



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

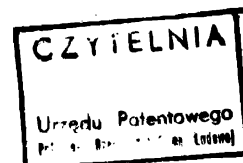
Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr -----

Int. Cl.³ C07C 49/203
A61K 7/46

Zgłoszono: 07.12.81 (P. 234113)

Pierwszeństwo -----

Zgłoszenie ogłoszono: 25.10.82



Opis patentowy opublikowano: 31.08.1984

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

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

Sposób wytwarzania /2E, 8E/-6,10-dimetylo-2,8-undekadien-4-onu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania /2E, 8E/-6,10-dimetylo-2,8-undekadien-4-onu, który jest nowym związkiem chemicznym o wzorze przedstawionym na rysunku i znajduje zastosowanie jako składnik zapachowy kompozycji perfumeryjnych.

Sposób według wynalazku polega na tym, że /4E/-1-cyjano-2,6-dimetylo-4-hepten poddaje się reakcji Grignarda z halogenkiem allilomagnezowym, po czym otrzymaną mieszaninę izomerycznych ketonów poddaje się izomeryzacji katalizatorami zasadowymi, korzystnie aminami trzeciorzędowymi w środowisku alkoholi pierwszorzędowych. W alternatywnym rozwiązaniu sposobu według wynalazku /4E/-1-cyjano-2,6-dimetylo-4-hepten poddaje się reakcji Grignarda z halogenkiem 1-propenylomagnezowym.

Związek chemiczny wytworzony sposobem według wynalazku ma trwały, przyjemny zapach owocowy z nutą poziomkową.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony w przykładach wytwarzania /2E, 8E/-6,10-dimetylo-2,8-undekadien-4-onu z /4E/-1-cyjano-2,6-dimetylo-4-heptenu i bromku allilomagnezowego oraz bromku 1-propenylomagnezowego.

Przykład I. Do roztworu bromku allilomagnezowego, wytworzonego z 4,2 g magnezu i 21,0 g bromku allilu, w 350 ml bezwodnego eteru etylowego wkrapla się powoli 10,5 g /4E/-1-cyjano-2,6-dimetylo-4-heptenu rozpuszczonego w 20 ml eteru etylowego. Mieszaninę reakcyjną wkrapla się do mieszaniny 300 g lodu i 150 ml kwasu octowego, po czym oddziela się warstwę eterową, a warstwę wodną ekstrahuje się eterem etylowym. Połączone roztwory eterowe przemywa się nasyconym roztworem wodorowęglanu sodowego, a następnie nasyconym roztworem chlorku sodowego, po czym suszy się siarczanem magnezowym. Po odpędzeniu eteru otrzymuje się mieszaninę ketonów β , γ — i α , β — nienasyconych, którą rozpuszcza się w 100 ml bezwodnego alkoholu metylowego i dodaje 1 ml bezwodnej trójetyloaminy. Całość pozostawia się na 24 godziny, po czym odpędza metanol i trójetyloaminę, a pozostałość destyluje pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymuje się 12,3 g czystego ketonu, co stanowi 91% wydajności w stosunku do związku wyjściowego. Otrzymany keton, /2E, 8E/-6,10-dimetylo-2,8-undekadien-4-on, charakteryzuje się następującymi stałymi fizycznymi i spektralnymi: temperatura wrzenia 345,5–346 K/0,7 hPa; $n_D^{20} = 1,4633$;

PMR[δ , ppm]: 1,15(d, $J=7$ Hz, 3H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$), 1,25(d, $J=7$ Hz, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$), 2,12(m, $J=7$ Hz, $J=1$, 5Hz, 3H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 5,5(m, 2H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 6,17(m, $J=16$ Hz, $J=1$, 5Hz, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 6,85(m, $J=16$ Hz, $J=7$ Hz, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$); IR[cm^{-1}]: 1690(s), 1670(s), 1630(s), 970(s).

Przykład II. Do roztworu bromku 1-propenylomagnezowego, wytworzonego z 2,4 g magnezu i 12,1 g 1-bromopropenu, w 100 ml bezwodnego tetrahydrofuranu, wkrapla się powoli, mieszając roztwór, 7,5 g /4E/-1-cyjano-2,6-dimetylo-4-heptenu i pozostawia całość na 24 godziny. Następnie mieszaninę reakcyjną wlewa się do mieszaniny 100 g lodu i 50 ml kwasu octowego. Produkt ekstrahuje się eterem etylowym, a ekstrakty etylowe przemywa się nasyconym wodorowęglanem sodowym, a następnie nasyconym roztworem chlorku sodowego, po czym suszy bezwodnym siarczanem magnezowym. Po oddestylowaniu eteru pozostałość destyluje się pod obniżonym ciśnieniem, otrzymując 8,1 g /2E, 8E/-6,10-dimetylo-2,8-undekadien-4-onu, co stanowi 83% wydajności, o stałych fizycznych i spektralnych identycznych jak podano w przykładzie pierwszym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania /2E, 8E/-6,10-dimetylo-2,8-undekadien-4-onu, o wzorze przedstawionym na rysunku, **znamienny tym**, że /4E/-1-cyjano-2,6-dimetylo-4-heptan poddaje się reakcji Grignarda z halogenkiem allilomagnezowym, a tak wytworzoną mieszaninę izomerycznych ketonów poddaje się izomeryzacji katalizatorami zasadowymi.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że izomeryzację prowadzi się przy użyciu amin trzeciorzędowych w środowisku alkoholi pierwszorzędowych.

3. Sposób wytwarzania /2E, 8E/-6,10-dimetylo-2,8-undekadien-4-onu, o wzorze przedstawionym na rysunku, **znamienny tym**, że /4E/-1-cyjano-2,6-dimetylo-4-heptan poddaje się reakcji Grignarda z halogenkiem 1-propenylomagnezowym.

