

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **235342**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **419801**

(51) Int.Cl.
C07D 307/94 (2006.01)
C11B 9/00 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **14.12.2016**

(54) **(1R,4R,6S)-2'-(Bromometylo)-4,7,7-trimetylospiro[bicyklo[4.1.0]heptan-3,3'-furan]-5'(4'H)-on i sposób jego wytwarzania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
03.01.2018 BUP 01/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
29.06.2020 WUP 08/20

(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 235342 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest (1*R*,4*R*,6*S*)-2'--(bromometylo)-4,7,7-trimetylospiro[bicyklo[4.1.0]heptan-3,3'-furan]-5'(4'*H*)-on znajdujący zastosowanie w przemyśle kosmetycznym i spożywczym jako związek zapachowy.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania (1*R*,4*R*,6*S*)-2'--(bromometylo)-4,7,7-trimetylospiro[bicyklo[4.1.0]heptan-3,3'-furan]-5'(4'*H*)-onu.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest (1*R*,4*R*,6*S*)-2'--(bromometylo)-4,7,7-trimetylospiro[bicyklo[4.1.0]heptan-3,3'-furan]-5'(4'*H*)-on o wzorze 1.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest również sposób wytwarzania (1*R*,4*R*,6*S*)-2'--(bromometylo)-4,7,7-trimetylospiro[bicyklo[4.1.0]heptan-3,3'-furan]-5'(4'*H*)-onu, polegający na tym, że nienasycony ester będący [(1*R*,4*R*,6*S*)-3-etenilo-4,7,7-trimetylobicyklo[4.1.0]hept-3-ylo]octanem etylu poddaje się reakcji bromolaktonizacji z *N*-bromoimidem kwasu bursztynowego, przy czym reakcja prowadzona jest w temperaturze pokojowej, a po zakończeniu procesu ekstrahuje się produkt eterem dietylowym, a następnie oczyszcza się przy wykorzystaniu chromatografii kolumnowej.

Korzystnie przebieg reakcji kontroluje się za pomocą chromatografii cienkowarstwowej, a jako eluent stosuje się heksan i octan etylu w stosunku 5 : 3.

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

Przykład 1

W kolbie o pojemności 50 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, oraz zabezpieczonej przed dostępem wilgoci umieszcza się 0,15 g (0,5 mmol) [(1*R*,4*R*,6*S*)-3-etenilo-4,7,7-trimetylobicyklo[4.1.0]hept-3-ylo]octan etylu, 2 ml THF i 1 ml H₂O, oraz dodaje się 5 mg (0,028 mmol) *N*-bromoimidu kwasu bursztynowego. Całość miesza się 24 godziny na mieszadle magnetycznym, w temperaturze pokojowej, kontrolując przebieg reakcji z użyciem chromatografii cienkowarstwowej (TLC), jako eluent stosując heksan i octan etylu w stosunku 5 : 3. Reakcję prowadzi się do momentu całkowitego przereagowania estru.

Po zakończeniu reakcji do mieszaniny dodaje się 5 ml eteru dietylowego i fazę wodną ekstrahuje się czterokrotnie 7 ml porcjami eteru dietylowego. Połączone ekstrakty przemywa się dwukrotnie nasyconym roztworem wodorowęglanu sodu i wodą destylowaną. Warstwę organiczną suszy się bezwodnym siarczanem magnezu, a następnie sączy. Następnie rozpuszczalnik odparowuje się na wyparce rotacyjnej. Otrzymuje się 0,12 g surowego produktu. Surowy produkt oczyszcza się za pomocą chromatografii kolumnowej stosując eluent heksan: octan etylu w stosunku 5 : 3.

W wyniku oczyszczania otrzymuje się 0,098 g bromolaktanu będącego (1*R*,4*R*,6*S*)-2'--(bromometylo)-4,7,7-trimetylospiro[bicyklo[4.1.0]heptan-3,3'-furan]-5'(4'*H*)-on, co stanowi 54% wydajności tej reakcji.

Produkt otrzymany według przykładu posiada następujące właściwości fizyczne i spektralne:

$[\alpha]_D^{24} = -25,67^\circ$ [*c* = 1,0 MeOH];

HRMS: (TOFMS ES+) obliczone dla [C₁₄H₂₁BrO₂Na] 323,0310, znaleziono 323,0303;

IR (ATR, cm⁻¹): 2823 (s), 1778 (m), 1482 (m), 1189 (s), 668 (m);

¹H NMR: (600 MHz, CDCl₃, δ, ppm) 0,75–0,8 (m, 2H, przy C-1 i C-6), 0,85 (d, *J* = 6,6 Hz, 3H, przy C-10), 1,10 (s, 6H, przy C-8 i C-9), 1,13–1,19 (m, 1H, przy C-2), 1,33 (dd, *J* = 8,8, 4,0 Hz, 1H, przy C-5), 1,35–1,38 (m, 1H, przy C-2), 1,39–1,43 (m, 1H, przy C-9), 1,57–1,63 (m, 1H, przy C-5), 2,07 (d, *J* = 8,8 Hz, 1H, przy C-4'), 2,33 (d, *J* = 7,9 Hz, 1H, przy C-4'), 3,42 (dd, *J* = 19,3, 8,2 Hz, 1H, przy C-6'), 3,62 (dd, *J* = 19,4, 8,8 Hz, 1H, przy C-6'), 4,54 (t, *J* = 6,0 Hz, 1H, przy C-2');

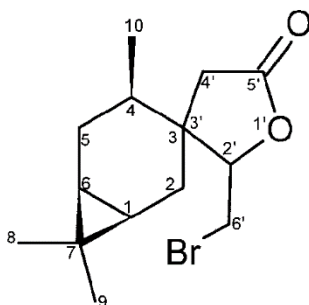
¹³C NMR: (150 MHz, CDCl₃, δ, ppm) 16,44 (C-7), 17,18 (C-10), 20,98 (C-1), 21,07 (C-6), 23,08 (C-8 i C-9), 29,12 (C-5), 31,49 (C-2), 32,05 (C-6'), 39,01 (C-4'), 39,19 (C-4), 40,84 (C-6), 80,47 (C-2'), 178,45 (C-5').

Zastrzeżenia patentowe

- (1*R*,4*R*,6*S*)-2'--(bromometylo)-4,7,7-trimetylospiro[bicyklo[4.1.0]heptan-3,3'-furan]-5'(4'*H*)-on o wzorze 1.
- Sposób wytwarzania (1*R*,4*R*,6*S*)-2'--(bromometylo)-4,7,7-trimetylospiro[bicyklo[4.1.0]heptan-3,3'-furan]-5'(4'*H*)-onu o wzorze 1, **znamienny tym**, że nienasycony ester będący [(1*R*,4*R*,6*S*)-

- 3-etenyl-4,7,7-trimetylobicyklo[4.1.0]hept-3-ylo]octanem etylu poddaje się reakcji bromolaktonizacji z *N*-bromoimidem kwasu bursztynowego, przy czym reakcja prowadzona jest w temperaturze pokojowej, a po zakończeniu procesu ekstrahuje się produkt eterem dietylowym, a następnie oczyszcza się przy wykorzystaniu chromatografii kolumnowej.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że przebieg reakcji kontroluje się za pomocą chromatografii cienkowarstwowej, a jako eluent stosuje się heksan i octan etylu w stosunku 5 : 3.

Rysunki



Wzór 1

Schemat reakcji:

