



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

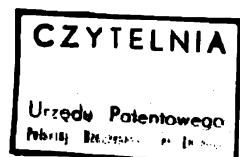
Int. Cl.² C07C 121/30
C11B 9/00

Zgłoszono: 20.10.79 (P. 219088)

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 (E)-1-cyjano-2,6-dwumetyloheptenu-3

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania (E)-1-cyjano-2,6-dwumetyloheptenu-3, 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 przeprowadza się w nitril jednym ze znanych sposobów.

Związek chemiczny, wytworzony sposobem według wynalazku, ma przyjemny, świeży zapach cytrusowo-kwiatowy z wybitną nutą cytrusową.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony w przykładach wytwarzania (E)-1-cyjano-2,6-dwumetyloheptenu-3, o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym syntezę związku prowadzi się w trzech etapach, z wydzieleniem oksymu, oraz w dwóch etapach, bez wydzielania oksymu.

Przykład I. Do zawiesiny 32,5 g (0,15 mola) chlorochromianu pirydynowego i 2,5 g (0,03 mola) bezwodnego octanu sodu w 200 ml bezwodnego chlorku metylenu dodaje się szybko 15,6 g (0,1 mola) (E)-3,7-dwumetylookten-4-olu-1 i miesza całość przez godzinę. Następnie odpędza się chlorek metylenu, a produkt reakcji ługuje z pozostałości eterem naftowym. Roztwór eterowy sączy się przez Florisil. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika, pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując 11,5 g (0,075 mola) czystego (E)-3,7-dwumetylookten-4-olu-1. Aldehyd ten rozpuszcza się w 100 ml alkoholu metylowego i dodaje 11,5 g (0,16 mola) chlorowodorku hydroksylaminy oraz 23 g krystalicznego octanu sodu, w postaci utartej w moździerzu pasty. Mieszaninę ogrzewa się przez godzinę pod chłodnicą zwrotną, a następnie rozcieńcza wodą i produkt ekstrahuje eterem etylowym. Roztwory przeemywa się nasyconym roztworem węgla sodu i suszy bezwodnym siarczanem magnezu. Po odpędzeniu rozpuszczalnika otrzymuje się 12,1 g oksymu w postaci gęstej oleistej cieczy. Oksym rozpuszcza się w 100 ml bezwodnika kwasu octowego i wraz z 0,5 g bezwodnego octanu sodu ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez 3 godziny. Mieszaninę reakcyjną wlewa się do 100 g lodu i 400 ml wody, a produkt ekstrahuje się eterem etylowym. Roztwór eterowy przeemywa się nasyconym roztworem wodorowęglanu sodu i suszy bezwodnym siarczanem magnezu. Surowy produkt poddaje się destylacji pod obniżonym ciśnieniem, otrzymując 8,5 g czystego (E)-1-cyjano-2,6-dwumetyloheptenu-3, o następujących stałych fizycznych i spektralnych: temperatura wrzenia 92–93°C/1,066 kPa; $n_{20}^D = 1,4393$; PMR(CCl₄δ); 1,2 (d, J = 7 Hz, 6H, —CH/CH₂/); 1,42 (d, J = 7 Hz, 3H, —CH/CH₂/—); 5,62 (m, 2H, —CH=CH—); IR[cm⁻¹], 3030 (w), 2250 (m), 970 (s).

Przykład II. Stosując zawiesinę 32,5 g chlorochromianu pirydyniowego i 2,5 g bezwodnego octanu sodu w 200 ml chlorku metylenu, oraz 15,6 g (E)-3,7-dwumetylookten-4-olu-1, postępuje się identycznie jak opisano w przykładzie pierwszym, do momentu wytworzenia surowego (E)-3,7-dwumetylookten-4-olu-1. Następnie 12,3 g (0,08 mola) tego aldehydu z 7 g (0,1 mola) chlorowodoru hydroksyloaminy, 10 g mrówczanu sodu i 120 ml kwasu mrówkowego, ogrzewa się przez godzinę pod chłodnicą zwrotną. Po ochłodzeniu, mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się wodą, a produkt ekstrahuje z roztworu wodnego eterem etylowym. Roztwór eterowy przemywa się nasyconym roztworem wodorowęglanu sodu i suszy bezwodnym siarczanem magnezu. Po odpędzeniu rozpuszczalnika, pozostałość destyluje się pod obniżonym ciśnieniem, otrzymując 7,3 czystego (E)-1-cyjano-2,6-dwumetyloheptenu-3.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób wytwarzania (E)-1-cyjano-2,6-dwumetyloheptenu-3, o wzorze przedstawionym na rysunku, **znamienny tym**, że (E)-3,7-dwumetylookten-4-ol-1 utlenia się do aldehydu, który przeprowadza się w nitril jednym ze znanych sposobów.

