

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **230279**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **419802**

(51) Int.Cl.
C07C 69/608 (2006.01)
C07C 67/08 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **14.12.2016**

(54) **[(1R,4R,6S)-3-Etenylo-4,7,7-trimetylobicyklo[4.1.0]hept-3-ylo]octan etylu
i sposób jego wytwarzania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
03.01.2018 BUP 01/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.10.2018 WUP 10/18

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
STANISŁAW LOCHYŃSKI, Wrocław, PL
AGATA KOZIOŁ, Wrocław, PL
JAKUB FRĄTCZAK, Pruszków, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Anna Meissner

PL 230279 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest [(1*R*,4*R*,6*S*)-3-etenyl-4,7,7-trimetylobicyklo[4.1.0]hept-3-yl]octan etylu znajdujący zastosowanie w przemyśle kosmetycznym i spożywczym jako półprodukt w syntezie związków zapachowych.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania [(1*R*,4*R*,6*S*)-3-etenyl-4,7,7-trimetylobicyklo[4.1.0]hept-3-yl]octanu etylu.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest [(1*R*,4*R*,6*S*)-3-etenyl-4,7,7-trimetylobicyklo[4.1.0]hept-3-yl]octan etylu o wzorze 1.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest również sposób wytwarzania [(1*R*,4*R*,6*S*)-3-etenyl-4,7,7-trimetylobicyklo[4.1.0]hept-3-yl]octanu etylu, polegający na tym, że (2*E*)-2-[(1*R*,4*R*,6*S*)-4,7,7-trimetylobicyklo[4.1.0]hept-3-ylideno]etanol poddaje się reakcji przegrupowania Claisena, przy czym reakcję prowadzi się w koszu grzejnym w temperaturze 137°C, a przebieg reakcji kontroluje się za pomocą chromatografii cienkowarstwowej, a po zakończeniu procesu oddestylowuje się nadmiar ortoocetanu etylu, a produkt oczyszcza się za pomocą chromatografii kolumnowej.

Korzystnie jako eluent stosując heksan i octan etylu w stosunku 5:3.

Przedmiot wynalazku został bliżej przedstawiony wzorem 1, schematem reakcji oraz w przykładzie wykonania.

Przykład 1

W dwuszyjnej kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w termometr i chłodnicę zwrotną, umieszczonej w koszu grzejnym, oraz zabezpieczonej przed dostępem wilgoci, umieszcza się 0,24 g (1,3 mmol) (2*E*)-2-[(1*R*,4*R*,6*S*)-4,7,7-trimetylobicyklo[4.1.0]hept-3-ylideno]etanolu, 0,05 g (0,67 mmol) kwasu propionowego i 4 ml ortoocetanu trietylu. Reakcję prowadzi się przez około 5 godzin w temperaturze 137°C, do momentu całkowitego przereagowania, co monitoruje się za pomocą chromatografii cienkowarstwowej (TLC).

Otrzymuje się 0,3 g surowego produktu, który oczyszcza się przy użyciu chromatografii kolumnowej. Kolumnę wypełnia się silikażelem w heksanie jako eluent stosując heksan i octan etylu w stosunku 5:3.

W wyniku oczyszczenia otrzymuje się 0,22 g czystego [(1*R*,4*R*,6*S*)-3-etenyl-4,7,7-trimetylobicyklo[4.1.0]hept-3-yl]octanu etylu co stanowi 68% wydajności.

Produkt otrzymany według przykładu posiada następujące właściwości fizyczne i spektralne:

$[\alpha]_D^{24} = -5,74^\circ$ [$c = 1,0$, MeOH]

HRMS: (TOF MS ES+) obliczone dla $[C_{16}H_{26}O_2]$ 251,1698, znaleziono 251,1704.

IR (ATR, cm^{-1}): 2931 (m), 1736 (vs), 1446 (m), 1179 (m).

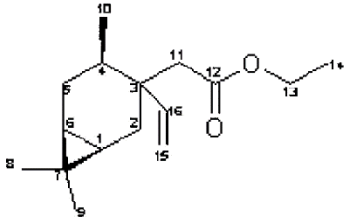
¹H NMR: (600 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 0.76 (dt, $J = 8.7, 4.4$ Hz, 2H, przy C-6 i C-1), 0.84 (d, $J = 4.1$ Hz, 3H, przy C-10), 1.08 (s, 7H, przy C-5, C-8 i C-9), 1.22 (ddd, $J = 11.4, 6.1, 2.3$ Hz, 1H, przy C-2 i C-5), 1.38 (t, $J = 8.45$ Hz, 3H, przy C-14), 1.45–1.51 (m, 1H, przy C-4), 1.64 (dt, $J = 11.2, 8.1$ Hz, 1H, przy C-5), 1.85 (d, $J = 11.5, 5.0, 2.3$ Hz, 1H, przy C-2), 2.04 (d, $J = 14.4$ Hz, 1H, przy C-11), 2.30 (d, $J = 13.0$ Hz, 1H, przy C-11), 4.16 (q, $J = 8.3$ Hz, 2H, przy C-13), 4.96 (dd, $J = 7.3, 2.1$ Hz, 1H, przy C-15), 5.03 (dd, $J = 12.3, 2.1$ Hz, 1H, przy C-15), 5.81 (dd, $J = 14.9, 8.9$ Hz, 2H, przy C-16).

¹³C NMR: (150 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 15.22 (C-14), 16.39 (C-7), 17.47 (C-10), 21.15 (C-6), 23.03 (C-8 i C-9), 23.28 (C-1), 28.25 (C-5), 34.07 (C-2), 37.73 (C-3), 38.07 (C-4), 39.09 (C-11), 61.69 (C-13), 116.47 (C-15), 144.28 (C-16), 173.62 (C-12).

Zastrzeżenia patentowe

1. [(1*R*,4*R*,6*S*)-3-etenyl-4,7,7-trimetylobicyklo[4.1.0]hept-3-yl]octan etylu o wzorze 1.
2. Sposób wytwarzania [(1*R*,4*R*,6*S*)-3-etenyl-4,7,7-trimetylobicyklo[4.1.0]hept-3-yl]octanu etylu o wzorze 1, **znamienny tym**, że (2*E*)-2-[(1*R*,4*R*,6*S*)-4,7,7-trimetylobicyklo[4.1.0]hept-3-ylideno]etanol poddaje się reakcji przegrupowania Claisena, przy czym reakcję prowadzi się w koszu grzejnym w temperaturze 137°C, a przebieg reakcji kontroluje się za pomocą chromatografii cienkowarstwowej, a po zakończeniu procesu oddestylowuje się nadmiar ortoocetanu etylu, a produkt oczyszcza się za pomocą chromatografii kolumnowej.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako eluent stosując heksan i octan etylu w stosunku 5:3.

Rysunki



Wzór 1:

Schemat reakcji:

