



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 658 647 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 07 C 49/597
C 07 C 49/657

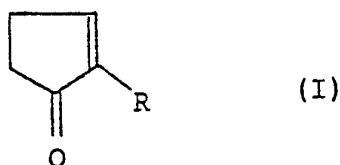
Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer:	1876/84	㉚ Inhaber:	Sumitomo Chemical Company, Limited, Osaka-shi/Osaka (JP)
㉑ Anmeldungsdatum:	13.04.1984		
㉓ Priorität(en):	19.04.1983 JP 58-69566	㉛ Erfinder:	Shiota, Katsuyuki, Toyonaka-shi (JP) Tanaka, Kunihiko, Nara-shi (JP) Minai, Masayoshi, Moriyama-shi (JP)
㉔ Patent erteilt:	28.11.1986		
㉕ Patentschrift veröffentlicht:	28.11.1986	㉜ Vertreter:	A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel

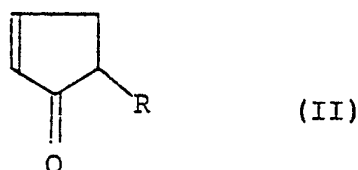
⑤④ Verfahren zur Herstellung von 2-Cyclopentenonen.

⑤⑦ Es wird ein Verfahren zur Herstellung von 2-Cyclopentenonen der Formel I



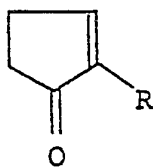
worin R die oben angegebene Bedeutung besitzt, in Gegenwart von 1,8-Diaza-bicyclo[5,4,0]undecen oder seinem Salz mit einer organischen Säure erhitzt. Nach diesem Verfahren, das auch in industriellem Massstab leicht durchführbar ist, werden sehr gute Ausbeuten erhalten. Die erhaltenen 2-Cyclopentenone sind Zwischenprodukte für Parfüme, Heilmittel und Agrochemikalien.

beschrieben, worin R eine Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder substituierte oder nicht-substituierte Aryl- oder Aralkylgruppe bedeutet, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man 4-Cyclopentenone der Formel (II)

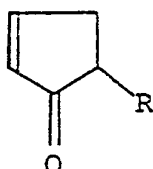


PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von 2-Cyclopentenonen der Formel (I)



worin R eine Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder substituierte oder nicht-substituierte Aryl- oder Aralkylgruppe bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man 4-Cyclopentenone der Formel (II)

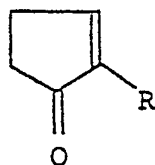


worin R die oben angegebene Bedeutung besitzt, in Gegenwart von 1,8-Diaza-bicyclo[5,4,0]undecen oder seinem Salz mit einer organischen Säure erhitzt.

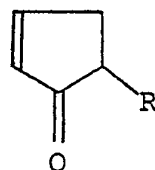
2. Verfahren zur Herstellung von 2-Cyclopentenonen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Säure Phenol, Cresol, Ölsäure oder Octylsäure ist.

3. Verfahren zur Herstellung von 2-Cyclopentenonen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Säure Phenol oder Octylsäure ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-Cyclopentenonen der Formel (I)



worin R eine Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder eine substituierte oder nicht-substituierte Aryl- oder Aralkylgruppe darstellt, durch Umlagerung von 4-Cyclopentenonen der Formel (II)



worin R die oben angegebene Bedeutung besitzt.

2-Cyclopentenone der Formel (I) sind wertvolle Verbindungen als Zwischenprodukte für Jasmonat und Jasmon, die ein Parfüm darstellen, und Prostaglandine, die Heilmittel sind, sowie für Agrochemikalien.

Die üblichen gut bekannten Verfahren zur Herstellung dieser 2-Cyclopentenone umfassen die Umlagerung von 4-Cyclopentenonen mit Alkali wie z.B. KOH oder Lewis-Säure, wie z.B. BF_3 , als Katalysator (Tetrahedron, 39-40, 1979; japanische offengelegte Patentanmeldung Nr. 56431/1976), ihre Umlagerung durch Erhitzen auf 250 bis 300°C ohne Katalysator, und dergleichen. Jede dieser Methoden hat jedoch den Nachteil, dass die Ausbeute unzureichend ist und sich ausserdem grosse Mengen an Nebenprodukten bilden, so dass sie als industrielles Verfahren nicht befriedigend sind.

Aufgabenstellung der vorliegenden Erfindung war deshalb die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von 2-Cyclopentenonen

durch Umlagerung von 4-Cyclopentenonen, das mit einer hohen Ausbeute verläuft und in der Industrie leicht durchführbar ist. Es wurde gefunden, dass in dieser Hinsicht ein hervorragender Effekt erzielt werden kann, wenn die Umlagerung mit einer bestimmten Verbindung als Katalysator durchgeführt wird. Dieses Verfahren ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

(I) Erfindungsgemäss wird ein Verfahren zur Herstellung von 2-Cyclopentenonen der voranstehenden Formel (I) bereitgestellt, das dadurch gekennzeichnet ist, dass 4-Cyclopentenone der voranstehenden Formel (II) durch Erhitzen in Gegenwart von 1,8-Diaza-bicyclo[5,4,0]undecen (nachfolgend als DBU bezeichnet) oder seinen Salzen mit organischen Säuren umgelagert wird.

Die erfindungsgemäss als Ausgangsmaterial verwendeten 4-Cyclopentenone können unter Verwendung von z.B. Furancarbinolen als Ausgangsmaterial leicht hergestellt werden (japanische veröffentlichte Patentanmeldung Nr. 95935/1982).

Nach dieser Methode werden die 4-Cyclopentenone manchmal als Mischung mit 2-Cyclopentenonen erhalten, die die erfindungsgemässen Zielverbindungen darstellen. Erfindungsgemäss ist es jedoch nicht notwendig, dass die 4-Cyclopentenone, die das Ausgangsmaterial darstellen, eine einzelne Substanz sind, sondern sie können eine Mischung von Cyclopentenonen, die 2-Cyclopentenone in irgendeinem Verhältnis enthalten, darstellen.

Die folgenden Verbindungen werden als Beispiele für 4-Cyclopentenone genannt, die durch die erfindungsgemässe Umlagerung durch Verschiebung der Doppelbindung von der 4-Stellung in die 2-Stellung in 2-Cyclopentenone übergeführt werden: 2-Methyl-4-cyclopentenon, 2-Äthyl-4-cyclopentenon, 2-n-Propyl-4-cyclopentenon, 2-Isopropyl-4-cyclopentenon, 2-n-Butyl-4-cyclopentenon, 2-Isobutyl-4-cyclopentenon, 2-n-Pentyl-4-cyclopentenon, 2-Isopentyl-4-cyclopentenon, 2-n-Hexyl-4-cyclopentenon, 2-n-Heptyl-4-cyclopentenon, 2-Allyl-4-cyclopentenon, 2-(2-cis-Butenyl)-4-cyclopentenon, 2-(2-cis-Pentenyl)-4-cyclopentenon, 2-(2-trans-Pentenyl)-4-cyclopentenon, 2-(3-cis-Hexenyl)-4-cyclopentenon, 2-Cyclopentyl-4-cyclopentenon, 2-Cyclohexyl-4-cyclopentenon, 2-Cycloheptyl-4-cyclopentenon, 2-Phenyl-4-cyclopentenon, 2-Tolyl-4-cyclopentenon und 2-Benzyl-4-cyclopentenon.

(I) In der erfindungsgemässen Umlagerung wird DBU oder seine Salze mit organischen Säure als Katalysator verwendet und die verwendete Menge des Katalysators beträgt im allgemeinen das 0,0005- bis 10fache des Gewichtes, vorzugsweise 0,001- bis 5fache des Gewichtes, bezogen auf 4-Cyclopentenone oder eine Mischung von Cyclopentenonen.

Wenn DBU in Form eines Salzes einer organischen Säure verwendet wird, umfasst die organische Säure z.B. aromatische Verbindungen mit einer OH-Gruppe, wie z.B. Phenol, Cresol usw., und Fettsäuren, wie z.B. Ölsäure, Octylsäure usw.

(II) Die Reaktion kann ohne Lösungsmittel durchgeführt werden, aber ein Lösungsmittel kann verwendet werden, wenn dies notwendig erscheint.

Als solche Lösungsmittel können Lösungsmittel verwendet werden, die gegenüber der Reaktion inert sind, z.B. Wasser und Alkohole, Äther, Ketone und aliphatische, aromatische oder halogenierte Kohlenwasserstoffe wie z.B. Methanol, Äthanol, Isopropylalkohol, Äthylenglykol, Diäthyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan, Methylisobutylketon, DMF, DMSO, Benzol, Toluol, Chloroform, Dichlormethan und dergleichen. Diese Lösungsmittel können allein oder in Kombination verwendet werden.

Wenn ein Lösungsmittel verwendet wird, ist seine Menge nicht besonders begrenzt, aber im allgemeinen beträgt sie das 1- bis 20fache des Gewichtes, bezogen auf 4-Cyclopentenone oder eine Mischung von Cyclopentenonen.

Die Reaktionstemperatur beträgt im allgemeinen 20 bis 220°C, vorzugsweise 50 bis 200°C.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren können somit 2-Cyclopentenone leicht und mit hoher Ausbeute erhalten werden. Daneben ist es ein weiterer Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens, dass für die Herstellung von Jasmonat unter Verwendung von 2-Cyclo-

pentenen als Ausgangsmaterial die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltene Reaktionslösung als solche als Ausgangsmaterial für diese Herstellung verwendet werden kann, ohne das DBU daraus zu entfernen. Das ist deshalb sehr vorteilhaft, weil bei der Herstellung von 2-Cyclopentenonen unter Verwendung eines Alkali oder Lewis-Säure als Katalysator gemäss konventioneller Verfahren der Katalysator aus der erhaltenen Reaktionslösung entfernt werden muss.

Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele veranschaulicht. In den Beispielen bedeuten alle Teile Gewichtsteile.

Beispiel 1:

In einen mit einem Rührer, Thermometer und Kühler versehenen Vierhalskolben werden 4 Teile 2-Pentyl-4-cyclopentenon, 16 Teile Toluol und 2 Teile DBU gegeben, und die Mischung unter Rückfluss 2 Stunden lang in einem Stickstoffstrom gerührt. Die quantitative Analyse mittels Gaschromatographie ergab, dass 3,96 Teile 2-Pentyl-2-cyclopentenon erhalten wurden. Die Ausbeute der Isomerisierung betrug 99,0%.

Beispiel 2:

4 Teile 2-Pentyl-4-cyclopentenon und 0,04 Teile DBU wurden in die in Beispiel 1 verwendete Apparatur gegeben und 2 Stunden lang in einem Stickstoffstrom bei 150° C gerührt. Die quantitative Analyse mittels Gaschromatographie ergab, dass 3,94 Teile 2-Pentyl-2-cyclopentenon erhalten wurden. Die Ausbeute der Isomerisierung betrug 98,5%.

Beispiel 3:

4 Teile 2-Pentyl-4-cyclopentenon und 0,04 Teile DBU wurden in

die im Beispiel 1 verwendete Apparatur gegeben und 7 Stunden lang in einem Stickstoffstrom bei 120° C gerührt. Die quantitative Analyse mittels Gaschromatographie ergab, dass 3,92 Teile 2-Pentyl-2-cyclopentenon erhalten wurden. Die Ausbeute der Isomerisierung betrug 98,0%.

Beispiel 4:

In die im Beispiel 1 verwendete Apparatur wurden 4 Teile einer Mischung von 2-Pentyl-4-cyclopentenon (A) und 2-Pentyl-2-cyclopentenon (B) (Gewichtsverhältnis von (A) zu (B) = 20:80) und 0,04 Teile DBU gegeben und die Mischung 4 Stunden lang in einem Stickstoffstrom bei 120° C gerührt. Die quantitative Analyse mittels Gaschromatographie ergab, dass 3,96 Teile 2-Pentyl-2-cyclopentenon erhalten wurden. Die Ausbeute der Isomerisierung betrug 99,0%, bezogen auf (A) + (B).

Beispiel 5:

In die im Beispiel 1 verwendete Apparatur wurden 4 Teile einer Mischung von 2-Pentyl-4-cyclopentenon (A) und 2-Pentyl-2-cyclopentenon (B) (Gewichtsverhältnis von (A) zu (B) = 20:80) und 0,04 Teile DBU-Phenolsalz zugegeben und die Mischung 6 Stunden lang in einem Stickstoffstrom bei 120° C gerührt. Die quantitative Analyse mittels Gaschromatographie ergab, dass 3,95 Teile von 2-Pentyl-2-cyclopentenon erhalten wurden. Die Ausbeute der Isomerisierung betrug 98,7%, bezogen auf (A) + (B).

Beispiele 6 bis 12:

Die Reaktion wurde gemäss Beispiel 3 unter Verwendung verschiedener 4-Cyclopentenone durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

	Material (II)	Katalysator		Reaktionsbedingungen	Ausbeute an 2-Cyclopentenon
	R	Name	verwendete Menge, bezogen auf (II)		
6	n-Pentyl	DBU-Octylsäure-Salz	1/100	120° C × 8 Std.	97%
7	2-cis-Pentenyl	DBU	1/100	120° C × 5 Std.	98%
8	Phenyl	DBU	1/100	120° C × 6 Std.	96%
9	Cyclohexyl	DBU-Phenol-Salz	1/100	120° C × 6 Std.	98%
10	Allyl	DBU	1/100	120° C × 6 Std.	96%
11	n-Propyl	DBU	1/100	120° C × 6 Std.	98%
12	Benzyl	DBU	1/100	120° C × 7 Std.	95%

Vergleichsbeispiel

In die in Beispiel 1 verwendete Apparatur wurden 4 Teile 2-Pentyl-4-cyclopentenon, 40 Teile einer 2,0%igen wässrigen KOH-Lösung und 20 Teile Methanol gegeben und die Mischung 6 Stunden lang in einem Stickstoffstrom unter Rückfluss gerührt. Nach Be-

55 endigung der Reaktion wurden Neutralisation, Extraktion, Trennung und Konzentration durchgeführt. Die quantitative Analyse des konzentrierten Rückstandes mittels Gaschromatographie zeigte, dass 3,02 Teile 2-Pentyl-2-cyclopentenon erhalten wurden. Die Ausbeute der Isomerisierung betrug 75,5%.