



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

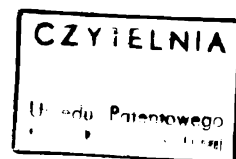
Int. Cl.³ C07D 307/06
//C11B 9/00

Zgłoszono: 82 10 06 (P. 238553)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 83 08 15

Opis patentowy opublikowano: 1985 08 15



Twórca wynalazku: Józef Kula

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Łódzka,
Łódź (Polska)

Sposób otrzymywania nowego 2,2,5-trójmetylo-3-(3'-metylo-2'-buteno)-tetrahydrofuranu

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowego związku 2,2,5-trójmetylo-3-(3'-metylo-2'-buteno)-tetrahydrofuranu, obdarzonego przyjemnym zapachem kwiatowym.

Sposób otrzymywania nowego związku 2,2,5-trójmetylo-3-(3'-metylo-2'-buteno)-tetrahydrofuranu według wynalazku polega na tym, że ketoaldehydy, otrzymane z α -pinenu lub limonenu (dwupentenu) drogą znanej ozonolizy poddaje się reakcji Grignarda z jodkiem metylomagnezowym, w ilości co najmniej dwóch moli jodku metylomagnezowego na 1 mol ketoaldehydu, prowadzącej do otrzymania odpowiednich dioli, które z kolei, poddaje się jednoetapowej reakcji dehydratacji i jednocześnie wewnątrzcząsteczkowej eteryfikacji w obecności kwasów protonowych mineralnych, jak kwas siarkowy, fosforowy, solny lub kwasów organicznych, jak szczawiowy czy cytrynowy, w temperaturze 20–160°C. Tak otrzymany nowy związek 2,2,5-trójmetylo-3-(3'-metylo-2'-buteno)-tetrahydrofuran jest mieszaniną cis i trans izomerów, zawiera niewielkie ilości izomerów z wiązaniem podwójnym w pozycji terminalnej, przy czym mieszanina ta jest stabilna w środowisku obojętnym, alkalicznym i kwaśnym. Charakteryzuje się ona przyjemnym, świeżym kwiatowo-drzewnym zapachem i ma zastosowanie jako składnik kompozycji zapachowych typu kwiatowego i fantazyjnego, przeznaczonych do celów kosmetycznych i chemii gospodarczej, a nadto jako komponent olejków syntetycznych.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w poniższych przykładach, nie ograniczających jego zakresu.

Przykład I. 15 g α -pinenu, rozpuszczonego w 200 ml metanolu, poddano ozonowaniu w temperaturze -20°C do chwili zakończenia przyłączania ozonu. Następnie przez mieszaninę przepuszczono w ciągu kilku sekund azot, dodano 0,15 g 5% palladu osadzonego na węglu aktywnym i przepuszczono w czasie 2 godzin wodór, utrzymując w czasie redukcji temperaturę 10–40°C. Po odsączeniu katalizatora i oddestylowaniu rozpuszczalnika otrzymano 12 g (65%) aldehydu pinonowego w temperaturze wrzenia 84–88°C/0,13 kPa, $n_D^{20} = 1,4622$ i $\alpha_D^{20} = +52^\circ$. Reakcję powtórzono otrzymując następne 12 g aldehydu pinonowego.

16,8 g (0,1 mola) otrzymanego wyżej aldehydu pinonowego wprowadzono do odczynnika Grignarda sporządzonego w następujący sposób. Do kolby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszałło,

chłodnicę zwrotną i wkraplacz, wprowadzono 6 g (0,25 mola) magnezu w 200 ml bezwodnego eteru, po czym wkropiono 37 g (0,26 mola) jodku metylu w 50 ml eteru, a następnie mieszano reagenty w ciągu 2 godzin. Po wkropleniu aldehydu pinonowego mieszaninę reakcyjną mieszano w ciągu 8 godzin w temperaturze wrzenia, a następnie wylano do 100 ml nasyconego roztworu chlorku amonu, oddzielono warstwę eterową, przemyto i wysuszono nad bezwodnym siarczanem sodu.

Po oddestylowaniu eteru otrzymano 17 g surowego 2,2-dwumetylo-3-(1'-metylo-1'-hydroksyetylo)-cyklobutylo- β -propanolu, do którego dodano 100 g 20% kwasu siarkowego i mieszając ogrzewano w temperaturze 80–90°C w czasie 2 godzin. Produkt surowy wyodrębniono przez destylację z parą wodną w ilości 15 g oraz oczyszczono przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, stosując 20 cm kolumnę Vigreux. Otrzymano 2,2,5-trójmetylo-3-(3'-metylo-2'-buteno)-tetrahydrofuran o temperaturze wrzenia 68–70°C/0,67 kPa, $n_D^{20} = 1,4508$ i $\alpha_D^{20} = +2^\circ$, którego wydajność wynosiła 12 g, co stanowi 65% w stosunku do aldehydu pinonowego.

IR/film, cm^{-1} : 1660, 1245, 1165, 1100, 1060, 975, 800, 820.

Przykład II. 100 g (0,74 mola) limonenu zmieszano z 300 ml kwasu octowego, po czym z szybkością 60 l/godzinę, w temperaturze 50–10°C, przepuszczono w czasie 7 godzin przez mieszaninę tlen zawierający 5% ozonu. Następnie ciągle mieszając, wkropiono mieszaninę do zawiesiny 52 g (0,8 mola) pyłu cynkowego w 500 ml wody w temperaturze 30–35°C oraz kontynuowano mieszanie przez dalsze 2 godziny. Mieszaninę przesączono i ekstrahowano produkt pięciokrotnie benzenem. Po przemyciu do odczynu obojętnego i oddestylowaniu rozpuszczalnika wyodrębniono przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem 3-izopropylene-6-ketoheptanal w ilości 72 g (58%), o temperaturze wrzenia 80–83°C/0,1 kPa, $n_D^{20} = 1,4622$ i $\alpha_D^{20} = +15^\circ$.

16,8 g (0,1 mola) 3-izopropylene-6-ketoheptanalu rozpuszczonego w 50 ml eteru wkropiono do odczynnika Grignarda, sporządzonego jak w przykładzie I. Po wkropleniu kontynuowano mieszanie w ciągu 8 godzin w temperaturze wrzenia. Mieszaninę reakcyjną wylano do 100 ml nasyconego roztworu chlorku amonowego, oddzielono warstwę eterową, przemyto i wysuszono nad bezwodnym siarczanem sodu.

Po oddestylowaniu rozpuszczalnika otrzymano 17 g surowego 4-izopropenylo-7-metylo-2,7-oktandiolu, do którego dodano 60 g 55% kwasu siarkowego i mieszając ogrzewano w temperaturze około 60°C w ciągu 2,5 godziny. Mieszaninę poreakcyjną schłodzono, dodano 100 ml wody i wyodrębniono surowy produkt przez destylację z parą wodną w ilości 14 g, który następnie oczyszczono przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem stosując 20 cm kolumnę Vigreux. Otrzymano 2,2,5-trójmetylo-3-(3'-metylo-2'-buteno)-tetrahydrofuran o temperaturze wrzenia 65–66°C/0,53 kPa, $n_D^{20} = 1,4500$ i $\alpha_D^{20} = -3^\circ$, którego wydajność wynosiła 11 g, co stanowiło 59% w stosunku do ketoaldehydu.

IR — było identyczne, jak w przykładzie I.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania nowego 2,2,5-trójmetylo-3-(3'-metylo-2'-buteno)-tetrahydrofuranu, **znamienny tym**, że ketoaldehydy, otrzymane drogą ozonolizy α -pinenu i limonenu, poddaje się reakcji Grignarda z jodkiem metylomagnezowym w ilości co najmniej dwóch moli na jeden mol ketoaldehydu, a następnie otrzymane odpowiednie diole poddaje się jednoetapowej reakcji dehydratacji i wewnątrzcząsteczkowej eteryfikacji w obecności kwasów protonowych, korzystnie kwasu siarkowego, fosforowego i solnego lub kwasu organicznego, jak kwas szczawiowy lub cytrynowy, w temperaturze 20–160°C.