

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

112075

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 09.08.78 (P. 219117)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.07.79

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1981

Int. Cl.² C07C 69/74
//A61K 7/46

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Czesław Wawrzeńczyk, Krzysztof Derdziński, Andrzej Zabża,
Józef Góra, Władysław Brud, Wiesław Szelejewski

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

Sposób wytwarzania nowej pochodnej trójmetylocyklopentenu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowej pochodnej trójmetylocyklopentenu, o wzorze przedstawionym na rysunku, znajdującej zastosowanie jako składnik kompozycji perfumeryjnych.

Istota wynalazku polega na tym, że surowiec w postaci 2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-yloacetonitrylu poddaje się reakcji Grignarda z halogenkiem allilomagnezowym, a następnie izomeryzacji wobec katalizatorów zasadowych, korzystnie trzeciorzędowych amin alifatycznych w środowisku alkoholi pierwszorzędowych, albo reakcji Grignarda z halogenkiem 1-propenylomagnezowym. Ketony otrzymane w wyniku powyższych reakcji redukuje się do alkoholu allilowego. Następnie alkohol allilowy poddaje się reakcji Claisena z ortoocetanem alkilowym, otrzymując ester alkilowy.

Pochodna trójmetylocyklopentenu, wytworzona sposobem według wynalazku, zarówno w postaci racemicznej, jak i optycznie czynnej, ma trwały zapach owocowo-kwiatowy. Zaletą sposobu jest stosowanie łatwo dostępnego surowca, wytwarzanego z dużą wydajnością z kamfory.

Sposób według wynalazku jest objaśniony w przykładach wytwarzania nowej pochodnej trójmetylocyklopentenu, estru etylowego kwasu (E)-2-metylo-5-(2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-ylo) (penteno-3-karboksylowego-1), o wzorze przedstawionym na rysunku.

Przykład I. Do roztworu bromku allilomagnezowego, otrzymanego z 24,3 g (1 mol) magnezu i 121 g (1 mol) bromku allilu w 1000 ml eteru etylowego, dodaje się powoli, w temperaturze 20°C 59,7 g (0,40 mola) 2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-yloacetonitrylu w 100 ml eteru i pozostawia na okres 24 godzin. Następnie mieszaninę wlewa się do 400 g lodu z 80 ml kwasu octowego, ekstrahuje produkt eterem, przemywa ekstrakty nasyconym wodorowęglanem sodowym i suszy bezwodnym siarczanem sodowym. Otrzymuje się 61,5 g mieszaniny izomerów do której dodaje się 4,5 ml trójetyloaminy bezwodnej i 600 ml bezwodnego metanolu, po czym pozostawia się w temperaturze 20°C na 24 godziny. Po oddestylowaniu metanolu, surowy produkt destyluje się pod obniżonym ciśnieniem, 55,4 g (0,288 mola) tak wytworzonego związku rozpuszcza się w 360 ml metanolu i w temperaturze 0°C dodaje się roztwór 5,45 g (0,144 mola) borowodoru sodowego w 30 ml metanolu. Całość miesza się przez 4 godziny, w temperaturze 20°C rozcieńcza wodą i ekstrahuje

produkt eterem naftowym. Surowy produkt destyluje się pod obniżonym ciśnieniem, a następnie poddaje frakcyjnej destylacji próżniowej. 38,9 g (0,20 mola) tak otrzymanego związku, miesza się z 250 ml (1,40 mola) ortoocetanu etylu i 1 kg kwasu propionowego i ogrzewa się w temperaturze 138°C przez godzinę, oddestylowując alkohol etylowy tworzący się w reakcji. Następnie oddestylowuje się, pod zmniejszonym ciśnieniem nieprzereagowany ortoocetan etylu, a surowy produkt destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem, uzyskując 42,3 g estru etylowego kwasu (E)-2-metylo-5-(2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-yl)penteno-3-karboksylowego-1.

Przykład II. Do roztworu bromku 1-propenylomagnezowego, otrzymanego z 29,2 g (1,20 mola) magnezu i 145 g (1,20 mola) 1-bromopropenu-1 w 1200 ml czterohydrofuranu, dodaje się powoli, w temperaturze 20°C, 71,6 g (0,48 mola) 2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-ylacetonitrylu w 240 ml eteru i pozostawia w temperaturze 20°C na 24 godziny. Następnie mieszaninę wlewa się do 480 g lodu z 96° ekstrahuje produkt eterem, przemywa ekstrakty nasyconym wodorowęglanem sodowym i suszy bezwodnym siarczanem sodowym. Surowy produkt destyluje się przez krótką kolumnę, a 55,4 g (0,288 mola) otrzymanego związku rozpuszcza się w 360 ml metanolu. Do tego roztworu dodaje się, w temperaturze 20°C roztwór 5,45 g (0,144 mola) borowodoru sodowego w 30 ml metanolu. Całość miesza się przez 4 godziny, w temperaturze 20°C, rozcieńcza wodą i ekstrahuje produkt eterem naftowym. Surowy produkt destyluje się pod obniżonym ciśnieniem, a następnie poddaje frakcyjnej destylacji próżniowej, 38,9 g (0,20 mola) tak wytworzonego produktu miesza się z 250 ml (1,40 mola) ortoocetanu etylu i 1 g kwasu propionowego. Całość ogrzewa się w temperaturze 138°C przez godzinę, oddestylowując alkohol etylowy tworzący się w reakcji. Następnie oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem nieprzereagowany ortoocetan etylu, a surowy produkt destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem, uzyskując 42,3 g estru etylowego kwasu (E)-2-metylo-5-(2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-yl)penteno-3-karboksylowego-1. W wyniku próżniowej destylacji frakcyjnej otrzymuje się 32,3 g czystego estru.

Właściwości pochodnej trójmetylocyklopentenu, wytworzonej w opisanych przykładach wykonania wynalazku, przedstawia poniższa tabela.

Temperatura wrzenia °C/kPa	n _D ²⁰	IR cm ⁻¹	PMR (δ, HMDS, CCl ₄)	Uwagi
123–126/ 3,99910 ⁻¹	1,4679	3040w 1740s(C=D),	1,03 2s, 6H, (CH ₃) ₂ C 1,25 1,50 t, J=7Hz, 3H, COOCH ₂ CH ₃	izomer E (α) _D ²⁰ + 3,93° (CH ₂ OH,
	1670w(C=C), 1460s, 1370 s, 1360s, 1180s, 1150s,		1,85 szer.s, 3H, CH ₂ C=, cykl.	c18,3)
	1035s, 970s 800s(=CH)	4,30	CqJ=7Hz, 2H, OCH ₂ CH ₃ , diastereo-	mieszanina diastereo-
		5,40	s, 1H, =CH, cykl.	izomerów
		5,61	m, 2H, CH=CH, (E)	1R, 2R i 1R, 2S

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowej pochodnej trójmetylocyklopentenu, o wzorze przedstawionym na rysunku, z n a m i e n n y t y m, że 2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-ylacetonitryl poddaje się reakcji Grignarda z halogenkiem allilomagnezowym, a otrzymaną mieszaninę izomerów poddaje się izomeryzacji wobec katalizatorów zasadowych, po czym redukuje się tak wytworzony keton do alkoholu allilowego, a następnie alkohol poddaje się reakcji Claisena z ortoocetanem alkilowym.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że proces izomeryzacji prowadzi się w środowisku alkoholu pierwszorzędowego, stosując jako katalizator trzeciorzędową aminę alifatyczną.

3. Sposób wytwarzania nowej pochodnej trójmetylocyklopentenu, o wzorze przedstawionym na rysunku, z n a m i e n n y t y m, że 2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-ylacetonitryl poddaje się reakcji Grignarda z halogenkiem 1-propenylomagnezowym, a tak wytworzony keton redukuje się do alkoholu allilowego po czym alkohol poddaje się reakcji Claisena z ortoocetanem alkilowym.

