



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

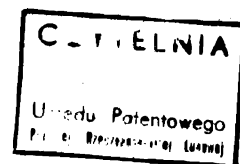
Int. Cl.³ C07C 69/608

Zgłoszono: 15.07.81 (P. 232205)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 10.05.82

Opis patentowy opublikowano: 15.06.1984



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

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

Sposób wytwarzania 4-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylu/krotonianu etylu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 4-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylu/krotonianu etylu, o wzorze przedstawionym na rysunku, będącego nowym związkiem chemicznym, znajdującym zastosowanie jako składnik kompozycji perfumeryjnych.

Sposób według wynalazku polega na tym, że 2,3-epoksypinan poddaje się izomeryzacji wobec halogenku cynkowego jako katalizatora, po czym otrzymaną mieszaninę poreakcyjną poddaje się reakcji Wittiga-Hornera z dialkylfosfonooctanem etylu, a następnie wyodrębnia się, korzystnie przez destylację, produkt końcowy w postaci 4-/2,2,3-trimetylo-3-/cyklopentenylu/krotonianu etylu, o wzorze przedstawionym na rysunku. Korzystne jest prowadzenie procesu izomeryzacji wobec bromku cynkowego, z zastosowaniem toluenu jako rozpuszczalnika, natomiast reakcję Wittiga-Hornera korzystnie jest prowadzić w mieszaninie eteru etylowego i toluenu albo w mieszaninie dimetyloformamidu i toluenu.

Związek chemiczny wytworzony sposobem według wynalazku ma intensywny, przyjemny zapach owocowo-kwiatowy. Surowiec do wytwarzania tego związku jest łatwo dostępny, gdyż otrzymuje się go z dużą wydajnością z alfa-pinenu w postaci optycznie czynnej lub racemicznej.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony w przykładach wytwarzania 4-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylu/krotonianu etylu.

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 do wrzenia w aparaturze do destylacji azeotropowej, w celu oddestylowania śladów wody. Po przerwaniu ogrzewania i ustaniu wrzenia dodaje się porcjami 1,1 g (0,005 mola) stopionego bezwodnego bromku cynkowego. Po dodaniu pierwszej porcji, w ilości 0,55 g, przebiega reakcja egzotermiczna trwająca około 3 minut, której towarzyszy wrzenie mieszaniny. Po ustaniu wrzenia dodaje się następne porcje bromku cynkowego do czasu, aż kolejna porcja nie spowoduje zmian w mieszaninie.

Następnie mieszaninę schładza się do temperatury 293 K i dodaje się ją do intensywnie mieszanego roztworu soli sodowej dietylofosfonooctanu etylu, który 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 około 5 minutach dodaje się 200 ml wody, rozdziela fazy, po czym fazę wodną ekstrahuje dwukrotnie 100 ml eteru etylowego lub naftowego. Połączone ekstrakty przemywa się nasyconym kwaśnym węglanem sodu, a następnie suszy bezwodnym siarczanem magnezu. Po odparowaniu rozpuszczalnika pozostałość sący się przez żel krzemionkowy, eluując eterem naftowym.

Otrzymuje się 110 g surowego produktu, który poddaje się destylacji frakcyjnej na kolumnie Vigreux. W ten sposób otrzymuje się 90 g /R/-4-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/krotonianu etylu o następujących własnościach fizycznych: temperatura wrzenia 368–369 K/0,7 hPa; $n_D^{20} = 1,4778$; $\alpha_D^{20} = +2,2^\circ$; $\alpha_{578}^{20} = +2,47^\circ$; $\alpha_{546}^{20} = +3,05^\circ$; $\alpha_{436}^{20} = +7,62^\circ$; $\alpha_{406}^{20} = +10,5^\circ$; $\alpha_{366}^{20} = +16,0^\circ$; $^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4, \delta_{\text{TMS}})$: 0,85 i 1,05(2s, $2 \times 3\text{H}$, Me_2C), 1,23(t, $J = 7,5\text{ Hz}$, 3H , CH_2CH_3), 1,63(s, br, 3H , $\text{CH}_3\text{C} =$), 1,7–2,55(m, 5H), 4,06(q, $J = 7,5\text{ Hz}$, 2H , CH_2CH_3), 5,18(s, br, 1H , $=\text{CH}$ cykl.), 5,75(d, $J = 16\text{ Hz}$, 1H , $\text{CH} = \text{CHCOOEt}$), 6,82(dd, $J = 16\text{ Hz}$, $J = 7,5\text{ Hz}$, 1H , $\text{CH} = \text{CHCOOEt}$); IR(film, cm^{-1}): 3055w ($=\text{CH}$), 2967s, 1721vs($\text{C} = \text{O}$), 1654s($\text{C} = \text{C}$), 1463m, 1446m, 1368m, 1317s, 1263s, 1232m, 1187vs($\text{C} - \text{O}$), 1147s, 1097m, 1047s, 988m, 800m($=\text{CH}$). MS(15eV):m/e (względna intensywność) 114(100), 133(70), 109(62,3), 161(38,9), 108(34), 93(24,4), 207(16,0), 107(15,8), 134(13,2), 67(12,0), 222(M^+ ; 6,5).

Przykład II. Sposób wytwarzania 4-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/krotonianu etylu jest analogiczny jak opisano w przykładzie pierwszym, z tą różnicą, że w reakcji Wittiga-Hornera roztwór soli sodowej dietylofosfonoocetanu etylu sporządza się przez wkroplenie dietylofosfonoocetanu etylu do zawiesiny wodoru sodowego w dimetyloformamidzie. W wyniku destylacji frakcyjnej otrzymuje się 86 g produktu końcowego.

Przykład III. Sposób postępowania jest analogiczny jak opisano w przykładzie pierwszym, z tą różnicą że proces izomeryzacji prowadzi się w benzenie a nie w toluenie. Uzyskany produkt końcowy jest identyczny jak wytworzony w przykładzie pierwszym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania 4-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/krotonianu etylu, o wzorze przedstawionym na rysunku, **znamienny tym**, że 2,3-epoksypinan poddaje się izomeryzacji wobec halogenku cynkowego jako katalizatora, a otrzymaną mieszaninę poreakcyjną poddaje się reakcji Wittiga-Hornera z dialkylfosfonoocetaniem etylu, po czym wyodrębnia się produkt końcowy, korzystnie przez destylację.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się bromek cynkowy.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że izomeryzację prowadzi się w toluenie.

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

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

