

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **234051**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **419803**

(51) Int.Cl.

C07C 33/05 (2006.01)

C07C 29/136 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **14.12.2016**

(54) **(2E)-2-[(1R,4R,6S)-4,7,7-trimetylobicyklo[4.1.0]hept-3-ylideno]etanol
i sposób jego wytwarzania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
09.10.2017 BUP 21/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.01.2020 WUP 01/20

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

STANISŁAW LOCHYŃSKI, Wrocław, PL

AGATA KOZIOL, Wrocław, PL

JAKUB FRĄTCZAK, Pruszków, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Meissner

PL 234051 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku (2E)-2-[(1R,4R,6S)-4,7,7-trimetylobicyklo[4.1.0]hept-3-ylideno]etanol znajdujący zastosowanie w przemyśle kosmetycznym i spożywczym jako związek zapachowy.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania (2E)-1R,4R,6S)-4,7,7-trimetlobicyklo[4.1.0]hept-3-ylideno]etanolu.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest (2E)-2-[(1R,4R,6S)-4,7,7-trimetylobicyklo[4.1.0]hept-3-ylideno]etanol o wzorze 1.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest również sposób wytwarzania będącej (2E)-2-[(1R,4R,6S)-4,7,7-trimetylobicyklo[4.1.0]hept-3-ylideno]etanolu o wzorze 1 polega na tym, że (2E)-[(1R,4R,6S)-4,7,7-trimetlobicyklo[4.1.0]hept-3-ylideno]octan etylu poddaje się reakcji redukcji, przy czym reakcję prowadzi się w łaźni lodowej stosując glinowodorek litu jako reduktor i tetrahydrofuran jako rozpuszczalnik, a po zakończeniu reakcji namiar glinowodoru litu redukuje się ostrożnie wodą, a następnie mieszaninę poreakcyjną ekstrahuje się eterem dietylowym, suszy się bezwodnym siarczanem magnezu i sączy się, po czym odparowuje się rozpuszczalniki, a surowy produkt oczyszcza się przy użyciu chromatografii kolumnowej.

Korzystnie jako eluent stosuje się heksan i octan etylu w stosunku 5:3.

Przedmiot wynalazku został bliżej przedstawiony wzorem 1, schematem reakcji oraz w przykładzie wykonania.

Przykład 1

W kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, umieszczonej w łaźni lodowej, oraz zabezpieczonej przed dostępem wilgoci, umieszcza się 0,2 g (0,9 mmol) (2E)-[(1R,4R,6S)-4,7,7-trimetlobicyklo[4.1.0]hept-3-ylideno]octanu etylu, 0,1 g (2,6 mmol) glinowodoru litu i 4 ml czystego tetrahydrofuranu. Reakcję prowadzi się do momentu pojawienia się produktu, co monitoruje się za pomocą chromatografii cienkowarstwowej(TLC). Otrzymuje się 0,35 g surowego produktu, który oczyszcza się za pomocą chromatografii kolumnowej na silikażelu. Jako eluent stosuje heksan i octan etylu w stosunku 5:3.

W wyniku oczyszczenia otrzymuje się 0,26 g czystego (2E)-2-[(1R,4R,6S)-4,7,7-trimetylobicyklo[4.1.0]hept-3-ylideno]etanol, co stanowi 78% wydajności.

Produkt otrzymany według przykładu posiada następujące właściwości fizyczne i spektralne:

Tw: 60–70°C, $[\alpha]_D^{24} = -4,7^\circ$ [c = 1,0 MeOH]

HRMS: (TOF MS ES+) obliczone dla $[C_{12}H_{20}O]$ 181,1592, znaleziono 181,1252.

IR (ATR, cm^{-1}): 3440 (w), 2925 (vs), 1455 (m), 1068 (s)

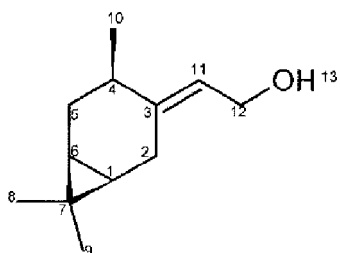
¹H NMR: (600 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 0.85 (bs, 2H, przy C-6 i C-1), 0.99–1.04 (m, 1H, przy C-5), 1.06 (d, $J = 8.1$ Hz, 3H, przy C-10), 1.14 (s, 6H, przy C-8 i C-9), 1.60 (t, $J = 8.4$ Hz, 1H, przy C-5), 1.83 (dd, $J = 9.5, 5.9$ Hz, 1H, przy C-2), 2.04 (s, 1H, grupa OH), 2.11 (dd, $J = 8.2, 4.1$ Hz, 1H, przy C-2), 2.22 – 2.30 (m, 1H, przy C-4), 4.36 (d, $J = 15.2$ Hz, 2H, przy C-12), 5.47 (t, $J = 9.2$ Hz, 1H, przy C-11).

¹³C NMR: (150 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 18.56 (C-10), 20.05 (C-1), 20.74 (C-7), 23.69 (C-8 i C-9), 24.58 (C-6), 27.83 (C-2), 30.87 (C-5), 36.16 (C-4), 59.94 (C-12), 123.23 (C-11), 147.21 (C-3).

Zastrzeżenia patentowe

1. (2E)-2-[(1R,4R,6S)-4,7,7-trimetylobicyklo[4.1.0]hept-3-ylideno]etanol o wzorze 1.
2. Sposób wytwarzania (2E)-2-[(1R,4R,6S)-4,7,7-trimetylobicyklo[4.1.0]hept-3-ylideno]etanol o wzorze 1, **znamienny tym**, że (2E)-[(1R,4R,6S)-4,7,7-trimetlobicyklo[4.1.0]hept-3-ylideno]octan etylu poddaje się reakcji redukcji, przy czym reakcję prowadzi się w łaźni lodowej stosując glinowodorek litu jako reduktor i tetrahydrofuran jako rozpuszczalnik, a po zakończeniu reakcji namiar glinowodoru litu redukuje się ostrożnie wodą, a następnie mieszaninę poreakcyjną ekstrahuje się eterem dietylowym, suszy się bezwodnym siarczanem magnezu i sączy się, po czym odparowuje się rozpuszczalniki, a surowy produkt oczyszcza się przy użyciu chromatografii kolumnowej.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako eluent stosuje się heksan i octan etylu w stosunku 5:3.

Rysunek



Schemat reakcji:

