

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **234189**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **423669**

(22) Data zgłoszenia: **01.12.2017**

(51) Int.Cl.

C07C 69/608 (2006.01)

C07C 67/46 (2006.01)

(54) **(2E)-2-[(2S,5R)-5-metylo-2-(propan-2-ylo)cykloheksylideno]butanian etylu
i sposób jego wytwarzania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
03.06.2019 BUP 12/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.01.2020 WUP 01/20

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

STANISŁAW LOCHYŃSKI, Wrocław, PL

AGATA KOZIOŁ, Wrocław, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Meissner

PL 234189 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest (2*E*)-2-[(2*S*,5*R*)-5-metylo-2-(propan-2-yl)cykloheksylideno]butanian etylu znajdujący zastosowanie do produkcji perfum, artykułów spożywczych, artykułów kosmetycznych.

Dotychczas nie jest znany z literatury związek będący przedmiotem wynalazku oraz sposób jego wytwarzania.

Istotą rozwiązania według wynalazku (2*E*)-2-[(2*S*,5*R*)-5-metylo-2-(propan-2-yl)cykloheksylideno]butanian etylu o wzorze 1.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest również (2*E*)-2-[(2*S*,5*R*)-5-metylo-2-(propan-2-yl)cykloheksylideno]butanianu etylu o wzorze 1 polegający na tym, że (2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-metylocykloheksanon, poddaje się reakcji redukcji z użyciem 2-(dietoksyfosforylo)butanianu etylu jako reagenta i tetrahydrofuranu jako środowiska reakcji, przy czym reakcja prowadzona jest w łaźni lodowej, a po zakończeniu procesu odparowuje się rozpuszczalniki, a produkt oczyszcza się przy wykorzystaniu chromatografii kolumnowej.

Korzystnie przebieg reakcji kontroluje się przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej.

Przedmiot wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładzie jego wykonania, na schemacie reakcji i wzorem 1.

Przykład 1

(2*E*)-2-[(2*S*,5*R*)-5-metylo-2-(propan-2-yl)cykloheksylideno]butanian etylu został otrzymany w wyniku reakcji Hornera-Wadswortha-Emmonsa (HWE) (-)-mentonu z 2-(dietoksyfosforylo)butanianu etylu wobec wodorkiem sodu. Do dwuszyjnej kolby okrągłodennej umieszczonej w łaźni lodowej, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną i zabezpieczonej przed dostępem wilgoci dodano 0,45 g (19 mmol) wodorku sodu oraz został wkroplony przy jednoczesnym mieszaniu 10 ml tetrahydrofuranu. Następnie dodano 1,5 g (2,0 mmol) 2-(dietoksyfosforylo)butanianu etylu w 10 ml tetrahydrofuranu i całość mieszano przez 15 minut. Po tym czasie wkroplono, przy jednoczesnym mieszaniu, roztwór 0,5 g ketonu, będącego (2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-metylocykloheksanone, w 20 ml tetrahydrofuranu. Po odczekaniu 30 minut od zakończenia wkraplania łaźnia lodowa została zdjęta. Reakcja przebiegała według schematu (Fig. 1).

Reakcja była kontrolowana za pomocą TLC i prowadzona do momentu całkowitego przereagowania substratu (72 h). Po zakończeniu reakcji do mieszaniny reakcyjnej dodano 45 ml wody destylowanej i całość ekstrahowano trzykrotnie 30 ml porcjami heksanu. Fazę organiczną wysuszono bezwodnym siarczanem magnezu i przesączono. Następnie odparowano nadmiar rozpuszczalnika. Otrzymano 0,12 g surowego produktu, który następnie oczyszczono przy użyciu kolumny chromatograficznej typu „Flash” jako eluent stosując heksan i octan etylu w stosunku 5:3. Uzyskano 0,10 g czystego produktu co stanowi 21% wydajności.

Wzór sumaryczny: C₁₆H₂₈O₂

Masa molowa: 252,21

$[\alpha]_D^{24} = -33.6^{\circ}$ ($c = 1.0$, CH₃OH), $n_D^{20} = 1.5080$

HRMS: (TOFMS ES+) obliczone dla [C₁₆H₂₆O₂] 253.2168, znaleziono 253.1568.

¹H NMR: (601 MHz, CDCl₃, δ, ppm) 0.80 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H przy C-4), 1.07 (d, $J = 4.3$ Hz, 6H przy C-8, C-9), 1.11 (d, $J = 4.3$ Hz, 3H przy C-10), 1.20 (dd, $J = 14.2$ Hz i $J = 7.0$ Hz, 3H przy C-15), 1.32 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H przy C-14), 1.44–1.47 (m, 1H przy C-3), 1.61–1.65 (m, 1H przy C-6), 1.66–1.71 (m, 1H przy C-4), 1.82–1.89 (m, 1H przy C-2), 2.14–2.07 (m, 1H przy C-6), 2.61 (dd, $J = 14.1$ Hz i $J = 3.3$ Hz, 1H przy C-7), 2.72 (dq, $J = 16.3$ Hz, $J = 5.4$ Hz, 2H przy C-16), 4.46–4.35 (m, 2H przy C-13)

¹³C NMR: (151 MHz, CDCl₃, δ, ppm) 15.29 (C-14), 15.72 (C-15), 20.54 (C-9), 22.21 (C-10), 22.75 (C-16), 28.39 (C-3), 28.89 (C-7), 31.24 (C-5), 32.47 (C-4), 35.93 (C-6), 46.63 (C-2), 60.38 (C-13), 135.45 (C-11), 144.62 (C-6), 168.82 (C-12).

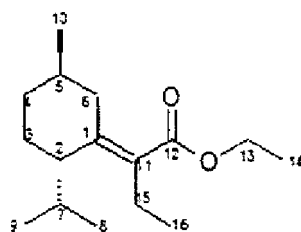
Zastrzeżenia patentowe

1. (2*E*)-2-[(2*S*,5*R*)-5-metylo-2-(propan-2-yl)cykloheksylideno]butanian etylu o wzorze 1.
2. Sposób wytwarzania (2*E*)-2-[(2*S*,5*R*)-5-metylo-2-(propan-2-yl)cykloheksylideno]butanianu etylu o wzorze 1, **znamienny tym**, że (2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-metylocykloheksanon, poddaje

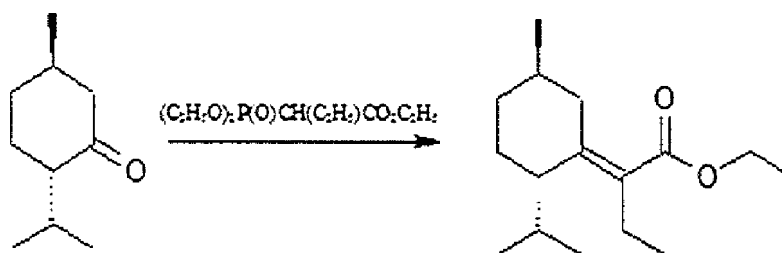
się reakcji redukcji z użyciem 2-(dietoksyfosforylo)butanianu etylu jako reagenta i tetrahydrofuranu jako środowiska reakcji, przy czym reakcja prowadzona jest w łaźni lodowej, a po zakończeniu procesu odparowuje się rozpuszczalniki, a produkt oczyszcza się przy wykorzystaniu chromatografii kolumnowej.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że przebieg reakcji kontroluje się przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej.

Rysunki



Wzór 1



SCHEMAT REAKCJI

