



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

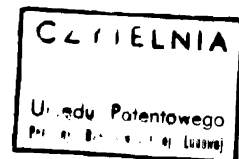
Int. Cl.³ C07C 31/02

Zgłoszono: 15.07.81 (P. 232204)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 10.05.82

Opis patentowy opublikowano: 15.05.1984



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

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

Sposób wytwarzania nowego 4-(2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo)-1-butanolu

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania 4-(2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo)-1-butanolu, o wzorze przedstawionym na rysunku, będącego nowym związkiem chemicznym, znajdującym zastosowanie jako składnik kompozycji perfumeryjnych.

Istota wynalazku polega na tym, że 2,3-epoksypinan poddaje się izomeryzacji wobec halogenku cynkowego jako katalizatora, po czym otrzymaną mieszaninę reakcyjną poddaje się reakcji Wittiga-Hornera z dialkylfosfonooctanem alkilu, a następnie po wyodrębnieniu selektywnemu uwodornieniu katalicznym. Tak wytworzony ester redukuje się znany sposób do alkoholu. Korzystne jest stosowanie katalizatora izomeryzacji w postaci bromku cynkowego i prowadzenie procesu izomeryzacji w toluenie. Reakcja Wittiga-Hornera jest prowadzona w mieszaninie eteru etylowego i toluenu lub w mieszaninie dimetyloformamidu i toluenu. Proces katalitycznego uwodornienia prowadzi się wobec niklu Raney'a dezaktywowanego przez przemywanie kwasem octowym.

Związek chemiczny wytworzony sposobem według wynalazku, zarówno w postaci racemicznej, jak i optycznie czynnej, ma trwały, przyjemny zapach sandałowo-cedrowy z nutą kwiatowo-balsamiczną. Surowiec do wytwarzania związku jest łatwo dostępny, gdyż otrzymuje się go z dużą wydajnością w alfa-pinenu.

Sposób według wynalazku jest objaśniony w przykładach wytwarzania 4-(2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenylo)-1-butanolu, z zastosowaniem surowca wyjściowego w postaci (1R, 2R)-2,3-epoksypinanu.

Przykład I. Roztwór 76,1 g (0,50 mola) (1R, 2R)-2,3-epoksypinanu ($\alpha_D^{20} = +84^\circ$, $n_D^{20} = 1,4698$) w 350 ml toluenu ogrzewa się do wrzenia w aparaturze do destylacji azeotropowej, oddestylowując ślady wody. Następnie przerywa się ogrzewanie i po ustaniu wrzenia dodaje stopiony bezwodny bromek cynkowy w ilości 0,55 g (0,0025 mola). W wyniku tego przebiega reakcja egzotermiczna, trwająca około 3 minut, której towarzyszy wrzenie mieszaniny. Po ustaniu wrzenia dodaje się kolejną porcję bromku cynkowego. Dodawanie bromku cynkowego przerywa się, gdy kolejna jego porcja nie powoduje żadnych zmian mieszaniny reakcyjnej. Następnie

mieszaninę chłodzi się do temperatury 293 K, po czym dodaje ją, w ciągu około 2 minut, do intensywnie mieszanego roztworu soli sodowej dietylofosfonooctanu etylu, który sporządza się przez wkroplenie 117,7 g (0,525 mola) dietylofosfonooctanu etylu do zawiesiny 12,6 g (0,525 mola) wodorku sodowego w 350 ml eteru etylowego w temperaturze 293 K. Po upływie 5 minut dodaje się 200 ml wody, rozdziela fazy, po czym fazę wodną ekstrahuje dwukrotnie 100 ml eteru etylowego lub naftowego. Połączone ekstrakty przemywa się nasyconym kwaśnym węglanem sodu i suszy bezwodnym siarczanem magnezu. Po odparowaniu rozpuszczalnika pozostałość sączy się przez żel krzemionkowy, eluując eterem naftowym. 110 g otrzymanego tak produktu poddaje się destylacji frakcyjnej na kolumnie Vigreux. 90 g tak wydzielonego nienasyconego estru rozpuszcza się w 100 ml etanolu i dodaje nikiel Raney'a. Nikiel Raney'a wytwarza się przez dodawanie porcjami do zawiesiny 10 g sproszkowanego stopu niklu i cynku w 100 ml wody, 16 g wodorotlenku sodu, a po ustaniu burzliwej reakcji ogrzewa się mieszaninę przez 20 minut, przemywa nikiel przez dekantację wodą destylowaną do odczynu obojętnego, a następnie kwasem octowym o stężeniu 0,1% i dwukrotnie etanolem. Mieszaninę estru niklu Raney'a w etanolu miesza się intensywnie w atmosferze wodoru, pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze 293 K, do momentu aż mieszanina przestaje pochłaniać wodór. Proces ten trwa około 60 godzin. Następnie mieszaninę sączy się przez warstwę celitu o grubości 5 cm, z przesączu odparowuje etanol, a otrzymany produkt destyluje się pod obniżonym ciśnieniem. 89 g wytworzonego tak (R)-4-(2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenyl)maślanu etylu rozpuszcza się w 400 ml eteru etylowego i do roztworu wkrapla się, chłodząc do temperatury 293 K, roztwór wodorku na 1 mol estru. Po upływie 15 minut wkrapla się nasycony roztwór winianu sodowego w ilości 400 ml, po czym produkt ekstrahuje eterem, a ekstrakty suszy bezwodnym siarczanem magnezu. Po odparowaniu rozpuszczalnika surowy produkt destyluje się pod obniżonym ciśnieniem uzyskując 67,6 g czystego według chromatografii gazowej (R)-4-(2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenyl)-1-butanolu, o następujących stałych fizycznych i spektralnych: temperatura wrzenia 363-365,5 K/0,7 hPa; $n_D^{20} = 1,4745$; $\alpha_D^{20} = -9,6^\circ$; $\alpha_{578}^{20} = -10,0^\circ$; $\alpha_{436}^{20} = -16,3^\circ$; $\alpha_{406}^{20} = -18,1^\circ$; $\alpha_{546}^{20} = -11,1^\circ$; $\alpha_{366}^{20} = -20,2^\circ$; $^1\text{H-NMR}(\text{CCL}_4\delta_{\text{TMS}})$: 0,75 i 0,97(2s, 2x3H, Me₂C), 1,07-2,02(m, 8H), 1,59(m, 3H, CH₃C=), 2,02-2,52(m, 1H, CHcykl.), 3,52(t, J=6Hz, 2H, CH₂OH), 4,2(s, 1H, OH), 5,16(m, 1H, =CH-). IR(film, cm⁻¹): 3335vs, br(OH), 3046m(=CH), 2965vs, 2943vs, 2875s, 1460s, 1383m, 1360s, 1055s(C-O), 1034s, 1017s, 800m(=CH). MS(15eV): m/e (względna intensywność) 167(100), 149(31,1), 182(M⁺, 17,4), 93(16,4), 109(16,3), 107(16,3), 123(15,9), 95(14,4), 121(12,3), 168(11,3).

Przykład II. Sposób postępowania jest analogiczny, jak opisano w przykładzie I, z tą różnicą, że roztwór soli sodowej dietylofosfonooctanu etylu, stosowany w reakcji Wittiga-Hornera, przygotowuje się wkraplając dietylofosfonooctan etylu do zawiesiny wodorku sodowego w dimetyloformamidzie. Prowadząc tak proces, otrzymuje się 64,6 g czystego (R)-4-(2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenyl)-1-butanolu.

Przykład III. Sposób postępowania jest analogiczny, jak opisano w przykładzie I, z tą różnicą, że proces izomeryzacji prowadzi się w benzenie, a nie w toluenie. Produkt końcowy jest identyczny, z produktem, otrzymanym w przykładzie I.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowego 4-(2,2,3-trimetylo-3-cyklopentenyl)-1-butanolu, o wzorze przedstawionym na rysunku, **znamienny tym**, że 2,3-epoksypinian poddaje się izomeryzacji wobec halogenku cynkowego jako katalizatora, a otrzymaną mieszaninę reakcyjną poddaje się reakcji Wittiga-Hornera z dialkylfosfonooctanem alkilu, po czym wyodrębnia się korzystnie przez destylację, wytworzony ester nienasycony, a następnie poddaje się go selektywnemu uwodornieniu katalitycznemu, zaś otrzymany tak ester redukuje się w znany sposób do alkoholu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator izomeryzacji stosuje się bromek cynkowy.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces izomeryzacji prowadzi się w toluenie.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję Wittiga-Hornera prowadzi się w mieszaninie eteru etylowego i toluenu.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję Wittiga-Hornera prowadzi się w mieszaninie dimetyloformamidu i toluenu.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces katalitycznego uwodornienia prowadzi się w alkoholu wobec niklu Raney'a dezaktywowanego przez przemywanie kwasem octowym.

