

①9



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤1 Int. Cl.³: C 07 C
C 07 C

17/00
21/24

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



①1

①2 PATENTSCHRIFT A5

620 184

②1 Gesuchsnummer: 3682/76

②2 Anmeldungsdatum: 24.03.1976

③0 Priorität(en): 29.03.1975 DE 2513995

②4 Patent erteilt: 14.11.1980

④5 Patentschrift
veröffentlicht: 14.11.1980

⑦3 Inhaber:
BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a.Rh.
(DE)

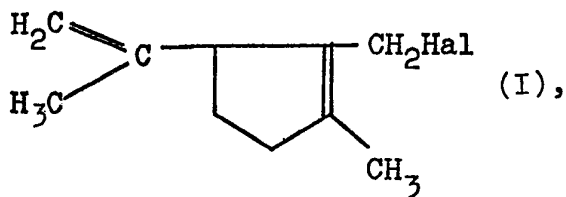
⑦2 Erfinder:
Dr. Werner Hoffmann, Neuhausen (DE)
Dr. Karl von Fraunberg, Bobenheim (DE)

⑦4 Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

⑤4 Verfahren zur Herstellung von neuen Cyclopentenderivaten.

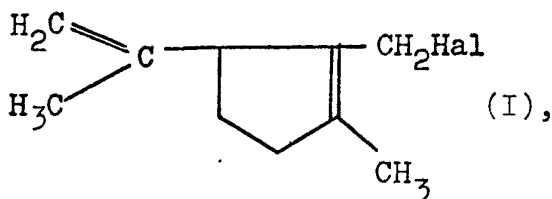
⑤7 Verbindungen der Formel I werden durch Chlorierung, Bromierung oder Jodierung von 1-Methyl-2-methylen-3-isopropenyl-cyclopentan-1-ol bei -50° bis $+100^{\circ}$ C hergestellt.

Die Verbindungen der Formel I sind Zwischenprodukte für die Herstellung von Duftstoffen.



PATENTANSPRUCH

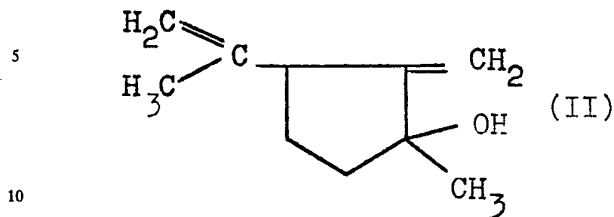
Verfahren zur Herstellung von neuen Verbindungen der Formel I



in der Hal Chlor, Brom oder Jod bedeutet, dadurch gekenn-

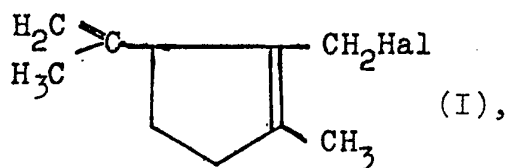
2

zeichnet, dass man 1-Methyl-2-methylen-3-isopropenyl-cyclopentan-1-ol der Formel II



bei -50 bis +100° C mit einem Chlorierungs-, Bromierungs- bzw. Jodierungsmittel umgesetzt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen Cyclopentenderivaten der Formel I

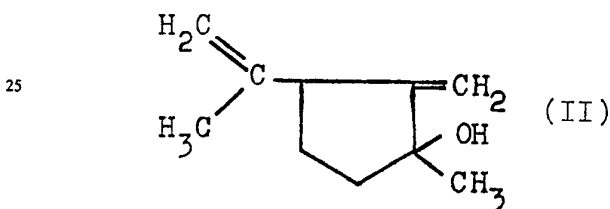


in der Hal Chlor, Brom oder Jod bedeutet.

Viele Verbindungen mit Cyclopentenstruktur haben bekanntermassen Duftstoffcharakter (vgl. z. B. DT-OS 2 405 568), so dass der Erfindung die Aufgabe zugrunde lag, neue Duftstoffe aus der Cyclopentenreihe zugänglich zu machen.

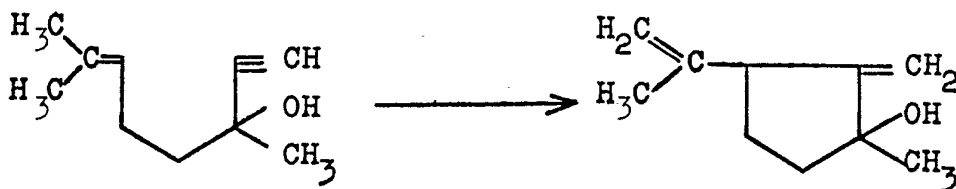
Es wurde gefunden, dass man diese für die Herstellung von Duftstoffen der Cyclopentenreihe wertvollen Verbindungen

auf wirtschaftliche Weise und in hohen Ausbeuten erhält, wenn man 1-Methyl-2-methylen-3-isopropenyl-cyclopentan-1-ol der Formel II



bei -50 bis +100° C mit einem Chlorierungs-, Bromierungs- bzw. Jodierungsmittel umgesetzt.

Das als Ausgangsverbindung dienende Cyclopentanol II ist z. B. nach dem Verfahren der DT-PS 1 082 257 durch Cyclisierung von Dehydrolinalool



zugänglich.

Als Chlorierungs-, Bromierungs- bzw. Jodierungsmittel eignen sich allgemein solche Verbindungen, in denen das Halogen partiell negativ geladen ist, also z. B. Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff sowie Säurehalogenide von Mineralsäuren, wie Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid, Thionylchlorid, Phosgen und die entsprechenden Bromverbindungen. Jodierungsmittel wie Jodwasserstoff können ebenfalls verwendet werden, jedoch bieten diese gegenüber den billigeren Chlor- und Bromverbindungen keine Vorteile.

Es empfiehlt sich, den Alkohol II allmählich mit höchstens stöchiometrischen Mengen des Halogenierungsmittels zu versetzen, damit eine Addition von Halogenwasserstoff an die Isopropenylgruppe unterdrückt wird.

Man kann die Halogenierung mit und ohne Lösungsmittel durchführen, jedoch wird die Mitverwendung eines inerten Lösungsmittels wie Benzol, Toluol, Pentan, Cyclohexan, Äther, Aceton, Methylenchlorid oder Dimethylformamid bevorzugt.

Verwendet man Halogenwasserstoffe als Halogenierungsmittel, so stört die Gegenwart von Wasser nicht, und man kann infolgedessen z. B. wässrige Salzsäure einsetzen.

Je nach Reaktivität des Halogenierungsmittels nimmt man die Umsetzung im angegebenen Temperaturbereich bei höhe-

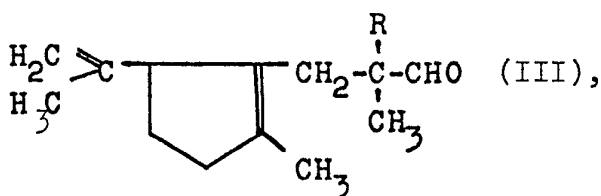
ren oder tieferen Temperaturen vor. Allgemein bevorzugt wird das Arbeiten zwischen -20° C und Raumtemperatur.

In einigen Fällen verläuft die Umsetzung schneller, wenn geringe Mengen eines tertiärenamins wie Pyridin zugegen sind. Bei Verwendung von Halogenwasserstoff als Halogenierungsmittel hat ferner die Gegenwart von Kupfer oder von Kupfersalzen wie Kupfer-I-chlorid oder Kupfer-II-acetat einen beschleunigenden Einfluss.

Die Aufarbeitung der Halogenierungsgemische erfolgt vorteilhaft in üblicher Weise, indem man etwa zunächst die Feststoffe abfiltriert, die organische Phase von einer eventuell vorhandenen wässrigen Phase abtrennt, die organische Phase zunächst mit wässriger Sodalösung und sodann mit Wasser wäscht und nach dem Trocknen fraktioniert destilliert.

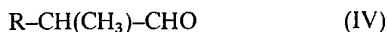
Sofern sich neben den gewünschten Verfahrensprodukten die isomeren 1-Halogen-2-methylverbindungen gebildet haben, lassen sich diese bei -50° C bis +100° C durch Behandeln mit Säuren wie Chlor- oder Bromwasserstoff, Schwefelsäure oder auch Lewisäuren in die Verbindungen I umlagern.

Die Verfahrensprodukte I sind wertvolle Zwischenprodukte für die Herstellung von Duft- und Aromastoffen des Typs III



wobei R eine C₁ bis C₃-Alkylgruppe bedeutet.

Man kann diese Verbindungen herstellen, indem man I in Gegenwart von Basen mit Aldehyden IV



umsetzt. Da das Halogen hierbei ohnehin abgespalten wird, kommt den Chlorderivaten I die grössere wirtschaftliche Bedeutung zu. Die Bromderivate bieten nur im Falle reaktionsträger Aldehyde IV einen Vorteil. Die Verbindungen III sowie auch deren Derivate mit etwa bis zu sechs zusätzlichen C-Atomen, die man durch Acetalisierung oder Hydrierung der Aldehydgruppe erhält – die im letztgenannten Fall entstehenden Hydroxymethylgruppen können mit niederen Fettsäuren verestert sein – eignen sich hervorragend als Duftstoffe für Haushaltspräparate (Waschmittel, Spülmittel, Reinigungsmittel, Bodenpflegemittel) und Kosmetika aller Art. Darüberhinaus sind diese Duftstoffe über die erfindungsgemäss hergestellten Zwischenprodukte technisch gut zugänglich.

Beispiel 1

1-Methyl-2-chlormethyl-3-isopropenylcyclopent-1-en

In eine Lösung aus 1520 g (10 Mol) II und 1500 ml Toluol, in der 50 g Kupferpulver aufgeschlämmt waren, wurden bei –20° C im Laufe von 6 Stunden 350 g (9,6 Mol) Chlorwasser-

3

stoff eingeleitet. Nach Abtrennung des Kupfers wurde die Lösung mit 20 g Kaliumcarbonat versetzt, bei 50 Torr und 60° C vom Toluol befreit und bei 28 bis 42° C und 0,1 Torr von den nichtflüchtigen Bestandteilen abdestilliert. Die Fraktionierung des Destillats lieferte das gewünschte Verfahrensprodukt in 87%iger Ausbeute; Sdp. 32° C/0,05 Torr; n_D²⁵ = 1,4928.

5

Beispiel 2

1-Methyl-2-chlormethyl-3-isopropenylcyclopent-1-en

In eine Lösung aus 760 g (5 Mol) II, 440 g Dimethylformamid und 2000 ml Toluol wurden bei 0 bis +5° C im Laufe von 6 Stunden 530 g (5,5 Mol) Phosgen eingeleitet. Die Lösung wurde mit 1000 ml Wasser versetzt und die wässrige Phase wurde zweimal mit je 100 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zunächst mit Sodalösung und sodann mit Wasser gewaschen. Die destillative Aufarbeitung lieferte das Verfahrensprodukt in 78%iger Ausbeute.

15

Beispiel 3

1-Methyl-2-chlormethyl-3-isopropenylcyclopent-1-en

Eine Lösung aus 31 g (0,2 Mol) II und 100 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur im Laufe einer Stunde mit 24 g (0,2 Mol) Thionylchlorid versetzt. Die Aufarbeitung analog Beispiel 2 lieferte das Verfahrensprodukt in 90%iger Ausbeute.

25

Beispiel 4

1-Methyl-2-brommethyl-3-isopropenylcyclopent-1-en

Eine Lösung aus 32 g (0,2 Mol) II, 80 ml Pentan und 4 ml Pyridin wurde im Laufe einer Stunde bei –40° C mit einer Lösung aus 24 g (0,1 Mol) Phosphortribromid und 30 ml Pentan versetzt. Die Aufarbeitung analog Beispiel 2 lieferte das Verfahrensprodukt in 81%iger Ausbeute; Sdp. 40 bis 42° C/0,05 Torr; n_D²⁵ = 1,5064.

30