



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤① Int. Cl.³: C 07 C 69/533
C 07 C 57/03

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



⑫ FASCICULE DU BREVET A5

634 815

⑳ Numéro de la demande: 9136/78

⑦③ Titulaire(s):
Firmenich S.A., Genève 8

②② Date de dépôt: 30.08.1978

②④ Brevet délivré le: 28.02.1983

④⑤ Fascicule du brevet
publié le: 28.02.1983

⑦② Inventeur(s):
Martin Petrzilka, Kaiseraugst

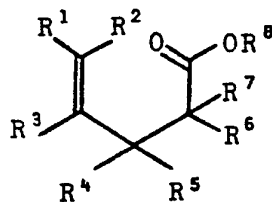
⑤④ Procédé pour la préparation d'esters et acides gamma, delta-insaturés.

⑤⑦ On décrit un procédé pour la préparation d'acides et d'esters γ , δ -insaturés utilisables dans le domaine des arômes et de la parfumerie.

Le procédé consiste en trois étapes et permet l'obtention des acides et esters désirés avec un bon rendement à partir d'un éther alkyl-vinyle et d'un alcool allylique en utilisant un halogénure de benzène-sélényle.

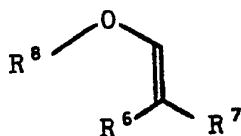
REVENDICATIONS

1. Procédé pour la préparation d'un ester de formule



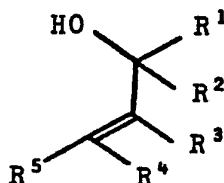
dans laquelle chacun des symboles R^1 à R^7 , identiques ou différents, représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, et R^8 sert à définir un radical alkyle, caractérisé en ce qu'on:

a) traite un éther alkylvinyle de formule

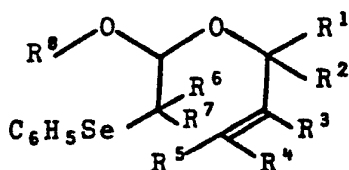


avec un halogénure de benzènesélenyle,

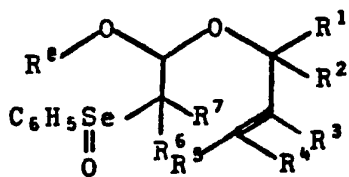
b) ajoute au mélange de réaction ainsi obtenu un alcool allylique de formule



pour fournir un acétal de formule

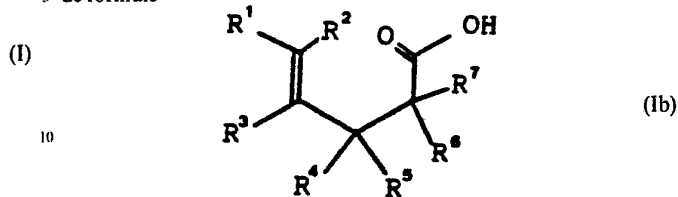


c) oxyde ledit acétal pour donner le composé de formule



d) soumet l'oxyde (V) ainsi obtenu à un réarrangement thermique intramoléculaire.

2. Utilisation d'un ester obtenu par le procédé selon la revendication 1 en tant que produit de départ pour la préparation d'un acide de formule



dans laquelle chacun des symboles R^1 à R^7 , identiques ou différents, représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, caractérisée en ce que ledit ester est saponifié.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'addition de l'halogénure de benzènesélenyle à l'éther alkylvinyle s'effectue en présence d'un solvant organique polaire.

4. Procédé suivant les revendications 1 et 3, caractérisé en ce que l'halogénure de benzènesélenyle est le bromure de benzènesélenyle.

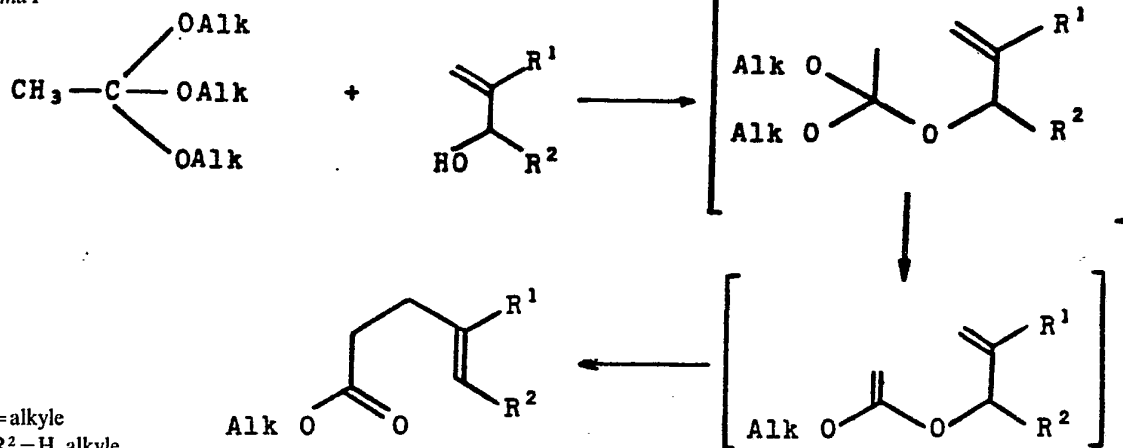
5. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le réarrangement thermique intramoléculaire de l'oxyde de formule (V) s'effectue dans un solvant organique inerte et à une température voisine de la température d'ébullition du solvant choisi.

6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que le solvant organique inerte est le m-xylène.

Parmi les acides et esters aliphatiques, qui trouvent une utilisation courante dans l'industrie des arômes et celle de la parfumerie, figurent notamment certains dérivés γ,δ -insaturés dont plusieurs sont des composés d'origine naturelle. C'est précisément au titre d'agents aromatisants, dans des compositions de nature variée, que des acides, tels les acides pent-4-énoïque, hept-4-énoïque et 3-méthyl-déc-4-énoïque, ont trouvé une utilisation particulièrement intéressante.

Parmi les dérivés esters, il convient notamment de mentionner l'hept-4-énoate et l'oct-4-énoate d'éthyle, composés de structure isomérique trans, identifiés dans une fraction extraite de l'arôme du fruit de la passion. Nombreuses sont à ce jour les méthodes de synthèse destinées à la préparation des composés susmentionnés. Des développements relativement récents ont permis l'application du réarrangement, dit de Claisen, à la synthèse d'acides et d'esters γ,δ -insaturés. Par exemple, Johnson [voir: W.S. Johnson *et al.*, «J. Amer. Chem. Soc.», 92, 741 (1970)] a décrit la préparation d'esters insaturés à partir d'un alcool allylique et d'un orthoacétate d'alkyle suivant le schéma réactionnel que voici:

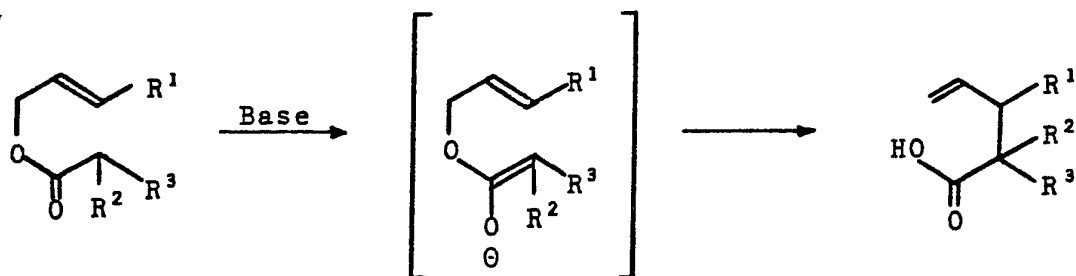
Schéma I



Une autre méthode développée par Ireland [voir: R.E. Ireland *et al.*, «J. Amer. Chem. Soc.», 94, 5897 (1972) et «Tetrahedron Let-

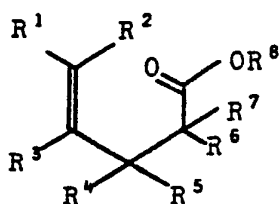
ters», 1975, 3975] utilise le principe du réarrangement d'un énolate d'ester allylique formé *in situ* à partir d'un ester allylique, conformément au schéma suivant:

Schéma II



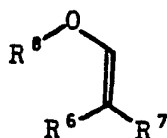
$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{alkyle}$

La présente invention apporte une solution nouvelle et originale au problème de la préparation d'acides et d'esters γ,δ -insaturés. Elle a en effet pour objet un procédé pour la préparation d'un ester de formule



dans laquelle chacun des symboles R^1 à R^7 , identiques ou différents, représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, et R^8 sert à définir un radical alkyle, caractérisé en ce qu'on:

a) traite un éther alkylvinylique de formule



avec un halogénure de benzènesélenyle,

b) ajoute au mélange de réaction ainsi obtenu un alcool allylique de formule

20

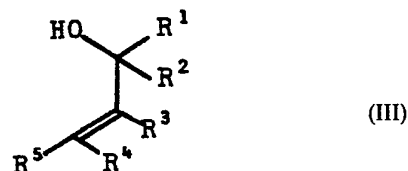
(I)

25

30

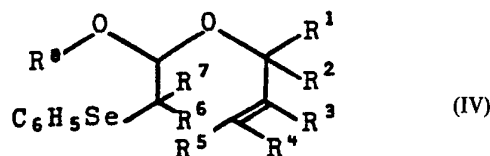
(II)

35



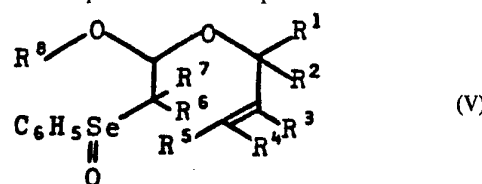
(III)

pour fournir un acétal de formule



(IV)

c) oxyde ledit acétal pour donner le composé de formule



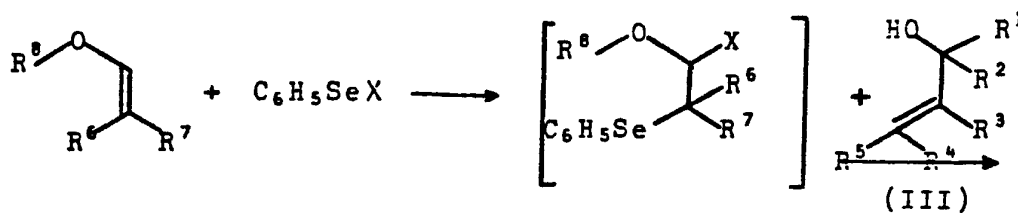
(V)

d) soumet l'oxyde (V) ainsi obtenu à un réarrangement thermique intramoléculaire.

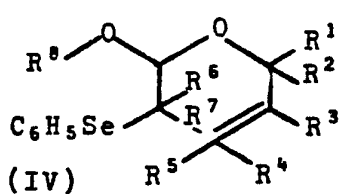
L'ester ainsi obtenu peut être soumis à une transformation facultative supplémentaire. Par saponification, il permet en effet la préparation de l'acide γ,δ -insaturé correspondant.

Le procédé de l'invention est illustré par le schéma réactionnel suivant:

Schéma III

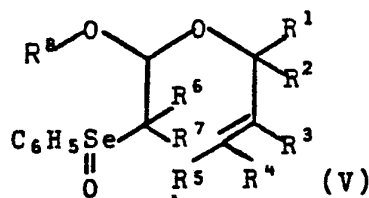


(III)



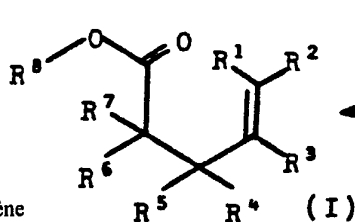
(IV)

oxydation



(V)

réarrangement thermique



(I)

X = halogène

Alcool allylique de départ	Acide obtenu	Rendement *
	1.	78%
	2.	95%
	3.	80%
	4.	96%
	5.	100%

* calculé sur la base du dérivé oxydé de sélénium

Leurs données analytiques étaient les suivantes:

1. *Acide pent-4-ène-1-oïque*

IR(CHCl₃): 1708, 1648, 923 cm⁻¹;

RMN(CDCl₃): 2,44; 4,90-5,22 (2H, m); 5,63-6,08 (1H, m); 11,41 (1H, s) δ ppm;

SM: 100 (M⁺), 91, 55 (100%), 41.

2. *Acide 3-méthylpent-4-ène-1-oïque*

IR(CHCl₃): 1708, 1643, 922 cm⁻¹;

RMN(CDCl₃): 1,13 (3H, d, J=6); 2,30-2,51 (2H, m); 2,51-2,92 (1H, m); 4,89-5,24 (2H, m); 5,86 (1H, d × d × d, J=17, 10 et 6,5); 10,71 δ ppm;

SM: 114 (M⁺), 99, 91, 69, 55 (100%), 41.

3. *Acide hextrans-4-ène-1-oïque*

IR(CHCl₃): 1710, 975 cm⁻¹;

³⁰ RMN(CDCl₃): 1,67 (3H, d, J=4); 2,16-2,58 (4H, m); 5,40-5,60 (2H, m); 10,50 (1H) δ ppm;

SM: 114 (M⁺), 99, 96, 73, 68, 60, 55 (100%), 41.

5. *Acide 5-méthylhex-4-ène-1-oïque*

³⁵ IR(CHCl₃): 1708, 1655, 1040, 831 cm⁻¹;

RMN(CDCl₃): 1,63 (et 1,70 (6H, 2s); 2,38 (4H); 5,02-5,29 (1H); 10,43 (1H) δ ppm;

SM: 128 (M⁺), 92, 91, 69, 65, 51, 41, 39 (100%).

⁴⁰ Comme il a été montré lors de la préparation de l'acide hextrans-4-ène-1-oïque, le procédé de l'invention permet l'obtention d'acides et d'esters γ,δ-insaturés dans lesquels la double liaison γ,δ se trouve sous sa forme isomérique trans; le réarrangement thermique intramoléculaire est donc de nature éminemment stéréospécifique.