



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

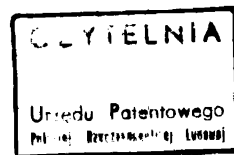
Int. Cl.³ C07C 33/12

Zgłoszono: 15.07.81 (P. 232202)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 10.05.82

Opis patentowy opublikowano: 15.05.1984



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

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

Sposób wytwarzania nowego (E)-4-(2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenyl)-2-buten-1-olu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania (E)-4-(2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenyl)-2-buten-1-olu, który jest nowym związkiem chemicznym o wzorze przedstawionym na rysunku i znajduje zastosowanie jako składnik kompozycji perfumeryjnych.

Sposób według wynalazku polega na tym, że 2,3-epoksypinan poddaje się izomeryzacji wobec halogenku cynkowego jako katalizatora, a otrzymaną mieszaninę poreakcyjną poddaje się reakcji Wittiga-Hornera z dialkylfosfonooctanem alkilu, w wyniku którego otrzymuje się 4-(2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenyl)krotonian alkilu. Związek ten poddaje się selektywnej redukcji grupy estrowej znanym sposobem, korzystnie przy użyciu wodorku diizobutyloglinowego. Po redukcji otrzymuje się (E)-4-(2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenyl)-2-buten-1-ol, o wzorze przedstawionym na rysunku. Korzystne jest prowadzenie procesu izomeryzacji w toluenie oraz prowadzenie reakcji Wittiga-Hornera w mieszaninie eteru etylowego i toluenu albo w mieszaninie dimetyloformamidu i toluenu.

(E)-4-(2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenyl)-2-buten-1-ol wytworzony sposobem według wynalazku, zarówno w postaci racemicznej, jak i optycznie czynnej, tzn. wytworzony odpowiednio z racemicznego lub optycznie czynnego 2,3-epoksypinanu, ma średnio intensywny, trwały, przyjemny zapach sandałowy. 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 (E)-4-(2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenyl)-2-buten-1-olu.

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 przerywa się ogrzewanie i po ustaniu wrzenia dodaje się porcjami 1,1 g (0,005 mola) stopionego bezwodnego bromku cynkowego. Po dodaniu pierwszej porcji bromku zachodzi reakcja egzotermiczna, trwająca około 3 minut, której towarzyszy wrzenie mieszaniny. Kolejne porcje bromku dodaje się do czasu, aż dodatek bromku nie powoduje żadnych zmian mieszaniny. Następnie roztwór toluenowy chłodzi się do temperatury 293 K i dodaje go w ciągu 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 5 minutach do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 200 ml wody, rozdziela fazy, fazę wodną ekstrahuje dwa razy 100 ml eteru etylowego lub naftowego, a połączone ekstrakty przemywa się nasyconym kwaśnym węglanem sodowym i suszy bezwodnym siarczanem magnezu. Po odparowaniu rozpuszczalnika pozostałość sący się przez 50 g żelu krzemionkowego, eluując eterem naftowym. Po odparowaniu rozpuszczalnika i destylacji frakcyjnej na kolumnie Vigreux otrzymuje się 90 g (R)-4-(2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenyl)krotonianu etylu. Do roztworu 90 g (0,405 mola) otrzymanego estru w 400 ml heksanu wkrapla się 664 ml (0,85 mola) roztworu wodorku diizobutyloglinowego w heksanie, o stężeniu 1,28 M. Wkraplanie prowadzi się w czasie 2 godzin, w atmosferze azotu, utrzymując temperaturę w granicach 263—260 K. Po stwierdzeniu, metodą chromatografii cienkowarstwowej, zaniku substratu, do chłodzonej mieszaniny dodaje się powoli 400 ml nasyconego roztworu chlorku amonowego, a następnie 400 ml nasyconego roztworu winianu sodowego. Po rozdzieleniu faz, fazę wodną ekstrahuje się dwukrotnie eterem naftowym, ekstrakty przemywa nasyconym winianem sodowym i suszy bezwodnym siarczanem magnezu. Surowy produkt destyluje się przez krótką kolumnę, uzyskując 67 g czystego [R-(E)]-4-(2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenyl)-2-buten-1-olu, o następujących stałych fizycznych i spektralnych: temperatura wrzenia: 367—367,5 K /0,7 hPa; $n_D^{20} = 1,4875$; $\alpha_D^{20} = +2,6^\circ$; $\alpha_{578}^{20} = +2,83^\circ$; $\alpha_{546}^{20} = +3,51^\circ$; $\alpha_{436}^{20} = +8,8^\circ$; $\alpha_{406}^{20} = +12,1^\circ$; $\alpha_{366}^{20} = +19,0^\circ$ (czysta ciecz, 1 dm). $^1\text{H-NMR}$ (CCL_4 , δ_{TMS}): 0,79 i 1,00 (2s, 2x3H, Me_2C), 1,58 (m, 3H $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 1,6-2,4 (m, 5H, kompleks), 3,60 (s, br, 1H, $=\text{CHCH}_2\text{OH}$), 3,95 (d, $J=4\text{Hz}$, 2H $=\text{CHCH}_2\text{OH}$), 5,16 (s, br, 1H, $=\text{CH}$ cykl.), 5,58 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$). IR (film. cm^{-1}): 3325vs, br(OH), 3046w($=\text{CH}$), 2965vs, 2940vs, 1670w($\text{C}=\text{C}$), 1651w, 1463s, 1442s, 1435s, 1383m, 1350s, 1220w, 1094m, 1067m, 1012vs($\text{C}-\text{O}$), 970vs($\text{CH}=\text{CH}$), 800s($=\text{CH}$). MS (15eV): m/E (intensywność względna) 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).

Przykład II. Sposób postępowania jest analogiczny, jak opisano w przykładzie I, z tą różnicą, że jako surowiec wyjściowy stosuje się roztwór 76,1 g (0,50 mola) 2,3-epoksypinanu w 350 ml benzenu. Produkt końcowy jest identyczny, jak w przykładzie I.

Przykład III. Sposób postępowania jest analogiczny, jak opisano w przykładzie I, z tą różnicą, że w reakcji Wittiga-Hornera stosuje się roztwór soli sodowej dietylofosfonooctanu etylu sporządzony przez wkroplenie 117,7 g (0,525 mola) dietylofosfonooctanu etylu do zawiesiny 12,6 (0,525 mola) wodorku sodowego w 350 ml dimetyloformamidu. Otrzymuje się 64 g czystego produktu końcowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowego (E)-4-(2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenyl)-2-buten-1-olu o wzorze przedstawionym na rysunku, **znamienny tym**, że 2,3-epoksypinan poddaje się izomeryzacji wobec halogenku cynkowego jako katalizatora, po czym otrzymaną mieszaninę poreakcyjną poddaje się reakcji Wittiga-Hornera z dialkilofosfonooctanem alkilu, a wytworzony tak ester poddaje się w znany sposób selektywnej redukcji grupy estrowej, korzystnie przy użyciu wodorku diizobutyloglinowego.

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.

