

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 09.08.78 (P. 219121)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.07.79

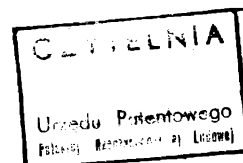
Opis patentowy opublikowano: 30.11.1981

112 019

Int. Cl.²

C07D 317/12

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

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 1-/2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-ylo/propanon-2 poddaje się reakcji Wittiga-Homera z karboalkoksymetylofosfonianem dwualkilowym. W wyniku tej reakcji otrzymuje się ester alkiłowy, który poddaje się selektywnej redukcji grupy estrowej, korzystnie przy użyciu kompleksowych wodorków metali, po czym utlenia w znany sposób do aldehydu, a następnie aldehyd poddaje się reakcji z glikolem etylenowym, korzystnie metodą azeotropową.

Związek chemiczny, wytworzony sposobem według wynalazku, zarówno w postaci racemicznej, jak i optycznie czynnej, ma łagodny, trwały zapach korzenno-kwiatowy. Zaletą sposobu jest stosowanie łatwo dostępnego surowca, który wytwarza się z dużą wydajnością z kamfory albo alfa-pinenu.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony w przykładzie wytwarzania nowej pochodnej trójmetylocyklopentenu, /E/-2-/2-metylo-3-/2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-ylo/propen-1-ylo/ dioksolanu-1,3, o wzorze przedstawionym na rysunku.

Przykład. 140 g (0,625 mola) karboetoksymetylofosfonianu dwuetylowego wkrapla się do zawiesiny 15 g (0,625 mola) wodorku sodowego w 400 ml eteru absolutnego, w temperaturze 20°C, otrzymując sodową pochodną karboetoksymetylofosfonianu dwuetylowego. Roztwór sodowej pochodnej fosfonianu wkrapla się do wrzącego roztworu 83,1 g (0,50 mola) 1-/2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-ylo/propanonu-2 w 600 ml eteru, w ciągu 4 godzin, a następnie ogrzewa mieszaninę reakcyjną do wrzenia, przez kolejne 4 godziny. Po dodaniu 200 ml wody, produkt ekstrahuje się eterem naftowym, a ekstrakty przemywa wodą i suszy siarczanem sodowym. Surowy produkt sący się przez krótką kolumnę z silikazelem (eluent-eter naftowy) i destyluje, uzyskując 94,5 g estru etylowego. Roztwór tego estru w 100 ml eteru dodaje się do zawiesiny 8,0 g (0,21 mola) wodorku litowo-glinowego w 300 ml eteru, w temperaturze 20°C. Po upływie godziny mieszaninę rozkłada się roztworem kwaśnego winianu sodowego, ekstrahuje eterem, przemywa ekstrakty nasyconym wodorowęglanem sodowym i wodą. Otrzymany surowy alkohol destyluje się przez krótką kolumnę otrzymując 75 g produktu.

48,5 g (0,25 mola) otrzymanego związku, 485 g dwutlenku manganu i 2,5 l eteru naftowego miesza się w temperaturze 20°C przez 6 godzin, a następnie odsacza dwutlenek manganu i przemywa starannie eterem naftowym. Po usunięciu eteru naftowego otrzymuje się surowy produkt, który destyluje się pod obniżonym ciśnieniem uzyskując 32,3 g aldehydu. 15,4 g (0,08 mola) otrzymanego związku, 6,0 g (0,096 mola) glikolu etylenowego, 0,3 g (16 milimoli) kwasu p-toluenosulfonowego oraz 40 ml toluenu ogrzewa się do wrzenia pod nasadką do azeotropowego usuwania wody, do momentu aż woda przestaje się zbierać.

Następnie roztwór przemywa się nasyconym węglanem sodowym, suszy bezwodnym siarczanem sodowym i destyluje surowy produkt pod obniżonym ciśnieniem. W wyniku tego otrzymuje się 11,5 g czystego, bezbarwnego /E/-2-/2-metylo-3-/2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-ylo/propen-1-ylo/ dioksolanu-1,3.

Własności pochodnej trójmetylocyklopentenu, wytworzonej sposobem opisanym w przykładzie wykonania wynalazku, przedstawia tabela.

Tabela

Temperatura łaźni °C/kPa	n_D^{20}	IR cm^{-1}	PMR/ δ , TMS, CCl ₄ /	Uwagi
128–130/0,666·10 ⁻¹	1,4879	3044m 2957vs 1464m 1443m 1383m 1360m 1131vs/C–O/ 1039vs/C–O/ 873w 817m 800/=CH/	0,78 0,94 2s,6H,/CH ₃ / ₂ C 1,61 szer.s,3H, CH ₃ C=cykl. 1,71 1,81 szer.s,3H,CH ₃ C=CH 1,88–2,88 mult.,5H ok.3,85 m, 4H, OCH ₂ CH ₂ O ok.4,85 m, 1H, =CHCHO ₂ 5,24 szer.s, 1H,=CH/cykl./ 5,38 m,1H,=CHCHO ₂	E/Z=90:10 /glc/

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowej pochodnej trójmetylocyklopentenu, o wzorze przedstawionym na rysunku, z n a m i e n n y t y m, że 1-/2,2,3-trójmetylocyklopenten-3- ylo/propanon-2 poddaje się reakcji Wittiga-Hornera z karboalkoksymetylofosfonianem dwualkilowym, a tak otrzymany ester alkilowy poddaje się selektywnej redukcji grupy estrowej, po czym utlenia w znany sposób do aldehydu, a następnie aldehyd poddaje się reakcji z glikolem etylenowym.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że w procesie redukcji grupy estrowej stosuje się kompleksowe wodorki metali.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że reakcję aldehydu z glikolem etylenowym prowadzi się metodą azeotropową.

