



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

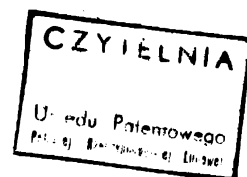
Int. Cl.³ C11B 9/00
C07C 33/12

Zgłoszono: 15.07.81 (P. 232203)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 24.05.82

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1984



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

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

Sposób wytwarzania środka zapachowego

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania środka zapachowego, mającego postać mieszaniny dwóch nowych związków chemicznych o wzorach 1 i 2 przedstawionych na rysunku. Środek zapachowy znajduje zastosowanie jako składnik kompozycji perfumeryjnych.

Znany z polskiego opisu patentowego nr 112 232 sposób wytwarzania środka zapachowego w postaci pochodnej trójmetylocyklopentenu polega na tym, że 1-/2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-ylo/propanon-2 poddaje się reakcji Wittiga-Hornera z karboalkoksymetylofosfonianem dwualkylowym. W wyniku tej reakcji otrzymuje się ester alkilowy, który następnie poddaje się selektywnej redukcji grupy estrowej.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania środka zapachowego w postaci mieszaniny dwóch związków chemicznych o wzorach 1 i 2 przedstawionych na rysunku przez reakcję Wittiga-Hornera i redukcję otrzymanego estru.

Istota wynalazku polega na tym, że 2,3-epoksypinane poddaje się izomeryzacji wobec halogenku cynkowego jako katalizatora, po czym otrzymaną mieszaninę poreakcyjną poddaje się reakcji Wittiga-Hornera z dialkylfosfonooctanem alkilu, a tak wytworzony ester poddaje się redukcji do alkoholu, korzystnie przy użyciu wodorków metali. Po redukcji otrzymuje się produkt końcowy w postaci mieszaniny 4-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylu/-1-butanolu o wzorze 1 przedstawionym na rysunku i /E/-4-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylu/-2-buten-1-olu o wzorze 2 przedstawionym na rysunku. Korzystne jest prowadzenie procesu izomeryzacji w toluenie, a reakcji Wittiga-Hornera w mieszaninie eteru etylowego i toluenu albo w mieszaninie dimetyloformamidu i toluenu.

Poddając surowiec wyjściowy w postaci 2,3-epoksypinanu opisanym reakcjom otrzymuje się produkt, którego zapach umożliwi wykorzystanie go w przemyśle perfumeryjnym. Budowa związków, wytworzonego sposobem według patentu 112 232 i związków, których mieszanina stanowi środek zapachowy według zgłoszenia, nie pozwala na przewidywanie w sposób oczywisty własności zapachowych. Związek bowiem według polskiego opisu patentowego nr 112 232 ma zapach kwiatowy z nutą różaną, a produkt wytworzony sposobem według zgłoszenia ma zapach sandałowo-cedrowy z nutą kuminową.

Zaletą sposobu według wynalazku jest stosowanie łatwo dostępnego surowca w postaci 2,3-epoksypinanu, który wytwarza się z dużą wydajnością z alfa-pinenu.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony w przykładach wytwarzania środka zapachowego z optycznie czynnego 2,3-epoksypinanu.

Przykład I. Roztwór 76,1 g (0,50 mola) /1R,2R/-2,3-epoksypinanu ($\alpha_D^{20} = +84^\circ$, $n_D^{20} = 1,4698$) w 350 ml toluenu ogrzewa się w aparaturze do destylacji azeotropowej, oddestylowując ślady wody. Następnie ogrzewanie przerywa się i po ustaniu wrzenia dodaje się porcjami 1,1 g (0,005 mola) stopionego bezwodnego bromku cynkowego. Po dodaniu bromku cynkowego przebiega reakcja egzotermiczna, która trwa około 3 minut i powoduje wrzenie mieszaniny. Po ustaniu wrzenia dodaje się następną porcję bromku, a dozowanie przerywa się, gdy kolejna jego porcja nie powoduje żadnych zmian w mieszaninie. Roztwór toluenowy chłodzi się do temperatury 293 K i dodaje go w czasie około 2 minut do intensywnie mieszanego roztworu soli sodowej dietylofosfonooctanu etylu. Roztwór ten sporządza się przez wkroplenie 117,7 g (0,525 mola) dietylofosfonooctanu etylu do zawiesiny 12,6 g (0,525 mola) wodorku sodowego w 350 ml eteru etylowego w temperaturze 293 K. Po upływie 5 minut do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 200 ml wody, rozdziela fazy, a fazę wodną ekstrahuje dwukrotnie 100 ml eteru etylowego lub naftowego. Połączone ekstrakty przemywa się nasyconym kwaśnym węglanem sodowym i suszy bezwodnym siarczanem magnezu. Po odparowaniu rozpuszczalnika pozostałość sączy się przez 50 g żelu krzemionkowego, eluując eterem naftowym. Otrzymany produkt poddaje się destylacji frakcyjnej na kolumnie Vigreux, uzyskując 90 g /R/-4-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/krotonianu etylu. Do roztworu 90 g (0,405 mola) tego estru w 750 ml estru etylowego dodaje się powoli, chłodząc do temperatury poniżej 203 K, 225 ml roztworu wodorku litowo-glinowego o stężeniu 1,125 M. Po stwierdzeniu, metodą chromatografii cienkowarstwowej, zaniku, estru, mieszaninę rozkłada się dodając 500 ml nasyconego roztworu winianu sodowego. Po rozdzieleniu faz, fazę wodną ekstrahuje się trzykrotnie eterem etylowym. Połączone ekstrakty przemywa się nasyconym chlorkiem sodowym i suszy bezwodnym siarczanem magnezu. Po odparowaniu rozpuszczalnika, surowy produkt poddaje się destylacji, odbierając frakcję o temperaturze wrzenia 363 K–367,5 K/C, 7 hPa. Otrzymuje się 66 g bezbarwnego, oleistego produktu, który zgodnie z analizą przeprowadzoną metodą chromatografii gazowej, zawiera 35% wagowych /R/-4-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/-1-butanolu i 65% wagowych [R-/E/-]4-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/-2-buten-1-olu i ma następujące stałe fizyczne i spektralne: $n_D^{20} = 1,4827$, $\alpha_D^{20} = -1,55^\circ$; $\alpha_{578}^{20} = -1,88^\circ$; $\alpha_{546}^{20} = -1,85^\circ$; $\alpha_{436}^{20} = -0,44^\circ$; $\alpha_{406}^{20} = +0,98^\circ$, $\alpha_{366}^{20} = +1,64^\circ$ (czysta ciecz, 1 dm). $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , δ_{TMS}): 0,75 i 0,97 (2s, 2x3H, Me_2C) dla /R/-4-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/-1-butanolu; 0,79 i 0,99 (2s, 2x3H, Me_2C) dla [R-/E/-]4-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/-2-buten-1-olu; 1,12-2,42 (m, kompleks, 7H); 1,60 (m, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$); 3,54 (t, $J=6,5\text{ Hz}$, 1, 3H, CH_2OH) dla /R/-4-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/-1-butanolu; 4,01 (d, $J=4\text{ Hz}$, 2, 67H, CH_2OH) dla [R-/E/-]4-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/-2-buten-1-olu; 5,19 (s, br, $=\text{CH}$ cykl., 1H); 5,60 (m, 1, 35H, $\text{CH}=\text{CH}$). IR (film, cm^{-1}): 3325vs, br(OH), 3048w ($=\text{CH}$), 2965vs, 2940vs, 1670w($\text{C}=\text{C}$), 1463s, 1442s, 1383m, 1351s, 1092m, 1067m, 1014s($\text{C}-\text{O}$), 970s($\text{CH}=\text{CH}$), 800s($=\text{CH}$). GC-MS (15eV, kolumna 5% XE-60 na Chromosorbie G, $l=1,7\text{ m}$ 373 K–473 K); m/e (intensywność względna) pik 1 dla /R/-4-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/1-butanolu: 167(100), 149(33,0), 107(21,8), 95(19,6), 109(17,5), 182(M^+ , 16,1), 74(14,6), 93(14,5), 121(12,2), 168(11,3), oraz pik 2 dla [R-/E/-]4-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/-2-buten-1-olu: 108(100), 109(34,0), 147(31,9), 95(24,7), 93(23,5), 121(18,5), 107(14,6), 165(13,4), 105(12,0), 119(11,2), 180(M^+ 0,5).

Przykład II. Sposób wytwarzania środka zapachowego jest analogiczny jak opisano w przykładzie pierwszym, z tą różnicą, że jako substrat wyjściowy stosuje się roztwór 2,3-epoksypinanu w benzenie. Otrzymany produkt końcowy jest identyczny jak w przykładzie pierwszym.

Przykład III. Sposób postępowania jest analogiczny jak opisano w przykładzie pierwszym, z tą różnicą, że roztwór soli sodowej dietylofosfonooctanu etylu stosowany w reakcji Wittiga-Hornera sporządza się wkraplając 117,7 g (0,535 mola) dietylofosfonooctanu etylu do zawiesiny 1,26 g (0,525 mola) wodorku sodowego w 350 ml dimetyloformamidu w temperaturze 293 K.

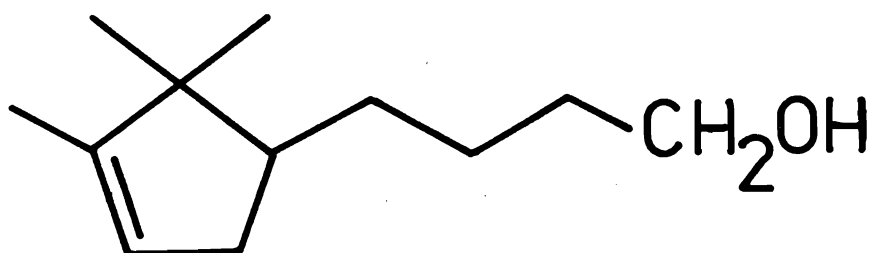
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania środka zapachowego w postaci mieszaniny dwóch związków chemicznych, o wzorach 1 i 2 przedstawionych na rysunku przez reakcję Wittiga-Hornera i redukcję otrzymanego estru, **znamienny tym**, że 2,3-epoksypinan poddaje się izomeryzacji wobec halogenku cynkowego jako katalizatora, a następnie tak otrzymaną mieszaninę poreakcyjną poddaje się reakcji Wittiga-Hornera z dialkilo fosfonooctanem alkilu, po czym tak wytworzony ester poddaje się redukcji do alkoholu, korzystnie za pomocą wodorków metali i wyodrębnia się, korzystnie przez destylację, produkt końcowy.

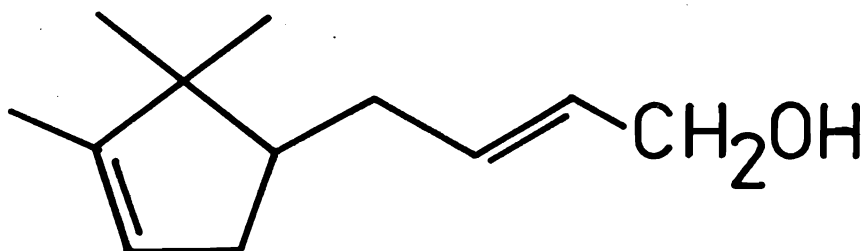
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces izomeryzacji prowadzi się w toluenie.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję Wittiga-Hornera prowadzi się w mieszaninie eteru etylowego i toluenu.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję Wittiga-Hornera prowadzi się w mieszaninie dimetyloformamidu i toluenu.



wzór 1



wzór 2