

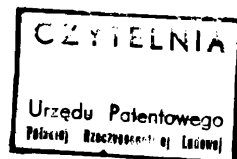
POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

115880



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20.10.79 (P. 219087)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 25.08.80

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1982

Int. Cl³.

C07C 49/203

C11B 9/00

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

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

Sposób wytwarzania /E/-1-/2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-ylo/- -penten-3-onu-2

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania /E/-1-/2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-ylo/-penten-3-onu-2, o wzorze przedstawionym na rysunku, stosowanego jako składnik kompozycji perfumeryjnych.

Związek chemiczny, którego wynalazek dotyczy, jest związkiem nowym. Istota wynalazku polega na tym, że 2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-yloacetonitryl poddaje się reakcji Grignarda z halogenkiem allilomagnezowym, w wyniku której powstaje mieszanina ketonów: α,β -nienasyconego i β,γ -nienasyconego. Mieszaninę tę izomeryzuje się wobec katalizatorów zasadowych, korzystnie trzeciorzędowych amin alifatycznych, w środowisku alkoholi pierwszorzędowych, w wyniku czego β,γ -nienasycony keton przechodzi w α,β -nienasycony keton, stanowiący produkt końcowy. W alternatywnym rozwiązaniu, 2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-yloacetonitryl poddaje się reakcji Grignarda z halogenkiem 1-propenylomagnezowym, w wyniku której otrzymuje się bezpośrednio α,β -nienasycony keton.

Związek chemiczny, wytworzony sposobem według wynalazku, ma przyjemny, średnio intensywny zapach owocowy, z nutą morelową. Zaletą sposobu jest stosowanie łatwo dostępnego surowca, w postaci 2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-yloacetonitrylu, wytwarzanego z dużą wydajnością z kamfory.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony w przykładach wytwarzania /E/-1-/2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-ylo/-penten-3-onu-2, o wzorze przedstawionym 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 absolutnego eteru etylowego, dodaje się powoli 74,5 g (0,5 mola) 2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-yloacetonitrylu rozpuszczonego w 200 ml eteru absolutnego, przy czym całość miesza się i chłodzi, utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej około 20°C. Mieszaninę reakcyjną pozostawia się przez 24 godziny w temperaturze pokojowej, a następnie dodaje ją do 1000 g pokruszonego lodu i 500 ml stężonego kwasu solnego. Po oddzieleniu warstwy eterowej, warstwę wodną ogrzewa się przez godzinę pod chłodnicą zwrotną, w wyniku czego hydrolizuje chlorowodorek ketoiminy. Po ochłodzeniu, oddziela się warstwę organiczną, a warstwę wodną ekstrahuje eterem. Połączone ekstrakty eterowe przemycza się nasyconym roztworem wodorowęglanu sodowego i suszy bezwodnym siarczanem magnezu. Po odparowaniu rozpuszczalnika

otrzymuje się 87,6 g mieszaniny, składającej się z 70% objętościowych ketonu α,γ -nienasyconego i 30% objętościowych ketonu α,β -nienasyconego. Do mieszaniny tej dodaje się 6 ml bezwodnej trójetyloaminy i 800 ml bezwodnego alkoholu metylowego, po czym pozostawia na 24 godziny w temperaturze 20°C. Po oddestylowaniu metanolu, surowy produkt destyluje się pod obniżonym ciśnieniem otrzymując 72,8 g czystego, bezbarwnego /E/-1-/2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-ylo/-penten-3-onu-2, o następujących właściwościach fizycznych i spektralnych: temperatura wrzenia 100°C–101°C/5,332 · 10⁻¹ kPa; n_D^{20} = 1,4857; PMR/CCl₄, δ / 1,27/s,CH, -C(CH₃)₂/, 1,8/s,3H,-C(CH₃)=/, 2,12/m,J=7Hz, J=2Hz, 3H,-CH=CH(CH₃)/, 6,27/m, J=16Hz, J=2Hz, 1H,-CH=CH(CH₃)/, 7,02/m, J=16Hz, J=7Hz, 1H,-CH(CH₃)//; IR[cm⁻¹] 3040(m), 1690(s), 1675(m), 1630(m), 1295(m), 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 czterohydrofuranu dodaje się powoli, w temperaturze 20°C, 74,5 g (0,5 mola) 2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-yloacetonitrylu rozpuszczonego w 300 ml eteru i pozostawia całość w temperaturze 20°C przez 24 godziny. Mieszaninę poreakcyjną wlewa się do mieszaniny 1000 g pokruszonego lodu i 500 ml stężonego kwasu solnego. Po oddzieleniu warstwy eterowej, warstwę wodną ogrzewa się przez godzinę pod chłodnicą zwrotną, po czym ekstrahuje eterem etylowym. Połączone roztwory eterowe przemywa się nasyconym roztworem wodorowęglanu sodu i suszy bezwodnym siarczanem sodu. Surowy produkt destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując 68 g bezbarwnego /E/-1-/2,3,3-trójmetylo cyklopenten-1-ylo/-penten-3-onu-2.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania /E/-1-/2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-ylo/-penten-3-onu-2, o wzorze przedstawionym na rysunku, z n a m i e n n y t y m, że 2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-yloacetonitril poddaje się reakcji Grignarda z halogenkiem alilomagnezowym, a następnie poddaje się izomeryzacji wobec katalizatorów zasadowych.

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 /E/-1-/2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-ylo/-penten-3-onu-2, o wzorze przedstawionym na rysunku, z n a m i e n n y t y m, że 2,3,3-trójmetylocyklopenten-1-yloacetonitril poddaje się reakcji Grignarda z halogenkiem 1-propenylomagnezowym.

