



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

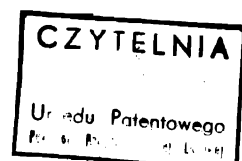
Zgłoszono 09.08.78 (P. 219122)

Int. Cl.² C07C 43/30
//A61K 7/46

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono 02.09.78

Opis patentowy opublikowano 127.02.1982



Twórcy wynalazku: Czesław Wawrzeńczyk, Krzysztof Derdziński, Andrzej Zabza
Józef Góra, Władysław Brud, Wiesław Szczęjewski

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

**Sposób wytwarzania nowej pochodnej
trójmetylocyklopentenu**

1

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 1-(2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-yl)propanon-2 poddaje się reakcji Wittiga-Hornera z karboalkoksymetylofosfonianem dwuciekliwym. W wyniku tej reakcji otrzymuje się ester alkilowy, który poddaje się selektywnej redukcji grupy estrowej, korzystnie przy użyciu kompleksowych wodoroków metali, po czym utlenia w znany sposób do aldehydu, a następnie na aldehyd działa się ortoestrem metylowym.

Związek chemiczny, wytworzony sposobem według wynalazku, zarówno w postaci racemicznej, jak i optycznie czynnej, ma łagodny zapach tłuszczowy. Zaletą sposobu jest stosowanie łatwo dostępnego surowca, który wytwarza się z dużą wydajnością z kamfory albo alfa-pinenu.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony w przykładzie wytwarzania nowej pochodnej trójmetylocyklopentenu, (E)-1,1-dwumetoksy-3-metylo-4-(2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-yl)butenu-2, o wzorze przedstawionym na rysunku.

Przykład. 140 g (0,625 mola) karboetoksymetylofosfonianu dwuciekliwego wkrapla się do zawiesiny 15 g (0,625 mola) wodoru sodowego w 400 ml eteru absolutnego, w temperaturze 20°C, otrzymując sodową pochodną karboetoksymetylofosfonianu dwuciekliwego.

2

Roztwór sodowej pochodnej fosfonianu wkrapla się do wrzącego roztworu 83,1 g (0,50 mola) 1-(2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-yl)propanonu-2 w 600 ml eteru, w ciągu 4 godzin, a następnie ogrzewa mieszaninę reakcyjną do wrzenia, przez kolejne 4 godziny. Po dodaniu 200 ml wody, produkt ekstrahuje się eterem naftowym, a ekstrakty przemywa wodą i suszy siarczanem sodowym. Surowy produkt sączy się przez krótką kolumnę z silikażem (ciężki eter naftowy) i destyluje, uzyskując 94,5 g estru ciekłego. Roztwór tego estru w 100 ml eteru dodaje się do zawiesiny 8,0 g (0,21 mola) wodoru litowo-glinowego w 300 ml eteru, w temperaturze 20°C. Po upływie godziny mieszaninę rozkłada się roztworem kwasnego winianu sodowego, ekstrahuje eterem, przemywa ekstrakty nasyconym wodorowęglanem sodowym i wodą. Otrzymany surowy alkohol destyluje się przez krótką kolumnę otrzymując 75 g produktu. 4^h, 5 g (0,25 mola) otrzymanego związku, 485 g dwutlenku manganu i 2,5 l eteru naftowego miesza się w temperaturze 20°C przez 6 godzin, a następnie odsącza dwutlenek manganu i przemywa starannie eterem naftowym. Po usunięciu eteru naftowego otrzymuje się surowy produkt, który destyluje się pod obniżonym ciśnieniem uzyskując 32,3 g aldehydu. 15,4 g (0,08 mola) otrzymanego tak związku ogrzewa się do wrzenia z 13,4 g (0,068 mola) ortokrzemianu metylu, 0,4 g azotanu amonowego i 50 ml absolutnego metanolu. Następnie całość pozostawia się w temperaturze 20°C na okres 10 godzin, po czym dodaje się 1 g piperydyny.

odparowuje metanol, a pozostałość rozpuszcza w eterze naftowym. Osad odsącza się, usuwa rozpuszczalnik i destyluje, otrzymując 12,4 g bezbarwnego (E)-1,1-dwumetoksy-3-metylo-4-(2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-ylo)butenu-2.

Własności pochodnej trójmetylocyklopentenu, wytworzonej w opisanym przykładzie wykonania wynalazku, przedstawia poniższa tabela.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowej pochodnej trójmetylocyklopentenu, o wzorze przedstawionym na rysunku,

znamienny tym, że 1-(2,2,3-trójmetylocyklopenten-3-ylo)propanon-2 poddaje się reakcji Wittiga-Hornera z karboalkoksymetylofosfonianem dwualkilowym, a tak otrzymany ester alkilowy poddaje się selektywnej redukcji grupy estrowej, po czym utlenia się w znany sposób do aldehydu, a następnie na aldehyd działa się ortoestrem metylowym.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w procesie redukcji grupy estrowej stosuje się kompleksowe wodoroki metali.

Temperatura łazi C/kPa	n_D^{20}	IR (cm ⁻¹)	PMR (δ , HMDS, CCl ₄)	Uwagi
135—138/ 0,933 · 10 ⁻¹	1,4793	3043 w 2957 vs	1,09 } 2,30 } 2, 6H, (CH ₃) ₂ C	E/Z = 90 : 10 (gk.)
		1464 m	1,91 szer. s, 3H, CH ₂ C =, cykl.	
		1445 m	2,00 } szer. s, 3H, CH ₂ C =	1 E 1 Z
		1384 m	2,06 }	
		1362 m	2,13—2,75 mult., 5H	
		1132 vs (C—O)	3,51 s, 6H, OCH ₃	
		1082 s	5,25 d, J = 6 Hz, 1H CH(OCH ₃) ₂	
		1057 vs	5,51 m, 2H, =CH, cykl. + acykl.	
		963 s		
		910 s		
		800 m (=CH)		

