

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

115 886

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.³.

C07C 47/225

C11B 9/00

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20.10.79 (P. 219090)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 25.08.80

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1982

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

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

Sposób wytwarzania

/E/-3-metylo-6-/2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-ylo/-heksen-4-alu-1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania /E/-3-metylo-6-/2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-ylo/-heksen-4-alu-1, który jest nowym związkiem chemicznym, o wzorze przedstawionym na rysunku. Związek ten jest stosowany jako składnik kompozycji perfumeryjnych.

Sposób według wynalazku polega na reakcji Grignarda 2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-yloacetonitrylu z halogenkiem allilomagnezowym albo z halogenkiem 1-propenylomagnezowym. W wyniku pierwszej reakcji tworzy się mieszanina ketonów α,β -nienasyconego i β,γ -nienasyconego, a w wyniku drugiej reakcji powstaje keton α,β -nienasycony. Mieszaninę ketonów izomeruje się wobec katalizatorów zasadowych, dzięki czemu otrzymuje się keton α,β -nienasycony. Keton ten, niezależnie od sposobu jego wytwarzania, redukuje się do alkoholu allilowego, który poddaje się reakcji Claisena z ortoocetanem alkilowym, a następnie redukuje się grupę estrową, korzystnie metodą Bouveault-Blanca. Otrzymany tak alkohol utlenia się do aldehydu, który stanowi produkt końcowy. Korzystne jest prowadzenie procesu izomeryzacji mieszaniny ketonów wobec trzeciorzędowych amin alifatycznych, w środowisku alkoholu pierwszorzędowego.

Związek chemiczny, wytworzony sposobem według wynalazku, ma intensywny, specyficzny zapach kwiatowo-owocowy, z nutą lilii królewskiej. Zaletą sposobu jest stosowanie łatwo dostępnego surowca, w postaci 2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-yloacetonitrylu, który wytwarza się z dużą wydajnością z kamfory.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony w przykładach wytwarzania /E/-3-metylo-6-/2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-ylo/-heksen-4-alu-1, którego wzór jest przedstawiony na rysunku.

Przykład I. Do roztworu bromku allilomagnezowego, otrzymanego z 24,3 g (1 mola) magnezu i 121 g (1 mola) bromku allilu, w 1000 ml eteru etylowego, dodaje się, w temperaturze 20°C, roztwór 74,5 g (0,5 mola) 2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-yloacetonitrylu w 200 ml eteru etylowego i pozostawia na 24 godziny w temperaturze pokojowej. Mieszaninę reakcyjną dodaje się do 1000 g lodu i 500 ml stężonego kwasu solnego. Po oddzieleniu warstwy eterowej, warstwę wodną ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez godzinę, a po ochłodzeniu ekstrahuje się produkt eterem etylowym. Połączone roztwory eterowe przemywa się nasyconym roztworem wodorowęglanu sodu i suszy bezwodnym siarczanem magnezu. Po odpędzeniu rozpuszczalnika,

dodaje się 6 ml trójetyloaminy bezwodnej i 800 ml bezwodnego metanolu, po czym pozostawia się na 24 godziny w temperaturze 20°C. Surowy produkt destyluje się pod obniżonym ciśnieniem. Do 72,8 g (0,38 mola) tak otrzymanego α,β -nienasyconego ketonu, rozpuszczonego w 450 ml metanolu, dodaje się, w temperaturze 0°C, roztwór 7,2 g (0,19 mola) borowodorku sodu w 50 ml metanolu i całość miesza przez 4 godziny w temperaturze 20°C. Mieszaninę rozcieńcza się wodą, ekstrahuje produkt redukcji eterem naftowym, a surowy produkt poddaje destylacji frakcjonowanej. 63,1 g (0,32 mola) otrzymanego alkoholu allilowego, 550 ml (2,2 mola) ortooctanu etylowego i 1 g kwasu propionowego, ogrzewa się przez godzinę w temperaturze 138°C, oddestylowując jednocześnie tworzący się alkohol etylowy. Nie zużyty ortooctan etylowy oddestylowuje się, a pozostałość destyluje pod obniżonym ciśnieniem. 76,8 g (0,29 mola) tak wytworzonego estru i 45 g (0,75 mola) alkoholu izopropylowego, wkrapla się, energicznie mieszając, do zawiesiny 31,2 g (1,35 mola) rozdrobnionego sodu w 300 ml ksylenu.

Wkraplanie prowadzi się z szybkością zapewniającą intensywne wrzenie mieszaniny reakcyjnej. Nie zużyty sól rozkłada się kolejno metanolem i wodą. Po oddzieleniu warstwy organicznej, warstwę wodną ekstrahuje się eterem. Połączone ekstrakty suszy się siarczanem sodowym, oddestylowuje rozpuszczalnik, a pozostałość destyluje pod obniżonym ciśnieniem przez krótką kolumnę, otrzymując 58,8 g czystego alkoholu. Alkohol ten dodaje się do zawiesiny 83,2 g (0,39 mola) chlorochromianu pirydyniowego i 6,6 g (0,08 mola) bezwodnego octanu sodu w 1000 ml chlorku metylenu. Całość miesza się przez godzinę, w temperaturze 20°C, odparowuje chlorek metylenu, pozostałość łączy eterem naftowym, a roztwór eterowy sączy przez Florisil. Surowy produkt destyluje się pod obniżonym ciśnieniem, otrzymując 38,5 g czystego /E/-3-metylo-6-/2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-ylo/-heksen-4-alu-1, o następujących stałych fizycznych i spektralnych: temperatura wrzenia 100°C–101°C /1,999 · 10⁻¹ kPa; n_D^{20} = 1,4782; PMR(CCl₄, δ) 1,25/s, 6H, -C(CH₃)₂-, 1,3/d, J=7Hz, 3H, -CH(CH₃)-, 1,73/s, 3H, -C(CH₃)=, 5,47/m, 2H, -CH=CH-, 9,82/t, J=2Hz, 1H, -CHO; IR[cm⁻¹] 3030(w), 2720(m), 1725(s), 970(s).

Przykład II. Do roztworu bromku 1-propenylomagnezowego, otrzymanego z 29,2 g (1,2 mola) magnezu i 145 g (1,2 mola) 1-bromopropenu-1 w 1200 ml bezwodnego czterohydrofuranu dodaje się powoli roztwór 74,5 g (0,5 mola) 2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-yloacetonitrylu w 300 ml bezwodnego eteru etylowego. Mieszaninę reakcyjną pozostawia się na 24 godziny w temperaturze 20°C, po czym wlewa ją do 1000 g lodu i 500 ml stężonego kwasu solnego. Po oddzieleniu warstwy eterowej, warstwę wodną ogrzewa się przez godzinę pod chłodnicą zwrotną. Po ochłodzeniu produkt ekstrahuje się eterem etylowym. Połączone roztwory eterowe przemywa się nasyconym roztworem wodorowęglanu sodu i suszy bezwodnym siarczanem magnezu. Po przedestylowaniu otrzymuje się 68 g ketonu, który następnie redukuje się do alkoholu allilowego, alkohol poddaje się reakcji Claisena z ortooctanem etylowym, a otrzymany ester alkilowy poddaje się redukcji grupy estrowej, po czym utlenia, prowadząc powyższe procesy analogicznie jak opisano w przykładzie pierwszym. W wyniku powyższego otrzymuje się 37,5 g czystego /E/-3-metylo-6-/2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-ylo/-heksen-4-alu-1.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania /E/-3-metylo-6-/2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-ylo/-heksen-4-alu-1, o wzorze przedstawionym na rysunku, z n a m i e n n y t y m, że 2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-yloacetonitryl poddaje się reakcji Grignarda z halogenkiem allilomagnezowym, a otrzymaną mieszaninę izomerycznych ketonów poddaje się izomeryzacji wobec katalizatorów zasadowych, po czym redukuje się do alkoholu allilowego, który poddaje się reakcji Claisena z ortooctanem alkilowym, a następnie redukuje się grupę estrową i utlenia do aldehydu.

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

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że redukcję grupy estrowej prowadzi się metodą Bouveault-Blanca.

4. Sposób wytwarzania /E/-3-metylo-6-/2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-ylo/-heksen-4-alu-1, o wzorze przedstawionym na rysunku, z n a m i e n n y t y m, że 2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-yloacetonitryl poddaje się reakcji Grignarda z halogenkiem 1-propenylomagnezowym, a otrzymany tak keton redukuje się do alkoholu allilowego, który poddaje się reakcji Claisena z ortooctanem alkilowym, po czym redukuje się grupę estrową i utlenia do aldehydu.

5. Sposób według zastrz. 4, z n a m i e n n y t y m, że redukcję grupy estrowej prowadzi się metodą Bouveault-Blanca.

115 886

