



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 09.08.78 (P. 219118)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono 02.07.79

Opis patentowy opublikowano 27.02.1982

Int. Cl.² C07C 33/05
//A61K 7/46



Twórcy wynalazku: Czesław Wawrzeńczyk, Krzysztof Derdziński, Andrzej Zabża
Józef Góra, Władysław Brud, Wiesław Szelejewski

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

Sposób wytwarzania nowej pochodnej
trójmetylocyklopentenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowej pochodnej trójmetylocyklopentenu, o wzorze przedstawionym na rysunku, znajdującej zastosowanie jako składnik kompozycji perfumeryjnych.

Istota wynalazku polega na tym, że surowiec w postaci 2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-yloacetonitrylu poddaje się reakcji Grignarda z halogenkami alilomagnezowymi, a następnie izomeryzacji wobec katalizatorów zasadowych, korzystnie trzeciorzędowych amin alifatycznych, w środowisku alkoholi pierwszorzędowych, albo reakcji Grignarda z halogenkami 1-propenylomagnezowymi. Ketony, otrzymane w wyniku powyższych reakcji, redukuje się do alkoholu alilowego.

Wytworzony sposobem według wynalazku związek chemiczny, zarówno w postaci racemicznej, jak i optycznie czynnej, ma trwały zapach kwiatowy. Stosowany surowiec jest związkiem, który otrzymuje się z dużą wydajnością z kamfory.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony w przykładach wytwarzania nowej pochodnej trójmetylocyklopentenu, (E)-1-(2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-ylo)-penten-3-olu-2, o wzorze przedstawionym na rysunku.

Przykład 1. Do roztworu bromku alilomagnezowego, otrzymanego z 24,3 g (1 mol) magnezu i 121 g (1 mol) bromku alalilu w 1000 ml eteru etylowego, dodaje się powoli, w temperaturze 20°C, 59,7 g (0,40 mola) 2,2,3-trójmetylocyklopentan-3-yloacetonitrylu w 100 ml eteru i pozostawia na okres 24 godzin. Następnie mieszaninę wlewa się do 400 g lodu z 80 ml kwasu octowego,

2

ekstrahuje produkt eterem, przemywa ekstrakty nasyconym wodorowęglanem sodowym i suszy bezwodnym siarczanem sodowym. Otrzymuje się 61,5 g mieszaniny izomerów, do której dodaje się 4,5 ml trójetyloaminy bezwodnej i 600 ml bezwodnego metanolu, po czym całość pozostawia się w temperaturze 20°C na 24 godziny. Po oddestylowaniu metanolu, surowy produkt destyluje się pod obniżonym ciśnieniem. 55,4 g (0,288 mola) tak wytworzonego związku rozpuszcza się w 360 ml metanolu i w temperaturze 0°C dodaje się roztwór 5,45 g (0,144 mola) borowodorku sodowego w 30 ml metanolu. Całość miesza się przez 4 godziny, w temperaturze 20°C, rozcieńcza wodą i ekstrahuje produkt eterem naftowym. Surowy produkt destyluje się pod obniżonym ciśnieniem, a następnie na drodze frakcyjnej destylacji próżniowej otrzymuje się 40,3 g czystego (E)-1-(2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-ylo)penten-3-olu-2.

Przykład 2. Do roztworu bromku 1-propenylomagnezowego, otrzymanego z 29,2 g (1,20 mola) magnezu i 145 g (1,20 mola) 1-bromopropenu-1 w 1200 ml tetrahydrofuranu, dodaje się powoli, w temperaturze 20°C, 71,6 g (0,48 mola) 2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-yloacetonitrylu w 240 ml eteru i pozostawia w temperaturze 20°C na 24 godziny. Następnie mieszaninę wlewa się do 480 g lodu z 96 ml kwasu octowego, ekstrahuje produkt eterem, przemywa ekstrakty nasyconym wodorowęglanem sodowym i suszy bezwodnym siarczanem sodowym. Surowy produkt destyluje się

przez krótką kolumnę, a 55,4 g (0,288 mola) otrzymanego związku rozpuszcza się w 360 ml metanolu. Do tego roztworu dodaje się, w temperaturze 0°C, roztwór 5,45 g (0,144 mola) borowodorku sodowego w 30 ml metanolu. Całość miesza się przez 4 godziny, w temperaturze 20°C, rozcieńcza wodą i ekstrahuje produkt eterem naftowym. Surowy produkt destyluje się pod obniżonym ciśnieniem, a następnie na drodze frakcyjnej destylacji próżniowej otrzymuje się 40,3 g czystego (E)-1-(2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-ylo)penten-3-olu-2.

Własności związku, wytworzonego w powyższych przykładach wykonania wynalazku, ilustruje poniższa tabela.

Temperatura wrzenia °C/kPa	n_D^{20}	IR(cm^{-1})	PMR (δ , HMDS, CCL_4)	Uwagi
97-99/2.666 $\cdot 10^{-1}$	1,4815	3620 m (OH)	1,06	izomer E
		3350 s, br (OH)	1,25	
		3040 m	1,87 szw., 2, 3H, CH	$(n)_D^{20} = 7,0^\circ$ (CH ₂ OH, c8,3)
		1670 w (C=C)	CH ₂ , -cykl.	
		1650 w (C=C)		
		1015 s	1,98 d, J=7Hz, 3H	mieszanka
		970 s (CH=CH)	CH ₂ CH=CH	izomerów
		800 s (=CH)	3,0 s, 1H, OH	
			4,18 m, 1H, CH(OH),	1R, 2R
			5,40 s, 1H, =CH, cykl.	i 1R, 2S
			5,72 m, 2H, CH=CH, (E)	

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowej pochodnej trójmetylocyklopentenu, o wzorze przedstawionym na rysunku, **znamienny tym**, że 2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-ylo-acetonitryl poddaje się reakcji Grignarda z halogenkiem allilomagnezowym, po czym otrzymaną mieszaninę izomerów poddaje się izomeryzacji wobec katalizatorów zasadowych, a następnie redukuje się wytworzony keton do alkoholu allilowego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces izomeryzacji prowadzi się w środowisku alkoholu pierwszorzędowego, stosując jako katalizator trzeciorzędową aminę alifatyczną.

3. Sposób wytwarzania nowej pochodnej trójmetylocyklopentenu, o wzorze przedstawionym na rysunku, **znamienny tym**, że 2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-ylo-acetonitryl poddaje się reakcji Grignarda z halogenkiem 1-propenylomagnezowym, a tak wytworzony keton redukuje się do alkoholu allilowego.

