



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Int. Cl.³ C07C 33/02

Zgłoszono: 07.12.81 (P. 234112)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 25.10.82

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1984

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: Czesław Wawrzeńczyk

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

Sposób wytwarzania (2E,8E)-6,10-dimetylo-2,8-undekadien-4-olu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania (2E,8E)-6,10-dimetylo-2,8-undekadien-4-olu o wzorze przedstawionym na rysunku. Alkohol ten jest nowym związkiem chemicznym, który przeznaczony jest do stosowania w kompozycjach perfumeryjnych jako składnik zapachowy.

Sposób według wynalazku polega na reakcji Grignarda halogenku allilomagnezowego z (4E)-1-cyjano-2,6-dimetylo-4-heptenem, w wyniku której otrzymuje się mieszaninę izomerycznych ketonów. Mieszaninę izomeryzuje się wobec katalizatorów zasadowych, otrzymując keton α,β -nienasycony, który następnie redukuje się do alkoholu. Korzystne jest stosowanie w procesie izomeryzacji katalizatora w postaci aminy trzeciorzędowej w środowisku alkoholu pierwszorzędowego oraz prowadzenie redukcji ketonu do alkoholu za pomocą wodorku dwuizobutyloglinowego. W alternatywnym rozwiązaniu sposobu według wynalazku halogenek 1-propenylomagnezowy poddaje się reakcji Grignarda z (4E)-1-cyjano-2,6-dimetylo-4-heptenem, a tak otrzymany keton redukuje się do alkoholu, korzystnie za pomocą wodorku dwuizobutyloglinowego.

Alkohol wytworzony sposobem według wynalazku ma trwały, przyjemny zapach kwiatowy z wyraźną nutą maku.

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

Przykład I. Do roztworu bromku allilomagnezowego, wytworzonego z 4,2 g (0,17 gramatomu) magnezu i 21,0 g (0,17 mola) bromku allilu, w 350 ml bezwodnego eteru etylowego, dodaje się powoli 10,5 g (0,069 mola) (4E)-1-cyjano-2,6-dimetylo-4-heptenu. Po upływie godziny mieszaninę reakcyjną wlewa się do 300 g lodu i 150 ml kwasu solnego, oddziela się warstwę eterową, a wodną ekstrahuje się eterem. Roztwory eterowe przemywa się nasyconym roztworem wodorowęglanu sodowego i nasyconym roztworem chlorku sodowego, po czym suszy bezwodnym siarczanem magnezowym. Pozostałość po odpędzeniu eteru rozpuszcza się w 100 ml bezwodnego alkoholu metylowego i dodaje 1 ml bezwodnej trójetiloaminy oraz pozostawia na 24 godziny. Po oddestylowaniu alkoholu metylowego i trójetiloaminy, pozostałość destyluje się pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymany tak keton, w ilości 12,3 g (0,062 mola), rozpuszcza się w 200 ml heksanu i umieszcza w

kolbie wyposażonej w mieszadło, wkraplacz i chłodnicę zwrotną. Po oziębieniu mieszaniny do temperatury 223 K, dodaje się, przy ciągłym mieszaniu, 75 ml jednomolowego roztworu wodorku dwuizobutyloglinowego w heksanie. Po 2 godzinach podnosi się temperaturę mieszaniny do 273 K i dodaje nasycony roztwór winianu sodowego. Następnie oddziela się warstwę organiczną, a wodną ekstrahuje się eterem naftowym. Ekstrakty przemycia się nasyconym roztworem chlorku sodowego, po czym suszy bezwodnym siarczanem magnezowym. Surowy produkt destyluje się pod obniżonym ciśnieniem, otrzymując 9,1 g czystego (2E,8E)-6,10-dimetylo-2,8-undekadien-4-olu. Wydajność procesu w przeliczeniu na nityl wyjściowy wynosi 67%. Otrzymany alkohol ma następujące stałe fizyczne i spektralne: temperatura wrzenia 358–359 K/0,7 hPa; $n_D^{20} = 1,4588$, PMR[δ , ppm]: 1,11 (d, $J=7$ Hz, 3H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$), 1,25 (d, $J=7$ Hz, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$), 1,9 (d, $J=6$ Hz, 3H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 2,82 (s, 1H, $-\text{CH}(\text{OH})-$), 4,2 (m, 1H, $-\text{CH}(\text{OH})-$), 5,35–5,85 (m, 4H, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$); IR[cm^{-1}]: 3340(w), 970(s), 1440(s), 1370(m).

Przykład II. Do roztworu bromku 1-propenylomagnezowego, wytworzonego z 2,4 g (0,11 gramoatomu) magnezu i 12,1 g (0,1 mola) 1-bromopropenu, w 100 ml bezwodnego tetrahydrofuranu wkrapla się 7,5 g (0,05 mola) (4E)-1-cyjano-2,6-dimetylo-4-heptenu i całość pozostawia się na 24 godziny. Następnie mieszaninę reakcyjną wlewa się do 100 g lodu i 50 ml kwasu octowego. Produkt w postaci α,β -nienasyconego ketonu ekstrahuje się eterem etylowym, a ekstrakty przemycia nasyconym roztworem wodorowęglanu sodowego i nasyconym roztworem chlorku sodowego, po czym suszy bezwodnym siarczanem magnezowym. Po oddestylowaniu eteru pozostałość destyluje się pod obniżonym ciśnieniem. 8,1 g (0,043 mola) tak otrzymanego ketonu rozpuszcza się w 150 ml heksanu i przy użyciu 60 ml jednomolowego roztworu wodorku dwuizobutyloglinowego w heksanie prowadzi się redukcję ketonu do alkoholu w sposób, opisany w przykładzie I. Po końcowej destylacji otrzymuje się 7,3 g czystego (2E,8E)-6,10-dimetylo-2,8-undekadien-4-olu, co stanowi 73% wydajności w przeliczeniu na nityl wyjściowy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania (2E,8E)-6,10-dimetylo-2,8-undekadien-4-olu o wzorze przedstawionym na rysunku, **znamienny tym**, że halogenek alilomagnezowy poddaje się reakcji Grignarda z (4E)-1-cyjano-2,6-dimetylo-4-heptenem; a otrzymaną mieszaninę izomerycznych ketonów izomeryzuje się wobec katalizatorów zasadowych, po czym α,β -nienasycony keton redukuje się do alkoholu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator w procesie izomeryzacji stosuje się trzeciorzędowe aminy w środowisku alkoholi pierwszorzędowych.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że redukcję ketonu do alkoholu prowadzi się za pomocą wodorku dwuizobutyloglinowego.

4. Sposób wytwarzania (2E,8E)-6,10-dimetylo-2,8-undekadien-4-olu o wzorze przedstawionym na rysunku, **znamienny tym**, że halogenek 1-propenylomagnezowy poddaje się reakcji Grignarda z (4E)-1-cyjano-2,6-dimetylo-4-heptenem, a tak otrzymany keton redukuje się do alkoholu.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że redukcję ketonu do alkoholu prowadzi się za pomocą wodorku dwuizobutyloglinowego.

