



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono 09.08.78 (P. 219120)

Int. Cl.² C07C 47/45
//A61K 7/46

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono 02.07.79

Opis patentowy opublikowano 27.02.1982

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 1-(2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-yl)propanon-2 poddaje się reakcji Wittiga-Hornera z karboalkoksymetylofosfoniem dwualkilowym. W wyniku tej reakcji powstaje ester alkilowy, który poddaje się selektywnej redukcji grupy estrowej, korzystnie za pomocą kompleksowych wodoroków metali, a następnie utlenia się w znany sposób do aldehydu.

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

Sposób według wynalazku jest objaśniony w przykładzie wytwarzania nowej pochodnej trójmetylocyklopentenu, (E) -3- metylo-4-(2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-yl)buten-2-alu, o wzorze przedstawionym na rysunku.

Przykład. 140 g (0,625 mola) karboetoksymetylofosfonianu dwuetylowego wkrapla się do zawiesiny 15 g (0,625 mola) wodoru sodowego w 400 ml eteru absolutnego, w temperaturze 20°C, otrzymując sodową pochodną karboetoksymetylofosfonianu dwuetylowego. Roztwór sodowej pochodnej fosfonianu wkrapla się

2

do wrzącego roztworu 83,1 g (0,50 mola) 1-2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-yl)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 silikazalem (eluent eter naftowy) i destyluje, uzyskując 94,5 g estru etylowego. Roztwór estru w 100 ml eteru dodaje się do zawiesiny 8,0 g (0,21 mola) wodoru litowo-glinowego w 300 ml eteru, w temperaturze 20°C. Po upływie godziny mieszaninę rozkłada się roztworem kwaśnego winianu sodowego, ekstrahuje eterem, przemywa ekstrakty nasycenym wodorowęglanem sodowym i wodą. Otrzymany surowy alkohol destyluje się przez krótką kolumnę, otrzymując 75 g produktu. 48,5 g (0,25 mola) otrzymanego związku miesza się z 485 g dwutlenku manganu i 2,5 l eteru naftowego, w temperaturze 20°C, przez 6 godzin, a następnie odsacza dwutlenek manganu i przemywa go starannie eterem naftowym. Po usunięciu eteru naftowego otrzymuje się surowy produkt, który destyluje się pod obniżonym ciśnieniem, uzyskując 32,3 g czystego, bezbarwnego (E)-3-metylo-4-(2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-yl)buten-2-alu.

Własności związku chemicznego, otrzymanego w powyższym przykładzie wykonania wynalazku, przedstawia poniższa tabela.

Zastrzeżenia patentowe

Temperatura łazi °C/kPa	n_D^{20}	IR (cm ⁻¹)	PMR (δ, TMS, CCl ₄)	Uwagi
125—130/ 1,333 · 10 ⁻¹	1,5022	3042 w 2957 vs	0,78 1,00	E/Z=90: : 10 (głc)
		2720w (CHO)	0,83	
		1674 vs (C=O)	1,03	2s, 6H, (CH ₃) ₂ C, (Z)
		1630m (C=C)	1,60 szer. s, 3H, CH ₂ C=	
		1195 s	1,96	2s, 3H, CH ₂ C=CHCHO
		1122 s	2,16	
		1047 m	1,75—2,75 mult., 5H	5,16 szer. s, 1H, =CH(cykl.)
		1016 m	5,16 szer. s, 1H, =CH(cykl.)	
		880 w	5,79 d, J = 8Hz, 1H, =CHCHO	9,85 d, J = 8Hz, 1H, CHCHO
		858 w	9,85 d, J = 8Hz, 1H, CHCHO	
		800 s (=CH)		

1. Sposób wytwarzania nowej pochodnej trójmetylocyklopentenu, o wzorze przedstawionym na rysunku, **znamienny tym**, że 1-(2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-ylo)propanon-2 poddaje się reakcji Wittiga-Hornera z karboalkoksymetylofosfonianem dwualkilowym, a tak otrzymany ester alkiowy poddaje się selektywnej redukcji grupy estrowej, po czym utlenia się do aldehydu w znany sposób.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w procesie redukcji grupy estrowej stosuje się kompleksowe wodorki metali.

