

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **232936**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **409728**

(51) Int.Cl.  
**C07D 317/60 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **07.10.2014**

---

(54) **Nowy ester o zapachu ziołowym z nutą dojrzałej gruszki i sposób jego otrzymywania**

---

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**08.06.2015 BUP 12/15**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**30.08.2019 WUP 08/19**

(73) Uprawniony z patentu:  
**UNIWERSYTET JANA KOCHANOWSKIEGO  
W KIELCACH, Kielce, PL  
POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL**

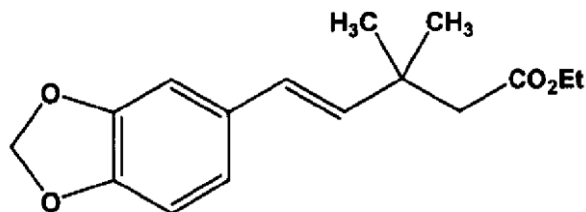
(72) Twórca(y) wynalazku:  
**BARBARA GAWDZIK, Zagnańsk, PL  
ALICJA WZOREK, Wilków, PL  
MAGDALENA MARCINKOWSKA, Kielce, PL  
JÓZEF KULA, Łódź, PL**

---

**PL 232936 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest nowy  $\gamma,\delta$ -nienasycony ester etylowy i sposób jego otrzymywania. Otrzymany ester, o wzorze 1, charakteryzuje się intensywnym, zapachem ziołowym z nutą dojrzałej gruszki i może znaleźć zastosowanie w przemyśle perfumeryjnym i spożywczym.



Wzór 1

Istotą wynalazku jest więc nienasycony ester o wzorze 1 przedstawionym na rysunku.

Sposób, według wynalazku, polega na tym, że otrzymany alkohol allilowy: 1-(3,4-metylenodiodioksyfenilo)-3-metylobut-2-en-1-ol poddaje się przegrupowaniu Claisena, które prowadzi do estru etylowego kwasu 5-(3,4-metylenodiodioksyfenilo)-3,3-dimetylo-4-enowego o wzorze 1 z 25%-ową wydajnością.

Znany jest sposób wytwarzania alkoholi allilowych i  $\gamma,\delta$ -nienasyconych estrów. Brak jest doniesień literaturowych o otrzymywaniu 1-(3,4-metylenodiodioksyfenilo)-3-metylobut-2-en-1-olu i estru etylowego kwasu 5-(3,4-metylenodiodioksyfenilo)-3,3-dimetylo-4-enowego.

Wynalazek jest bliżej objaśniony na przykładzie wykonania.

**P r z y k ł a d.** W kolbie kulistej dwuszyjnej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną oraz wkraplacz umieszczono 1 g wiórków magnezowych, mały kryształek jodu i 10 ml bezwodnego THF-u. W celu zainicjowania reakcji dodano połowę roztworu 1-bromo-3,4-metylenodiodioksybenzenu (5 ml, 0.042 mola) w 10 ml bezwodnego THF-u i zawiesinę lekko ogrzano. Po zainicjowaniu reakcji wdroplono pozostałą ilość roztworu bromku z taką szybkością, aby utrzymywać łagodne wrzenie. Po przereagowaniu całej ilości wiórków magnezowych, roztwór powstałego związku magnezoorganicznego oziębiono w łaźni lodowej, a następnie powoli wdroplono aldehyd 3-metylokrotonowy (4.05 ml, 0.042 mola). Mieszaninę reakcyjną pozostawiono w temperaturze pokojowej do następnego dnia. Po tym czasie roztwór wylano do zlewki z lodem i dodano tyle rozcieńczonego kwasu, aby rozpuścić powstały osad. Roztwór wodny ekstrahowano 3-krotnie eterem dietylowym (20 ml). Połączone warstwy eterowe przemyto solanką i suszono bezwodnym siarczanem (VI) magnezu. Surowy alkohol oczyszczono stosując chromatografię kolumnową w eluencie: heksan/octan etylu (7/1). Otrzymano 2.73 g 1-(3,4-metylenodiodioksyfenilo)-3-metylobut-2-en-1-olu w postaci bezbarwnego oleju z 31.5% wydajnością.

Uzyskany alkohol charakteryzuje się następującymi danymi spektroskopowymi:

$^1\text{H NMR}$  (300 Hz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.75 (d, 3H,  $J=1.2$  Hz,  $-\text{CH}_3$ ), 1.78 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.26 (brs,  $-\text{OH}$ ), 5.37 (dq, 1H,  $J_1=8.9$  Hz,  $J_2=1.2$  Hz,  $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 5.48 (d, 1H,  $J=8.9$  Hz,  $\text{CH}-\text{OH}$ ), 6.08 (s, 2H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$ ), 6.89-7.28 (m, 3H<sub>AR</sub>).

IR (KBr  $\text{cm}^{-1}$ ): 3034 (m), 1711 (s), 1645 (s), 1510 (s), 1418 (s), 1280 (m), 1116 (s), 1052 (s), 921 (m), 833 (s).

Otrzymany alkohol poddano przegrupowaniu Claisena metodą ortoocetanową. W tym celu, w kolbie dwuszyjnej o pojemności 50 ml zaopatrzonej w termometr i chłodnicę destylacyjną umieszczono alkohol (0.004 mola, 0.89 g), 8 ekwiwalentów ortoocetanu trietylu oraz kilka kropel kwasu propionowego jako katalizatora. Mieszaninę ogrzewano kilka godzin w temperaturze 138°C. Przebieg reakcji monitorowano za pomocą TLC. Po przereagowaniu całej ilości alkoholu oddestylowano nadmiar ortoocetanu, a oleistą pozostałość oczyszczono na kolumnie chromatograficznej, stosując jako eluent mieszaninę heksan/octan etylu (40/1), otrzymując 0.3 g estru, co stanowi 25% wydajności teoretycznej.

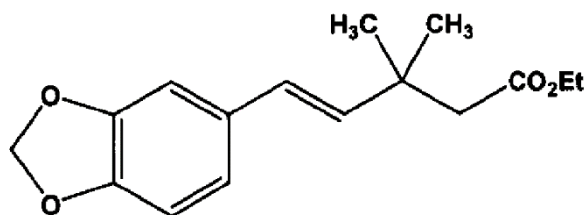
Otrzymany ester charakteryzuje się następującymi danymi spektralnymi:

$^1\text{H NMR}$  (300 Hz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.20 (t, 3H,  $J=7.2$  Hz,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1.25 (s, 6H, 2 $\text{CH}_3$ ), 2.39 (s, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 4.04-4.13 (q, 2H,  $J=7.2$  Hz,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 6.07 (s, 2H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$ ), 6.30 (d, 1H,  $J=16.2$  Hz, jeden z  $\text{HC}=\text{CH}$ ), 6.39 (d, 1H,  $J=1.6$  Hz, jeden z  $\text{HC}=\text{CH}$ ), 6.90-7.30 (m, 3H<sub>AR</sub>).

IR (KBr  $\text{cm}^{-1}$ ): 2976 (m), 1732 (s), 1512 (s), 1248 (s), 1036 (s), 832 (m).

## Zastrzeżenia patentowe

1. Nowy nienasycony ester o wzorze 1



### Wzór 1

2. Sposób otrzymywania nowego nienasyconego estru o wzorze 1 określonego w zastrz. 1, **znamienny tym**, że otrzymany alkohol: 1-(3,4-metylenodioksyfenilo)-3-metylobut-2-en-1-ol poddaje się przegrupowaniu Claisena do estru etylowego kwasu 5-(3,4-metyleno-dioksyfenilo)-3,3-dimetylo-4-enowego.

