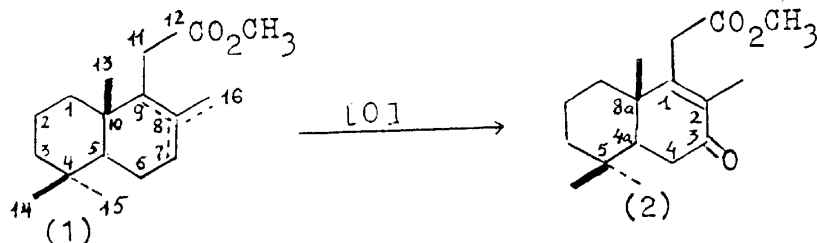


Descriere:

Invenția se referă la sinteza (8aS)-2,5,5,8α-tetrametil-Δ¹-1-carbometoximetil-3-oxo-trans-octahidronaftalinei intermediare, destinate pentru obținerea produselor odorante cu miros de ambră pentru industria parfumurilor și aromatizanților.

Se cunoaște procedeul de obținere a (8aS)-2,5,5,8α-tetrametil-Δ¹-1-carbometoximetil-3-oxo-trans-octahidronaftalinei (2) în urma oxidării amestecului de esteri Δ⁷⁽⁸⁾, Δ⁸⁽⁹⁾, Δ⁸⁽¹⁶⁾-biciclohomoferazezenici (1) cu bicromat de potasiu în mediu de acid acetic cu un randament maximal, ce constituie 38%. [1] Un dezavantaj al acestui procedeu este utilizarea în calitate de agent de oxidare a compusului toxic de crom, randamentul mic al produsului, precum și procesul complicat și ecologic poluant de obținere.

Sarcina tehnică a invenției constă în perfecționarea metodei de sinteză a (8aS)-2,5,5,8α-tetrametil-Δ¹-1-carbometoximetil-3-oxo-trans-octahidronaftalinei (2), excluzând utilizarea în calitate de agent de oxidare a compușilor toxici de crom și mărirea randamentului.



O metodă mai eficientă și mai simplă de sinteză a produsului (2) este oxidarea amestecului de esteri metilici ai acizilor Δ⁷⁽⁸⁾, Δ⁸⁽⁹⁾, Δ⁸⁽¹⁶⁾-biciclohomoferazezenici (1) prin metoda electrolică într-un electrolizor fără diafragmă în mediu de metanol sau etanol și prezența percloratului de litiu ca electrolit la trecerea unui curent de 5-20 F la un mol de esteri (1).

În calitate de anod pentru electroliza esterilor (1) se pot utiliza electrozi de platină, cărbune sau alte materiale cu fiabilitate înaltă, iar în calitate de catod, metale cu supratensiunea mică de degajare a hidrogenului sau cărbune.

Produsul reacției se obține prin distilarea solventului (alcoolului), extragerea ulterioară cu eter de petrol sau eter etilic și spălarea extractului de eter cu apă. După evacuarea eterului se obține un produs sub formă de ulei vâcos, care apoi se cristalizează. În urma cromatografierii produsului reacției pe coloana cromatografică se obține (8aS)-2,5,5,8α-tetrametil-Δ¹-1-carbometoximetil-3-oxo-trans-octahidronaftalină (2) cu un randament de 51%, dacă în calitate de solvent se utilizează alcoolul metilic, și 37% în cazul folosirii alcoolului etilic. Dacă în calitate de electrolit se întrebuițează acidul sulfuric sau clorura de litiu, randamentul cetoesterului (2) constituie numai 15%.

Avantajele invenției în comparație cu procedeul anterior:

1. Exclue utilizarea în calitate de agent de oxidare a compușilor toxici și ecologic poluanți de crom.
2. Dă posibilitatea obținerii (8aS)-2,5,5,8α-tetrametil-Δ¹-1-carbometoximetil-3-oxo-trans-octahidronaftalinei cu un randament mai ridicat.
3. Simplifică procedeul de prelucrare și izolare a produsului reacției.
4. Face posibilă recuperarea alcoolului și reciclarea lui în procesul de electroliză.

În continuare se dau trei exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1. Într-un electrolizor fără diafragmă electrolică, cu electrozi de cărbune și agitator magnetic se adaugă 2 g (7,6 mmoli) amestec de esteri biciclohomoferazezenici (1), 1 g (9,3 mmoli) de perclorat de litiu și 50 ml metanol. Apoi prin soluția de electrolit formată se trece un curent continuu de 6,5 F (densitate de curent 40 mA/cm²) la temperatura 25-30°C. După terminarea reacției metanolul se distilează în vid, iar amestecul obținut diluat cu apă (50 ml) se extrage cu eter etilic. Extractul eteric se spală cu apă, se usucă cu sulfat de sodiu anhidru, apoi se filtrează, iar eterul se distilează obținându-se 2 g de produs uleios de culoare galbenă care se cromatografiază pe coloană cu 40 g silicagel. Cu soluție de eter etilic în eter de petrol (2:3) au fost spălate de pe coloană 1,067 g (51%) de (8aS)-2,5,5,8α-tetrametil-Δ¹-1-carbometoximetil-3-oxo-trans-octahidronaftalină (2), cristalină cu p.t. 99-100°C. Spectrele în infraroșu (IR) și rezonanța magnetică nucleară (RMN) sunt identice cu datele spectrale pentru proba de ester (2) obținută anterior.

Exemplul 2. Se realizează în mod analogic exemplului 1, însă în calitate de solvent se utilizează alcoolul etilic. Esterul (2) se obține cu un randament de 37%.

Exemplul 3. Se realizează în mod analogic exemplului 1, însă în calitate de electrolit se utilizează acidul sulfuric sau clorura de litiu. Esterul (2) se obține cu un randament de 15%.

Astfel, soluția tehnică a invenției admite obținerea (8aS)-2,5,5,8α-tetrametil-Δ¹-1-carbometoximetil-3-oxo-trans-octahidronaftalinei fără a utiliza agenți toxici și ecologic poluanți de crom, mărind randamentul și simplificând procesul de obținere și izolare a produsului de oxidare.