



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 655 099 A5

⑤① Int. Cl.4: C 07 C 175/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 4101/83

㉔ Anmeldungsdatum: 26.07.1983

㉔ Patent erteilt: 27.03.1986

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 27.03.1986

㉗ Inhaber:
Institut Khimii Akademii Nauk Estonskoi SSR,
Tallin (SU)

㉗ Erfinder:
Leets, Koit Vladimirovich, Tallin (SU)
Rang, Kheino Antonovich, Tallin (SU)
Vitmaa, Sirie Ottovna, Tallin (SU)

㉗ Vertreter:
Patentanwälte, Schaad, Balass, Sandmeier, Alder,
Zürich

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von 4-Methyljonon.**

⑤⑦ 4-Methyljonon wird erhalten, indem Methylchlor-penten mit Isopren in Gegenwart eines Katalysators bei einer Temperatur von -50° bis $+50^{\circ}$ C umgesetzt wird. Das hergestellte 1-Chlor-3,5,7-trimethyl-2,6-oktadien wird mit Hexamethylentetramin im Medium eines organischen Lösungsmittels unter Bildung des Komplexsalzes N-(3,5,7-Trimethyl-2,6-oktadienyl)-N,N-dimethyl-N-phenyl Ammoniumchlorid umgesetzt, aus dem nach der Destillation mit Wasserdampf 3,5,7-Trimethyl-2,6-oktadienal gewonnen wird. Letzteres wird mit Azeton in einem alkalischen Medium kondensiert und das gewonnene Pseudo-4-methyljonon zyklisiert, worauf das Endprodukt 4-Methyljonon isoliert wird.

Die gewonnene Verbindung 4-Methyljonon findet als Duftstoff in der Kosmetik und Parfümerie und in Haushaltschemikalien Anwendung.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von 4-Methyljonon aus Methylhalogenpentenen, dadurch gekennzeichnet, dass das Methylchlorpenten mit Isopren in Gegenwart eines Katalysators bei einer Temperatur von -50° bis $+50^{\circ}$ C umgesetzt wird, das angefallene 1-Chlor-3,5,7-trimethyl-2,6-oktadien mit Hexamethylentetramin im Medium eines organischen Lösungsmittels unter Entstehung des Komplexsalzes N-(3,5,7-Trimethyl-2,6-oktadienyl)-N,N-dimethyl-N-phenyl Ammoniumchlorid umgesetzt wird, aus dem nach der Destillation mit Wasserdampf 3,5,7-Trimethyl-2,6-oktadienal gewonnen wird, das mit Azeton in einem alkalischen Medium unter Bildung von Pseudo-4-methyljonon unter anschliessender Zyklisierung desselben und Isolierung des Endproduktes kondensiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung des Methylchlorpentens mit Isopren im Medium eines organischen Lösungsmittels wie Dichloräthan oder White Spirit durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator Zinkchlorid, Tetrachlorzinn oder Trichloraluminium eingesetzt werden.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung des 1-Chlor-3,5,7-trimethyl-2,6-oktadiens mit Hexamethylentetramin im Medium eines organischen Lösungsmittels wie Dichloräthan, Petroläther oder Methanol durchgeführt wird.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Zyklisierung von Pseudo-4-methyljonon bei einer Temperatur von 0° bis 30° C unter Verwendung von BF_3 als Zyklisierungsmittel erfolgt.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von 4-Methyljonon, das als Duftstoff in der Kosmetik und Parfümerie und in Haushaltschemikalien zum Einsatz kommt.

Bekannt ist ein Verfahren zur Herstellung von 4-Methyljonon- [4-(2,4,6,6-tetramethylzyklohexenyl)-3-buten-2-on], bestehend darin, dass man aus dem reinen 4-Methyl-2-brom-3-penten durch Umsetzung mit Azetessigsäure Äthylester Ketoester erhält. Der letztere gibt bei Zersetzung 4,6-Dimethyl-5-hepten-2-on, aus dem man durch die Äthinylierung 3,5,7-Trimethyl-1-oktin-5-en-3-ol gewinnt. Aus dem letzteren wird durch selektive Hydrierung 5-Methylinalool erhalten, das azetyliert und daraus 5-Methylgeraniol-azetat gewonnen wird, das bei der Verseifung 5-Methylgeraniol gibt. Aus dem letzteren erhält man Pseudo-4-Methyljonon und bei seiner weiteren Zyklisierung in Gegenwart von Phosphorsäure ein Gemisch aus α - und β -4-Methyljononen mit einem Gehalt an α -Isomer von 44% gewonnen wird.

Die Ausbeute an 4-Methyljonon beträgt 7,67% (umgerechnet auf Methylbrompenten) (Rouve A., Stoll M., Helv. Chim. Acta, 1947, V. 30, Nr. 7, p. 2216).

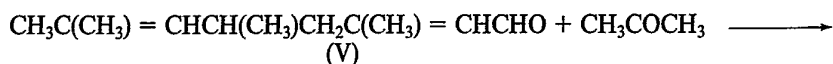
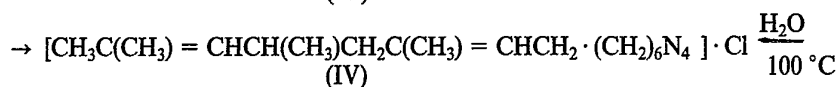
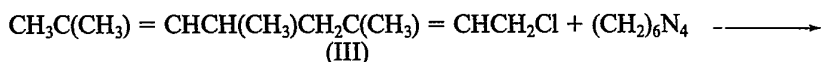
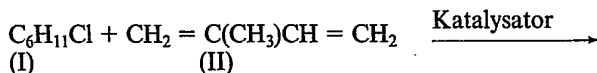
Das genannte Verfahren ist mehrstufig, schliesst sieben technologische Stufen ein und wird durch eine niedrige Ausbeute und eine niedrige Qualität des Endproduktes gekennzeichnet (Gehalt am wertvolleren α -Isomer im Endprodukt beträgt 44%) sowie durch die Kompliziertheit der Technologie gekennzeichnet, die mit der Verwendung von explosionsgefährlichen Verbindungen (Azetylen und Wasserstoff) verbunden ist.

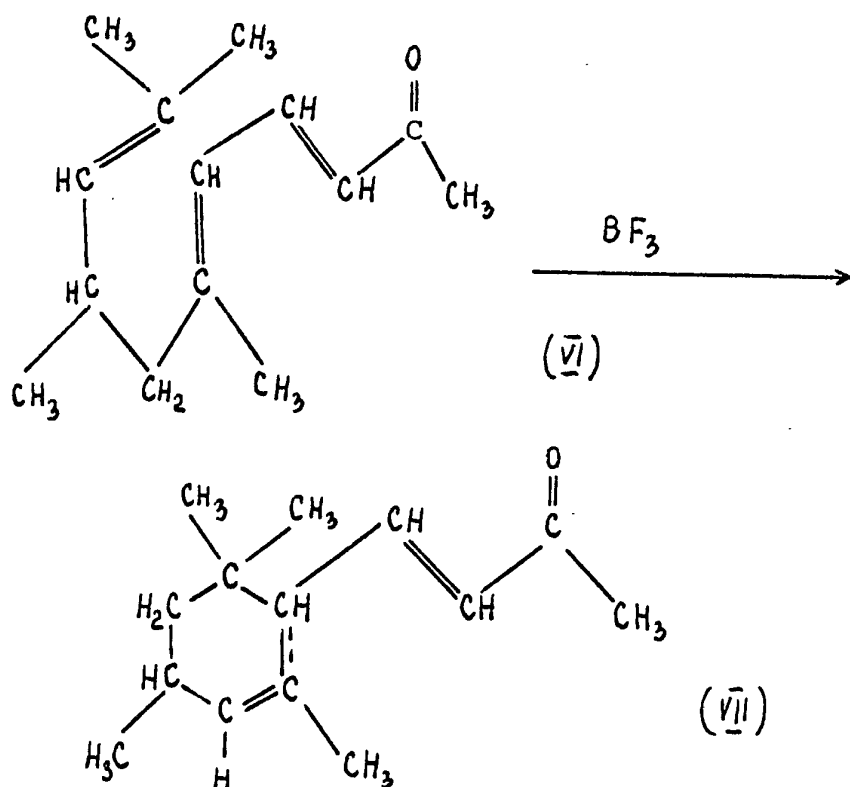
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch die Änderung der Technologie ein Verfahren zur Herstellung von 4-Methyljonon zu entwickeln, das es ermöglicht, die Technologie seiner Herstellung zu vereinfachen sowie die Ausbeute und die Qualität des Endproduktes zu erhöhen.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass im Verfahren zur Herstellung von 4-Methyljonon aus Methylhalogenpentenen, erfindungsgemäss Methylchlorpenten mit Isopren in Gegenwart eines Katalysators bei einer Temperatur von -50° C bis $+50^{\circ}$ C umgesetzt wird, das angefallene 1-Chlor-3,5,7-trimethyl-2,6-oktadien mit Hexamethylentetramin im Medium eines organischen Lösungsmittels unter Entstehung des Komplexsalzes N-(3,5,7-Trimethyl-2,6-oktadienyl)-N,N-dimethyl-N-phenyl Ammoniumchlorid umgesetzt wird, aus dem nach der Destillation mit Wasserdampf 3,5,7-Trimethyl-2,6-oktadienal gewonnen wird, das mit Azeton in einem alkalischen Medium unter Bildung von Pseudo-4-methyljonon unter anschliessender Zyklisierung desselben und Isolierung des Endproduktes kondensiert wird. Zweckmässigerweise soll die Umsetzung des Methylchlorpentens mit Isopren im Medium eines organischen Lösungsmittels durchgeführt werden, als solcher wird vorzugsweise Dichloräthan oder White Spirit eingesetzt.

Als Katalysator bei der Umsetzung des Methylchlorpentens mit Isopren wird vorzugsweise Zinkchlorid, Tetrachlorzinn oder Trichloraluminium eingesetzt. Die Umsetzung von 1-Chlor-3,5,7-trimethyl-2,6-oktadien mit Hexamethylentetramin führt man vorzugsweise in einem der organischen Lösungsmittel: Dichloräthan, Petroläther oder Methanol durch. Bevorzugt führt man die Zyklisierung von Pseudo-4-methyljonon bei einer Temperatur von $0-30^{\circ}$ C unter Verwendung von BF_3 als Zyklisierungsmittel durch. Das erfindungsgemässe Verfahren gestattet es, die Technologie des Prozesses im Vergleich zu dem bekannten Verfahren zu vereinfachen (die Anzahl von Stufen zu reduzieren und die Verwendung von explosionsgefährlichen Stoffen auszuschliessen) sowie die Ausbeute und die Qualität des Endproduktes zu erhöhen (die Ausbeute wird auf das 2fache gegenüber dem bekannten Verfahren vergrössert; der Reinheitsgrad des Endproduktes beträgt 95%, der Gehalt an α -Isomer beträgt 86%). Das erfindungsgemässe Verfahren ermöglicht es, ein Endprodukt hoher Qualität mit Irisduft herzustellen, das in der Kosmetik und Parfümerie als Duftstoff erstmalig seine Anwendung findet. Dieses Produkt kann kraft seiner Parfümerieeigenschaften den hochwertigen Natur- beziehungsweise Kunstduftstoff, Iron ersetzen.

Der Prozess wird nach folgendem Schema durchgeführt:





Methylchlorpenten (I) wird mit Isopren (II) in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt, als solcher wird vorzugsweise Zinkchlorid, Tetrachlorzinn oder Trichloraluminium verwendet. Der Prozess kann im Medium eines organischen Lösungsmittels (Dichloräthans oder White Sprits und anderes mehr) oder ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Der Prozess wird bei einer Temperatur von -50°C bis $+50^\circ\text{C}$ durchgeführt. Man erhält 1-Chlor-3,5,7-trimethyl-2,6-oktadien (III), das mit Hexamethylenetetramin im Medium eines organischen Lösungsmittels umgesetzt wird. Als Lösungsmittel wird vorzugsweise Dichloräthan, Petroläther oder Methanol eingesetzt. Dabei entsteht ein Komplexsalz (IV), aus dem nach der Sommelet-Reaktion 3,5,7-Trimethyl-2,6-oktadienal (V) gewonnen wird. Der angefallene Aldehyd (V) wird mit Azeton in einem alkalischen Medium kondensiert.

Das dabei entstehende Pseudo-4-methyljonon-(6,8,10-trimethyl-3,5,9-undekatrien-2-on) (VI) wird bei einer Temperatur von 0 bis 30°C unter Einsatz von BF_3 als Zyklisierungsmittel zyklisiert. Man erhält 4-Methyljonon-[4-(2,4,6,6-tetramethylzyklohexenyl)-3-buten-2-on] (VII). Die Ausbeute beträgt 45–55% (der Theorie, bezogen auf 3,5,7-Trimethyl-2,6-oktadienal), der Reinheitsgrad des Endproduktes beträgt 95%, der Gehalt an α -Isomer 86%. Das Endprodukt weist den Irisduft auf.

Zu einer besseren Erläuterung der vorliegenden Erfindung werden nachstehende Beispiele für die Realisierung des Verfahrens zur Herstellung von 4-Methyljonon angeführt.

Beispiel 1

Einem Gemisch aus 173 g Methylchlorpenten-Isomeren und 147 g Isopren wird eine Lösung des wasserfreien 2% Tetrachlorzins in Dichloräthan tropfenweise hinzugefügt. Die Reaktionstemperatur beträgt bis $+20^\circ\text{C}$. Zwecks Einstellung der Reaktion werden dem Gemisch 10 g Karbamid hinzugefügt. Nach Vermischen, Abstellenlassen und Filtration werden aus dem Gemisch bei einem mittelstarken Vakuum die nichtumgesetzten Ausgangsstoffe abdestilliert, die dann erneut in der Reaktion verwertet werden. Bei einer Temperatur von $58-62^\circ\text{C}$ (2 Torr) werden aus dem Rückstand 126 g Fraktion des 1-Chlor-3,5,7-trimethyl-2,6-oktadiens, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{Cl}$, mit dem Gehalt an 1-Chlor-3,5,7-trimethyl-2,6-oktadien von 74% abdestilliert, die Ausbeute beträgt 58,2% (der Theorie, bezogen auf das umgesetzte Methylchlorpenten). 1-Chlor-3,5,7-trimethyl-2,6-oktadien (Reinheitsgrad des Produktes beträgt 99%) hat Siedepunkt $65^\circ\text{C}/2$ Torr und

$n_D^{20} = 1,4742$, $d_4^{20} = 0,9064$; Molekularmasse ermittelt nach der Massespektrometrie-Verfahren:

Ermittelt 186,7;

Berechnet 186,7;

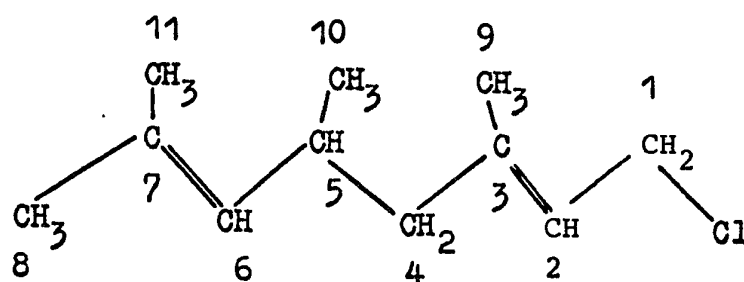
Elementenzusammensetzung:

Ermittelt: C 70,7%, H 10,2%, Cl 18,9%;

Berechnet:

C 70,75%, H 10,26%, Cl 18,99%.

Chemische Verschiebungen des Spektrums, NMR^{13}C



C-1 C-2 C-3 C-4 C-5 C-6 C-7 C-8 C-9
40,5 122,1 141,0 47,7 30,9 130,8 129,8 25,7 16,1

C-10 C-11
20,8 17,8

Man nimmt 100 g der obengenannten Fraktion des 1-Chlor-3,5,7-trimethyl -2,6- oktadien, 66,5 g Hexamethylen-tetramin, 100 g Dichloräthan und 15 ml Methanol, alles wird bei Raumtemperatur vermischt, wonach man 200 ml Wasser hinzufügt. Alles wird erneut vermischt und die Schichten werden getrennt. Die obere wässrige Schicht wird mit Dichlor-äthan gewaschen. Man gibt 48 g Formalin, 100 g 10%ige Essigsäure und 800 g 5%ige wässrige Lösung des Natriumchlorids zu und vermischt. Die obengenannte Lösung wird in einen Destillierkolben eingetropft, der eine wässrige gesättigte Natriumchlorid-Lösung und die Lösung der 10%igen Essigsäure beinhaltet und durch den gleichzeitig Wasserdampf durchgelassen wird. Man destilliert Wasser und 3,5,7-Trimethyl -2,6- oktadienal (39,7 g, Siedepunkt 68–73 °C/1 Torr) ab. Der Reinheitsgrad des Produktes beträgt 86% (cis- und trans-Isomere). Die Ausbeute beträgt 51,8% (der Theorie, bezogen auf 1-Chlor-3,5,7-trimethyl -2,6- oktadien). Danach werden der Lösung, die 70 g Azeton und 10 g 42%iges Ätznatron aufweist, bei einer Temperatur von 20 bis 40 °C und unter Vermischen 43 g des angefallenen Aldehyds tropfenweise während 20 Minuten hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird bei einer Temperatur von 40 °C während 3 Stunden bis zur Entstehung von Pseudo-4-methyljonon vermischt. Dann wird das Gemisch mit 30%iger Essigsäure neutralisiert. Die obere organische Schicht wird abgetrennt. Die wässrige Schicht wird mit Toluol gewaschen, das hinterher der organischen Schicht zugefügt wird. Die letztere wird bei einer Temperatur von 60 °C mit einer gesättigten Natriumchloridlösung bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Die Toluollösung wird über wasserfreien Natriumsulfat getrocknet. Die trockene Toluollösung wird in einer vertikalen Säule mit einem Rührwerk mit 19 g BF₃ bei einer Temperatur von 0 °C gesättigt, wonach man das Gemisch bei einer Temperatur von 30 °C während 30 Minuten vermischt, mit 10%iger Lösung des Ätznatrons neutralisiert, vermischt und abgetrennt. Die organische Schicht wird bei einer Temperatur von 60 °C mit gesättigter Natriumchloridlösung bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Dann wird das Toluol abdestilliert und aus dem Rückstand werden 23,4 g von 4-Methyljonon bei einer Temperatur von 85–86 °C/1 Torr aus-
geschieden.

Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 27,2% (der Theorie, bezogen auf 1-Chlor-3,5,7-trimethyl -2,6- oktadien), der Reinheitsgrad beträgt 95,1% (Gehalt an Keton), der Gehalt an α -Isomer beträgt 86%; $n_D^{20} = 1,495$, $d_4^{20} = 0,9211$, Molekularmasse: Gefunden: 206,3; Berechnet: 206,3; Gefunden: C– 81,6%, H– 10,9%. Berechnet: C– 81,58%, H– 10,75%.

Infrarotspektrum (cm⁻¹): 830 –CH = C<;

1140, 1180, 1196 > C(CH₃)₂; 980–993, 1295 –CH = CH–; 1365 –C(O)–CH₃; 1383, 1430 –CH₃; 1460, 1475 –CH₃, –CH₂–; 1625, 1635 > C = CH–C(O)–; 1675, 1685, 1700 > C = O; 2730 (= 2 × 1365).

Beispiel 2

Einem Gemisch aus 59,3 g Methylchlorpenten und 34 g Isopren wird unter Vermischen 2%ige Lösung des Tetrachlorzinn in White-Sprit-Lösung hinzugefügt. Die Reaktion wird bei einer Temperatur von 20 °C bis 50 °C durchgeführt.

Dann wird das Gemisch abgekühlt. Dann gibt man dem Gemisch 10 ml konzentrierte wässrige Kalziumchloridlösung zu. Das Gemisch wird vermischt, abgeklärt und die wässrige Lösung abgetrennt. Aus dem Reaktionsgemisch werden nichtumgesetzte Komponenten abdestilliert und man erhält 34,4 g Produkt, das 73,2% 1-Chlor-3,5,7-trimethyl -2,6- oktadien enthält. Dem hergestellten Produkt werden 20 g Hexamethylentetramin hinzugefügt. Weiter wird der Prozess ähnlich dem in Beispiel 1 beschriebenen durchgeführt. Man erhält 7,6 g 4-Methyljonon. Die Ausbeute an demselben beträgt 27,3% (bezogen auf 1-Chlor-3,5,7-trimethyl -2,6- oktadien).

Beispiel 3

173 g Methylchlorpenten, 147 g Isopren und 320 g Dichloräthan werden auf – 50 °C abgekühlt. Unter Vermischen wird wasserfreies Zinkchlorid zugegeben. Die Temperatur wird dabei auf + 20 °C erhöht. Zwecks Einstellung der Reaktion gibt man dem Gemisch 10 g Glykol zu. Es wird vermischt, abgeklärt und die Schichten werden entmischt. Aus dem Gemisch werden bei mittelstarkem Vakuum die nichtumgesetzten Ausgangsstoffe abdestilliert, die dem Prozess zurückgeführt werden. Dem Rückstand gibt man 100 g Petroläther (Siedepunkt 80–105 °C), 100 g Methanol und 85 g Hexamethylentetramin zu, vermischt bei Raumtemperatur, wonach man 67 g Wasser zugibt, erneut vermischt und die Schichten abtrennt. Die Wasser-Methanol-Lösung wird dreimal mit Petroläther gewaschen, dann werden 60 g Formalin und 600 g einer wässrigen Lösung, die 10% Essigsäure und 5% Natriumchlorid aufweist, hinzugefügt und vermischt. Im weiteren wird der Prozess ähnlich dem in Beispiel 1 beschriebenen durchgeführt.

Man erhält 27,5 g 4-Methyljonon, die Ausbeute beträgt 26,3% (der Theorie, bezogen auf 1-Chlor-3,5,7-trimethyl -2,6- oktadien).

Beispiel 4

Ein Gemisch aus 31 g Isopren, 23,7 g Methylchlorpenten und 50 ml Dichloräthan wird auf – 50 °C abgekühlt, dann gibt man 0,5 g wasserfreies Aluminiumchlorid zu. Unter intensivem Vermischen wird die Temperatur auf – 10 °C gebracht. Die Reaktion wird durch Hinzufügen dem Gemisch einer 30%igen wässrigen Kalziumchloridlösung in einer Menge von 10 ml beendet. Nach dem Vermischen wird die organische Schicht über wasserfreiem Kalziumchlorid getrocknet. Bei einem mittelstarken Vakuum werden die nichtumgesetzten Ausgangsstoffe abdestilliert, die dann erneut in der Reaktion verwendet werden. Aus dem Rückstand destilliert man 17,9 g Fraktion des 1-Chlor-3,5,7-trimethyl -2,6- oktadiens, C₁₁H₁₉Cl, das 71,8% 1-Chlor-3,5,7-trimethyl -2,6- oktadien aufweist, bei einer Temperatur von 58–62 °C 2 Torr ab. Die Ausbeute beträgt 51,1% (der Theorie, bezogen auf Methylchlorpenten).

Im weiteren wird der Prozess ähnlich dem in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt.

Man erhält 3,9 g 4-Methyljonon, seine Ausbeute beträgt 25% (der Theorie, bezogen auf 1-Chlor-3,5,7-trimethyl -2,6- oktadien).

Beispiel 5

Ein Gemisch aus 23,7 g Methylchlorpenten, 54,4 g Isopren und 0,5 g wasserfreiem Zinkchlorid wird unter Sieden intensiv vermischt. Dann gibt man 30 ml 20%ige wässrige Natriumchloridlösung zu. Das Gemisch wird unter Vermischen abgekühlt, dann abgeklärt, die wässrige Schicht wird abgetrennt, die organische Schicht wird über wasserfreiem Kalziumchlorid getrocknet. Bei einem mittelstarken Vakuum werden die nichtumgesetzten Ausgangsstoffe abgetrieben, die dann erneut in der Reaktion verwertet werden. Aus den

Rückständen destilliert man bei einer Temperatur von 58–62 °C (2 Torr) 15,9 g Fraktion des 1-Chlor-3,5,7-trimethyl-2,6- oktadiens, $C_{11}H_{19}Cl$ ab, die 73,1% 1-Chlor-3,5,7-trimethyl-2,6- oktadien enthält.

Im weiteren wird der Prozess ähnlich dem in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt. Man erhält 3,7 g 4-Methyljonon, seine Ausbeute beträgt 28,2% (der Theorie, bezogen auf 1-Chlor-3,5,7-trimethyl-2,6- oktadien).