



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

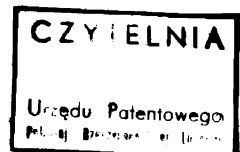
Int. Cl.³ C11B 9/00
C07C 33/05

Zgłoszono: 15.07.81 (P. 232201)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 24.05.82

Opis patentowy opublikowano: 28.02.1985



Twórcy wynalazku: Krzysztof Derdziński, Andrzej Zabża, Józef Góra

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

Sposób wytwarzania środka zapachowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania środka zapachowego, mającego postać mieszaniny dwóch nowych związków chemicznych: /E/-3-metylo-6/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenyl/-2-heksen-1-olu, o wzorze i przedstawionym na rysunku, i /Z/-3-metylo-6/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenyl/-2-heksen-1-olu, o wzorze 2 przedstawionym na rysunku. Środek zapachowy znajduje zastosowanie jako składnik kompozycji perfumeryjnych.

Znany z polskiego opisu patentowego nr 112 232 sposób wytwarzania środka zapachowego w postaci pochodnej trójmetylocyklopentenu polega na tym, że 1-/2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-ylo/propanon-2 poddaje się reakcji Wittiga-Hornera z karboalkoksymetylofosfonianem dwualkylowym. W wyniku reakcji otrzymuje się ester alkilowy, w którym selektywnie redukuje się grupę estrową, korzystnie kompleksowym wodorkiem metali.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania środka zapachowego, stanowiącego mieszaninę dwóch nowych związków o wzorze 1 i 2 przedstawionych na rysunku przez reakcję Wittiga-Hornera.

Istota wynalazku polega na tym, że 5-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenyl/-3-penten-2-on poddaje się selektywnemu, katalitycznemu uwodornieniu sprzężonego wiązania podwójnego, otrzymując 5-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenyl/-2-pentanon. Keton ten poddaje się reakcji Wittiga-Hornera z dialkylfosfonoocetanem alkilu, po czym tak otrzymaną mieszaninę estrów nienasyconych rekukuje się do alkoholu. W wyniku tego otrzymuje się środek zapachowy w postaci mieszaniny związków chemicznych o wzorze 1, 2, przedstawionych na rysunku. Korzystne jest stosowanie jako katalizatora reakcji selektywnego uwodornienia niklu Raney'a dezaktywowanego przez przemywanie rozcieńczonym kwasem octowym i prowadzenie tej reakcji w metanolu lub etanolu z dodatkiem 0,1% objętościowych kwasu octowego. Reakcję Wittiga-Hornera prowadzi się w 1,2-dimetoksyetanie, a redukcję estrów nienasyconych do alkoholi korzystnie jest prowadzić przy użyciu wodorków metali.

Nieoczekiwanie okazało się, że poddając surowiec wyjściowy w postaci 5-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenyl/-3-penten-2-onu opisanym reakcją otrzymuje się produkt o właściwościach zapachowych przydatnych do celów perfumeryjnych. Budowa związków wytworzonych sposobem według patentu nr 112 232 i związków, których mieszanina stanowi środek zapachowy według

zgłoszenia, nie pozwala na przewidywanie w sposób oczywisty wymienionych właściwości zapachowych.

Środek zapachowy wytworzony sposobem według wynalazku ma trwały, bardzo przyjemny zapach kwiatowy z nutą różaną i sandałową, niezależnie od tego czy surowce wyjściowe są racemiczne, czy optycznie czynne. Surowce do syntezy środka zapachowego wytwarza się z dobrymi wydajnościami z alfa-pineny lub 2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo-acetonitrylu. 5-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/-3-penten-2-on wytwarza się przez kondensację aldolową z 2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenyloacetaldehydem, otrzymywanym z alfa-pineny.

Sposób według wynalazku jest objaśniony w przykładach wytwarzania środka zapachowego z optycznie czynnego 5-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/-3-penten-2-onu.

Przykład. Do zawiesiny 10 g sproszkowanego stopu niklu i cynku w 100 ml wody destylowanej dodaje się powoli, porcjami, 16 g wodorotlenku sodowego. Po ustaniu burzliwej reakcji, mieszaninę ogrzewa się przez 20 minut prawie do wrzenia, następnie osad niklu przemywa przez dekanację wodą destylowaną do odczynu obojętnego, potem przemywa się kwasem octowym o stężeniu 0,1% i dwukrotnie metanolem. Tak otrzymany katalizator dodaje się do roztworu 57,7 g /0,30 mola/ R-/ - / + / - 5-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/-3-penten-2-onu w 750 ml metanolu z dodatkiem 0,75 ml kwasu octowego. Całość miesza się bardzo intensywnie w temperaturze 293 K w atmosferze wodoru pod normalnym ciśnieniem do chwili, aż mieszanina reakcyjna przestanie pochłaniać wodór, co trwa 6–8 godzin. Mieszaninę poreakcyjną sący się przez warstwę celitu (Celite 501) o grubości 5 cm, z przesączu odparowuje metanol i pozostałość destyluje pod obniżonym ciśnieniem, uzyskując 55,7 g czystego R-/ - / - 5-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/-2-pentanonu. Tak otrzymany keton dodaje się do roztworu soli sodowej dietylofosfonooctanu etylu, przygotowanego uprzednio przez wkroplenie 78,4 g (0,35 mola) dietylofosfonooctanu etylu do zawiesiny 8,25 g (0,344 mola) wodorku sodowego w 200 ml 1,2-dimetoksyetanu. Reagenty miesza się w temperaturze 293 K — 298 K do zaniku ketonu, kontrolując metodą chromatografii cienkowarstwowej, co trwa około 20 godzin, a następnie wlewa do 200 ml wody z lodem, ekstrahuje produkty czterokrotnie 100 ml eteru naftowego. Połączone ekstrakty przemywa się nasyconym kwaśnym węglanem sodu i suszy bezwodnym siarczanem magnezu. Po odparowaniu rozpuszczalnika oleisty produkt sący się przez 50 g żelu krzemionkowego, eluując eterem naftowym, a następnie destyluje pod obniżonym ciśnieniem, uzyskując 64 g mieszaniny estrów: E-/3-metylo-6-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/-2-heksenianu etylu i Z-/3-metylo-6-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/-2-heksenianu etylu. 64 g (0,242 mola) otrzymanej mieszaniny estrów rozpuszcza się w 240 ml eteru etylowego, a następnie wkrapla powoli 133 ml (0,133 mola) roztworu wodorku litowo-glinowego o stężeniu 1,0 M, w temperaturze 293 K. Po stwierdzeniu zaniku substratu, metodą chromatografii cienkowarstwowej, dodaje się powoli 200 ml nasyconego roztworu winianu sodowego, rozdziela fazy, a fazę wodną ekstrahuje dwukrotnie eterem etylowym. Połączone ekstrakty przemywa się nasyconym kwaśnym węglanem sodu i suszy bezwodnym siarczanem magnezu. Surowy produkt destyluje się pod obniżonym ciśnieniem, uzyskując 50 g bezbarwnego oleju, który jest mieszaniną R-/E-/3-metylo-6-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/-2-heksen-1-olu i R-/Z-/3-metylo-6-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/-2-heksen-1-olu, w stosunku 7:3 (według chromatografii gazowej, kolumna: 20% Carbowax 20 M na Chromosorb W, 1 m, 433 K) i posiada następujące stałe fizyczne i spektralne: temperatura wrzenia 383 K — 387 K/0,7 Pa; $n_D^{20} = 1,4883$; $\alpha_D^{20} = 6,65^\circ$; $\alpha_{578}^{20} = -7,03^\circ$; $\alpha_{546}^{20} = -7,73^\circ$; $\alpha_{436}^{20} = -10,75^\circ$; $\alpha_{406}^{20} = -11,53^\circ$; $\alpha_{366}^{20} = -11,40^\circ$; czysta ciecz, 1 dm/. ($^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , δTMS): 30,76 i 0,99 /2xs, 2x3H, $\text{Me}_2\text{C}/$, 1,59 /d, J = 2Hz, 0,7x, 3H, $\text{CH}_3\text{C} = \text{acykl.}$ / dla izomeru E, 1,66 /s, br, 3H, $\text{CH}_3\text{C} = \text{cykl.}$ / , 1,71 /d, J = 2Hz, 0,3x3H, $\text{CH}_3\text{C} = \text{acykl.}$ / dla izomeru Z, 1,2-1,5 /m. 4H/, 1,6-2,35 /m, 5H/, 3,00 /s, 1H, OH/4,02 /d, J = 7Hz. 2H. $\text{CH}_2\text{OH}/$, 5,17 /s, br, 1H = CH cykl. / 5,33 / t.br, J = 7Hz, = CHCH_2OH / .IR/ film, cm^{-1} : 3330vs, br/OH/, 3050w / = CH/, 2968vs, 2947vs, 2879vs, 1665w/C = C/, 1462m, 1443m, 1382m, 1359m, 1010s /C-O/, 800m/ = CH/. GC-MS /15eV, kolumna: 10% Carbowax 20 M na Chromosorb W, 2,7m, 373K-473K/m /o/ intensywność względna/ pik i /niezidentyfikowane zanieczyszczenie/ pik, 2 [Z-/3-metylo-6-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/-2-heksen-1-ol] : 134 (100), 109 (96,4), 121 (88,5), 94 (70,0g), 135 (67,1), 108 (57,6), 122 (50,3), 204 (M-H $_2$ O, 49,3), 79 (37,6), 95 (32,9), 107 (32,7), oraz pik 3 [E-/3-metylo-6-/2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo/-2-he-

ksen-1-ol]: 121 (100), 109 (88,9), 134 (87,0), 94 (76,2), 204 (M-H₂O, 65,4), 108 (44,7), 122 (41,8), 135 (40,8), 79 (39,3), 107 (36,1), 147 (31,5), 95 (30,0).

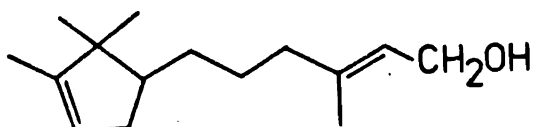
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania środka zapachowego, stanowiącego mieszaninę dwóch nowych związków, o wzorach 1 i 2 przez reakcję Wittiga-Hornera, **znamienny tym**, że 5-/2, 2, 3-trimetylo-3-cyklopentenyl-/ -3-penten-2-on poddaje się selektywnemu, katalitycznemu uwodornieniu sprzężonego wiązania podwójnego, a tak otrzymany keton poddaje się reakcji Wittiga-Hornera z dialkilo fosfanoctanem alkilu, po czym otrzymaną mieszaninę estrów nienasyconych redukuje się do alkoholu.

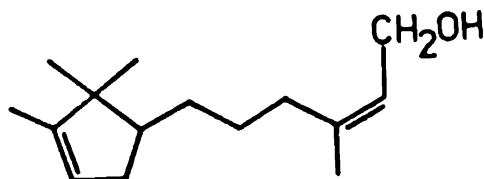
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w procesie selektywnego uwodornienia jako katalizator stosuje się nikiel Reney'a dezaktywowany przez przemycanie rozcieńczonym kwasem octowym, przy czym proces uwodornienia prowadzi się w metanolu lub etanolu z dodatkiem 0,1% objętościowych kwasu octowego.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję Wittiga-Hornera prowadzi się w 1,2-dimetoksyetanie.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że redukcję estrów nienasyconych do alkoholu prowadzi się przy użyciu wodorków metali.



wzór 1



wzór 2