. 13,6 g (0,1 mola) α -pinenu poddaje się ozonowaniu w 300 ml kwasu octowego w temperaturze 5–10°C. Po zakończeniu przyłączenia ozonu do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 8 g octanu sodowego rozpuszczonego w 50 ml wody. Następnie mieszaninę przenosi się do elektrolizera z diafragmą ceramiczną, zaopatrzonego w katodę ołowiową i prowadzi redukcję do chwili przepłynięcia ładunku 4 F/mol. Roztwór katodowy zatęża się pod próżnią do 100 ml, dodaje 200 ml wody i ekstrahuje produkt pięciokrotnie eterem. Ekstrakt przemywa się roztworem sody i wodą do odczynu obojętnego. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się 8,6 g (64%) 2,2-dwumetylo-3-acetylocyklobutyloetanolu o temperaturze wrzenia 114–116°C/0,2 kPa, $n_D^{22} = 1,4670$ i $\alpha_D^{20} = +48^\circ$.

34 g 2,2-dwumetylo-3-acetylocyklobutyloetanolu oraz 150 g 30% wodnego roztworu kwasu siarkowego umieszcza się w kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszaninę, chłodnicę zwrotną i termometr i ogrzewa się do temperatury 90°C w czasie 40 minut, przy intensywnym mieszaniu. Po schłodzeniu mieszaninę rozcieńcza się przez dodanie 200 ml wody, a następnie produkt ekstrahuje się 5 razy po 50 ml eteru. Połączone ekstrakty przemywa się roztworem sody i wodą do odczynu obojętnego, suszy się nad bezwodnym siarczanem sodu i oddestylowuje rozpuszczalnik. Produkt wydobywa się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem w ilości 30 g, co stanowi 88% wydajności teoretycznej. Temperatura wrzenia otrzymanego produktu wynosi 70–72°C/0,67 kPa, zaś $n_D^{20} = 1,4514$ i $\alpha_D^{20} = +6^\circ$.

IR (film, cm^{-1}): 1710, 1160, 1145, 1040, 960, 835.

30 g (0,18 mola) 2,2-dwumetylo-3-(3'-butanon)-tetrahydrofuranu rozpuszczonego w 60 ml eteru wkrapla się w ciągu 2 godzin do odczynnika Grignarda, otrzymanego w następujący sposób.

W kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszaninę, chłodnicę zwrotną i wkraplacz umieszcza się 7,2 g (0,25 mola) wiórków magnezowych i 100 ml eteru, a następnie wkrapla się 43 g (0,3 mola) jodku metylu rozpuszczonego w 60 ml eteru w ciągu 1 godziny, po czym miesza się całość w temperaturze wrzenia w czasie 2 godzin. 2,2-dwumetylo-3-(3'-butanon)-tetrahydrofuran oraz odczynnik Grignarda utrzymuje się w temperaturze wrzenia w czasie 6 godzin. Następnie mieszaninę reakcyjną schładza się do temperatury 0°C i ostrożnie dodaje 50 ml roztworu chlorku amonu, po czym roztwór eterowy przemywa się wodą do odczynu obojętnego, suszy i usuwa rozpuszczalnik pod normalnym ciśnieniem. Produkt wydobywa się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 2,2-dwumetylo-3-(3'-metylo-3'-hydroksybutylo)tetrahydrofuran o temperaturze wrzenia 85–88°C/0,88 kPa, $n_D^{20} = 1,4550$, $\alpha_D^{20} = +5^\circ$, którego wydajność wynosi 25 g.

IR (film, cm^{-1}): 3340, 1185, 1140, 1030, 895, 825.

20 g 2,2-dwumetylo-3-(3'-metylo-3'-hydroksybutylo)-tetrahydrofuranu i 100 g 63% kwasu siarkowego miesza się intensywnie w temperaturze 50°C w ciągu 1 godziny. Po schłodzeniu wylewa się mieszaninę do 250 g wody z lodem i wydobywa 2,2-dwumetylo-3-(3'-metylo-2'-buteno)-tetrahydrofuran przez destylację z parą wodną w ilości 14 g, co stanowi 77% wydajności teoretycznej. Temperatura wrzenia otrzymanego produktu wynosi 70–71°C/1,33 kPa, zaś $n_D^{22} = 1,4536$ i $\alpha_D^{20} = +2^\circ$.

IR (film, cm^{-1}): 1650, 1250, 1135, 1035, 815.

Przykład II. 13,6 g (0,1 mola) 3-karenu poddano ozonowaniu i elektroredukcji, jak w przykładzie I otrzymując 9 g (65%) 2,2-dwumetylo-3-acetylocyklopropyloetanolu o temperaturze wrzenia 93–95°C/0,08 kPa, $n_D^{22} = 1,4678$ i $\alpha_D^{20} = -18^\circ$. 17 g 2,2-dwumetylo-3-acetylocyklopropyloetanolu oraz 60 g 25% wodnego roztworu kwasu p-toluenosulfonowego umieszcza się w kolbie trójszyjnej, uruchamia mieszaninę i ogrzewa do wrzenia w ciągu 2 godzin. Następnie dodaje się 100 ml wody i ekstrahuje produkt 5 razy po 50 ml eteru. Po przemyciu do odczynu obojętnego, osuszeniu i oddestylowaniu eteru, produkt destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 75–78°C/0,09 kPa, którego wydajność wynosi 14 g a $n_D^{25} = 1,4557$ i $\alpha_D^{20} = +8^\circ$.

IR (film, cm^{-1}): 1708, 1155, 1145, 1035, 975.

Według chromatografii gazowej produkt składa się w 40% z 2,2-dwumetylo-3-(3'-butanon)-tetrahydrofuranu i w 60% z 2,2-dwumetylo-3-acetylotetrahydropiranu.

17 g (0,1 mola) mieszaniny złożonej z 2,2-dwumetylo-3-(3'-butanon)-tetrahydrofuranu i 2,2-dwumetylo-3-acetylotetrahydropiranu rozpuszczonej w 50 ml eteru wkroplono do 0,12 mola odczynnika Grignarda, sporządzonego jak w przykładzie I. Po wkropleniu reagenty miesza się w temperaturze wrzenia w ciągu 6 godzin, po czym wylewa się je do 100 ml nasyczonego roztworu

chlorku amonowego. Warstwę organiczną przemywa się wodą do odczynu obojętnego i po oddestylowaniu rozpuszczalnika, produkt składający się 2,2-dwumetylo-3-(3'-metylo-3'-butanol)-tetrahydrofuranu i 2,2-dwumetylo-3-(2'-metylo-2'-propanol)-tetrahydropiranu wyodrębnia się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze wrzenia 87–93°C/0,07 kPa. Wydajność otrzymanego produktu wynosiła 13 g (70%), zaś $n_D^{22} = 1,4585$.

13 g otrzymanej wyżej mieszaniny alkoholi poddaje się następnie procesowi dehydratacji w środowisku 60 g 40% kwasu p-toluenosulfonowego. Reagenty ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 1 godziny. Po schłodzeniu dodaje się 100 ml wody i wyodrębnia produkt przez destylację z parą wodną w ilości 8 g (66%), którego $n_D^{20} = 1,4561$.

Według danych chromatografii gazowej otrzymany produkt zawiera 50% 2,2-dwumetylo-3-(3'-metylo-2'-buteno)-tetrahydrofuranu.

Przykład III. 13,6 g (0,1 mola) limonenu poddano ozonowaniu identycznie, jak w przykładzie I, otrzymując 7 g (50%) 3-izopropenylo-6-ketoheptanolu o temperaturze wrzenia 86–88°C/0,02 kPa, $n_D^{22} = 1,4800$ i $\alpha_D^{20} = -14^\circ$.

17 g 3-izopropenylo-6-ketoheptanolu oraz 50 ml wody, 20 g kwasu szczawiowego i 20 ml etanolu umieszcza się w kolbie jednoszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, po czym całość ogrzewa się do temperatury wrzenia w czasie 3 godzin. Następnie mieszaninę rozcieńcza się wodą, a produkt ekstrahuje się 5 razy po 50 ml octanu etylu. Połączone ekstrakty przemywa się do odczynu obojętnego, suszy i oddestylowuje rozpuszczalnik, a 2,2-dwumetylo-3-(3'-butanon)-tetrahydrofuran wyodrębnia się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem w ilości 15 g, co stanowi 88% wydajności teoretycznej. Otrzymany produkt posiada temperaturę wrzenia 71°C/0,07 kPa, $n_D^{22} = 1,4517$ i $\alpha_D^{20} = -5^\circ$.

17 g (0,1 mola) 2,2-dwumetylo-3-(3'-butanon)-tetrahydrofuranu rozpuszczonego w 50 ml eteru wkrapla się do odczynnika Grignarda, przygotowanego z magnezu i jodku metylu w 100 ml eteru, jak w przykładzie I. Po wkropleniu reagenty miesza się w temperaturze wrzenia w ciągu 6 godzin, po czym wylewa się je do 100 ml nasyconego roztworu chlorku amonowego. Warstwę organiczną przemywa się wodą do odczynu obojętnego i po oddestylowaniu rozpuszczalnika, wyodrębnia się 2,2-dwumetylo-3-(3'-metylo-3'-butanol)-tetrahydrofuran przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem w ilości 13,5 g (72%), którego temperatura wrzenia wynosi 85–86°C/0,08 kPa, $n_D^{20} = 1,4551$, $\alpha_D^{20} = -4^\circ$.

13,5 g otrzymanego powyżej alkoholu poddaje się dehydratacji stosując 50 g 65% kwasu siarkowego. Reagenty miesza się w temperaturze 50°C w ciągu 40 minut. Następnie po schłodzeniu dodaje się 100 ml wody i wydziela 9,5 g 2,2-dwumetylo-3-(3'-metylo-2'-buteno)-tetrahydrofuran z wydajnością 76%, o temperaturze wrzenia 70–71°C/1,33 kPa, $n_D^{20} = 1,4535$ i $\alpha_D^{20} = -1^\circ$.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania nowego 2,2-dwumetylo-3-(3'-buteno)-tetrahydrofuranu, **znamienny tym**, że ketoalkohole, otrzymane z alfa-pinenu, karenu-3 lub limonenu drogą ozonolizy oraz selektywnej elektroredukcji, poddaje się reakcji wewnątrzcząsteczkowej eteryfikacji w obecności kwasów protonowych, mineralnych i ograniczonych, spełniających rolę katalizatora, jak kwas siarkowy, fosforowy, solny, p-toluenosulfonowy, szczawiowy, cytrynowy, przy czym reakcję eteryfikacji prowadzi się w środowisku wodnym, alkoholowym lub wodno-alkoholowym w temperaturze 10–100°C, korzystnie w 50–90°C, a otrzymany w wyniku tej reakcji 2,2-dwumetylo-3-(3'-butanon)-tetrahydrofuran poddaje się reakcji Grignarda z jodkiem metylu-magnezowym, a następnie otrzymany 2,2-dwumetylo-3-(3'-metylo-3'-hydroksybutylo)-tetrahydrofuran poddaje się dehydratacji kwasem siarkowym lub p-toluenosulfonowym, po czym wyodrębnia przez destylację 2,2-dwumetylo-3-(3'-metylo-2'-buteno)-tetrahydrofuran.