



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

Int. Cl.³ C07C 49/203

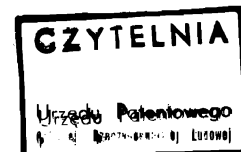
//C11B 9/00

Zgłoszono: 26.05.80 (P. 224529)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 27.03.81

Opis patentowy opublikowano: 30.03.1983



Twórcy wynalazku: Stanisław Lochyński, Mirosław Walkowicz, Józef Góra

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

Sposób wytwarzania

(E)-4-(trans-6,6-dimetylobicyklo[3,1,0]heks-3-ylo)-3-buten-2-onu

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania (E)-4-(trans-6,6-dimetylobicyklo[3,1,0]heks-3-ylo)-3-buten-2-onu, o wzorze przedstawionym na rysunku, który jest nowym związkiem chemicznym, znajdującym zastosowanie jako składnik kompozycji perfumeryjnych.

Sposób według wynalazku polega na tym, że surowiec wyjściowy w postaci trans-6,6-dimetylobicyklo[3,1,0]heksano-3-metanolu poddaje się selektywnemu utlenianiu, a tak wytworzony aldehyd poddaje się reakcji Wittiga z acetonilidenotrifenylofosforanem. Korzystne jest prowadzenie procesu utleniania metodą Coreya za pomocą chlorochromianu pirydyniowego.

Związek chemiczny wytworzony sposobem według wynalazku ma przyjemny zapach, zbliżony do zapachu β -jononu z wyraźną nutą drzewną. Zaletą sposobu według wynalazku jest stosowanie taniego surowca wyjściowego, który wytwarzany jest prostą metodą z 3-karenu.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony w przykładzie wytwarzania (E)-4-(trans-6,6-dimetylobicyklo[3,1,0]heks-3-ylo)-3-buten-2-onu.

Do zawiesiny 7,6 g (35,4 mmola) chlorochromianu pirydyniowego i 0,65 g (8 mmoli) bezwodnego octanu sodowego w 50 ml chlorku metylenu dodaje się jednorazowo 3,3 g (23,5 mmola) trans-6,6-dimetylobicyklo[3,1,0]heksano-3-metanolu i całość miesza się przez 2 godziny w temperaturze pokojowej. Następnie odparowuje się na zimno chlorek metylenu, na wyparce rotacyjnej, a do pozostałości dodaje się 100 ml eteru naftowego i zawiesinę sączy się przez celit. Po oddestylowaniu eteru naftowego otrzymuje się 2,25 g trans-6,6-dimetylobicyklo[3,1,0]heksano-3-karboaldehydu o czystości 92%, 2 g (14,5 mmola) tego aldehydu, 9,5 g (30 mmoli) acetonilidenotrifenylofosforanu i 100 ml chlorku metylenu miesza się ze sobą i ogrzewa do wrzenia przez 3 godziny, kontrolując przebieg reakcji metodą chromatografii cienkowarstwowej. Następnie na wyparce rotacyjnej usuwa się rozpuszczalnik, a do pozostałości dodaje 50 ml eteru naftowego. Wytrącony tlenek trifenylofosfiny odsącza się i przemywa dwukrotnie eterem naftowym, po czym połączone przesącze zagęszcza się na wyparce rotacyjnej. Surowy produkt poddaje się chromatografii kolumnowej na silikażelu (eluent: eter naftowy — eter etylowy 20:1), otrzymując 1 g czystego (E)-4-(trans-6,6-dimetylobicyklo[3,1,0]heks-3-ylo)-3-buten-2-onu o następujących własnościach fizycznych i spektralnych: temperatura wrzenia: 376–377 K (266,64 Pa $n_D^{20} = 1,4958$; NMR (δ , CCl_4): 1,26 i 1,29 (CH_2 , 2s, 6H); 2,13 (CH_2CHCH_2 cykl., d, J=7 Hz, 4H); 2,42 (CH_3CO , s, 3H); 2,63–3,08 (CH_2CHCH_2 cykl., m, 1H); 6,01 ($CHCH=CHC$, d, J=16 Hz, 1H); 6,83 ($CHCH=CH$, d/d, J=16/8 Hz, 1H; IR [cm^{-1}]: 1675 vs (C=O); 1625 m (C=C); 975s, (CH=CH).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania (E)-4-(trans-6,6-dimetylobicyklo-[3,1,0]heks-3-ylo)-3-buten-2-onu, o wzorze przedstawionym na rysunku, **znamienny tym**, że trans-6,6-dimetylobicyklo[3,1,0]heksano-3-metanol poddaje się selektywnemu utlenianiu, po czym otrzymany aldehyd poddaje się reakcji Wittiga z acetonilidenotriphenylofosforanem.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że selektywne utlenianie prowadzi się metodą Coreya przy użyciu chlorochromianu pirydyniowego.

