



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8304146**

Nederland

⑲ NL

- 
- ⑤4 **Werkwijze voor het bereiden van cis-jasmon.**
- ⑤1 Int.Cl<sup>8</sup>: C07C 49/647, C07C 45/68.
- ⑦1 Aanvrager: International Flavors & Fragrances Inc. te New York.
- ⑦4 Gem.: Ir. L.W. Kooy c.s.  
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade  
Dr. Kuiperstraat 6  
2514 BB 's-Gravenhage.

- 
- ②1 . Aanvraag Nr. 8304146.
- ②2 Ingediend 2 december 1983.
- ③2 Voorrang vanaf 15 januari 1976, 15 januari 1976, 11 augustus 1976, 11 augustus 1976, 11 november 1976, 11 november 1976, 22 december 1976, 22 december 1976.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummers van de voorrangsaanvragen: 649544 , 649552 , 713357 , 713429 , 740948 , 741088 , 753453 , 753617 .
- ⑥2 Afsplitsing van O.A. 7700367 (ingediend 14 januari 1977).

- 
- ④3 Ter inzage gelegd 2 april 1984.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

---

### Werkwijze voor het bereiden van cis-jasmon

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het bereiden van cis-jasmon, een in het bijzonder voor de parfumindustrie belangrijke stof.

De uitvinding beoogt een nieuwe werkwijze voor de bereiding van cis-jasmon te verschaffen. Bij deze werkwijze laat men 3-methylcyclopentenon-2 met cis-pent-2-enyl-1-halogenide reageren bij aanwezigheid van één of meer inerte oplosmiddelen, waterige alkalihydroxiden en één of meer "fase-overdrachtsmiddelen". De reactie wordt uitgevoerd in een 2-fase systeem en kan worden toegelicht door het reactieschema A, waarin X chloor of broom en M een alkalimetaal voorstelt.

Meer in het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het bereiden van cis-jasmon met de formule 1, met het kenmerk, dat men 3-methyl cyclopentenon-2 met de formule 2 innig mengt met een cis pentenylhalogenide met de formule 3, bij aanwezigheid van een base en een "fase-overdrachtsmiddel" met de algemene formule 4, waarin tenminste één van de groepen  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  en  $R_4$  voorstelt  $C_6-C_{14}$  aryl,  $C_6-C_{10}$  aralkyl,  $C_6-C_{20}$  alkyl,  $C_6-C_{14}$  alkaryl of  $C_6-C_{20}$  alkenyl en de andere groepen  $R_2$ ,  $R_3$  en  $R_4$  voorstellen  $C_1-C_8$  alkyl en  $Z^-$  een anion is, gekozen uit een halogeenanion of een hydroxylanion, terwijl X chloor of broom voorstelt waarbij de reactie wordt uitgevoerd in een vloeibaar 2-fasen systeem, de reactietemperatuur ligt in het traject van  $30-200^\circ\text{C}$ , de molaire verhouding van 3-methyl cyclopentenon-2 tot cis pent-2-enyl halogenide ligt in het traject van 0,5:1,5 tot 1,5:0,5, de concentratie aan "fase-overdrachtsmiddel" in de reactiemassa ligt in het traject van 0,5 g fase-overdrachtsmiddel per

8304146


mol 3-methyl cyclopentenon-2 tot 25 g fase-overdrachtsmiddel per mol 3-methylcyclopentenon-2, in het voor het reactiesysteem inert oplosmiddel, gekozen uit toluen, benzeen, o-xyleen, m-xyleen, p-xyleen, ethylbenzeen, n-hexaan en cyclohexaan, dat men het ver-  
5 kregen produkt gefractioneerd destilleert, waarbij een residu en een destillaat worden gevormd en dat men het cis-jasmon uit het destillaat wint.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding bevinden de reagentia voor de werkwijze en de base zich respectievelijk  
10 in twee niet-mengbare fases; een organische fase en hetzij (1) een waterige base-fase of (2) een vaste base-fase, waarbij de reagentia zich nagenoeg geheel in de eerste, organische fase en de base zich nagenoeg geheel in de tweede fase bevindt.

Voorbeelden van geschikte fase-overdrachts-  
15 middelen zijn onder andere:  
tricaprylmethylammoniumchloride,  
cetyltrimethylammoniumbromide en  
benzyltrimethylammoniumhydroxyde  
De tijdsduur van de reactie is omgekeerd evenredig met de reactie-  
20 temperatuur en kan in het algemeen variëren van 30 minuten tot 10 uur.

De molaire verhouding van 3-methylcyclopentenon-2 tot cis-pent-2-enyl-1-halogenide ligt bij voorkeur in het traject van 1:1 tot 1:1,2. De molaire verhouding van base tot  
25 cis-pent-2-enyl-1-halogenide kan liggen in het traject van ongeveer 0,75:1 tot ongeveer 1,5:1, waarbij een verhouding van ongeveer 1:1 tot ongeveer 1,2:1 de voorkeur verdient. De voorkeursconcentratie aan fase-overdrachtsmiddel ligt in het traject van 2,5-7,5 g fase-overdrachtsmiddel per mol 3-methyl cyclopentenon-2.

30 De werkwijze wordt bij voorkeur uitgevoerd bij atmosferische druk. Lagere of hogere drukken beïnvloeden de uiteindelijke opbrengst echter niet in ongunstige zin. Als base wordt bij voorkeur natrium- of kaliumhydroxyde gebruikt.



8304146

De volgende voorbeelden lichten de uitvinding nader toe.

Voorbeeld I

Bereiding van cis-jasmon

5 In een reaktiekolf van 250 ml, voorzien van verwarmingsmantel, koeler, roerder, thermometer en druppeltrechter, brengt men een oplossing van 21,3 g natriumhydroxyde en 21,3 g water. Daarna wordt 20 g toluen en 1,5 g tricaprylmethylammoniumchloride (ALIQUAT 336<sup>®</sup>, in de handel gebracht door General Mills  
10 Chemicals Inc.) bij het mengsel gevoegd. De reaktiemassa wordt vervolgens tot terugvloeien (102°C) verhit en in de loop van een uur wordt een mengsel van 35 g cis-pent-2-enyl-1-chloride en 24,5 g 3-methylcyclopentenon-2 onder terugvloeien bij de reaktiemassa  
15 gevoegd. Men laat de reaktiemassa daarna nog 4 uur terugvloeien, waarna deze wordt gemengd met 100 ml koud water en overgebracht in een scheitrechter.

De organische laag wordt afgescheiden, neutraal gewassen en het oplosmiddel wordt afgestript. De overblijvende  
20 olie wordt daarna achtergehouden en gemengd met het reactieproduct van voorbeeld II voordat destillatie plaats heeft.

Voorbeeld II

Bereiding van cis-jasmon

In een reaktiekolf van 1 l, voorzien van verwarmingsmantel, koeler, thermometer, druppeltrechter en roerder,  
25 brengt men een oplossing van 106,5 g natriumhydroxyde in 106,5 g water. Daarna wordt 100 g toluen en 7,5 g tricaprylmethylammoniumchloride bij het mengsel gevoegd. Het mengsel wordt tot terugvloeien verhit en in de loop van een uur wordt een mengsel van 122,5 g  
30 3-methylcyclopentenon-2 en 175 g cis-pent-2-enyl-1-chloride bij de reaktiemassa gevoegd. De reaktiemassa wordt daarna 2 uur tot terugvloeien verhit, waarna er 250 ml water aan wordt toegevoegd en het verkregen mengsel wordt overgebracht in een scheitrechter.

De organische laag wordt afgescheiden, neu-



8304146

traal gewassen en het oplosmiddel wordt afgestriipt.

De achterblijvende olie wordt daarna gemengd met het produkt van voorbeeld I en het verkregen produkt wordt gecombineerd met 17 g Primol<sup>®</sup>, 7 g triethanolamine en overgehaald om de volgende frakties te verkrijgen.

Fraktie no.	damp-temperatuur (°C)	vloeistof-temperatuur (°C)	Vacuüm mm	Gewicht (g)
1	43-120	91-159	2,6	27,3
10 2	125	162	2,6	19,0
3	167	185	2,6	18,3
4	184	201	2,5	19,4
5	203	217	2,5	16,4
6	220	240	2,5	26,9

De frakties 1, 2 en 3 van het overgehaalde materiaal worden samengevoegd en gecombineerd met 2 g Primol<sup>®</sup> en Ionox<sup>®</sup>. Het verkregen materiaal wordt daarna gefractioneerd gestedilleerd op een Vigreux kolom met 12 schotels, waarbij men de volgende frakties verkrijgt.

Fraktie no.	damp-temperatuur	vloeistof-temperatuur (°C)	Vacuüm mm	gewicht (g)
1	53	107	3,5	4,8
25 2	36	100	1,0	4,5
3	72	120	0,8	3,1
4	80	121	0,8	4,0
5	80	123	1,0	4,9
6	78	122	1,2	4,2
30 7	79	128	1,2	3,8
8	79	137	1,2	4,6
9	79	144	1,2	3,9

8304146

10	87	151	1,2	2,3
11	97	159	1,2	4,1
12	98	174	1,2	3,8
13	112	182	1,2	2,4
14	120	204	1,2	1,9
15	125	250	1,2	2,6

De frakties 6-9 worden samengevoegd, geanalyseerd en beoordeeld. Door NMR, IR en massa-spectraalanalyse blijkt het produkt te bestaan uit 94% cis-jasmon met de formule 30 en voor de rest uit trans jasmon. Het NMR spectrum is aangegeven in fig. 1. Het IR spectrum is aangegeven in fig.2.

Voorbeeld III

Jasmijnparfum

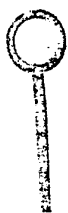
Het volgende mengsel wordt bereid:

<u>Bestanddelen</u>	<u>gewichtsdelen</u>
paracresol	1
acetylmethylantranilaat	20
farnesol	4
cis-3-hexenylbenzoaat	30
nerolidol	30
indol	15
eugenol	20
benzylalkohol	40
methyllinoleaat	40
jasmijn lacton	20
dihydromethyljasmonaat	10
linalool	150
benzylacetaat	400
abietylalkohol	150
cis jasmon(bereid volgens voorbeeld II; samengevoegde fracties 6-9)	50



8304146

Het volgens voorbeeld II bereide cis-jasmon  
verschafft aan deze jasmijncompositie de groene, zoete selderij-  
achtige noot, die voor jasmijn-parfumcomposities zo belangrijk is.



8304146

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor het bereiden van cis-jasmon met de formule 1, met het kenmerk, dat men 3-methyl cyclopentenon-2 met de formule 2 innig mengt met een cis pentenylhalogenide met de formule 3, bij aanwezigheid van een base en een "fase-overdrachtsmiddel" met de algemene formule 4, waarin tenminste één van de groepen  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  en  $R_4$  voorstelt  $C_6-C_{14}$  aryl,  $C_6-C_{10}$  aralkyl,  $C_6-C_{20}$  alkyl  $C_6-C_{14}$  alkaryl of  $C_6-C_{20}$  alkenyl en de andere groepen  $R_2$ ,  $R_3$  en  $R_4$  voorstellen  $C_1-C_8$  alkyl en  $Z^-$  een anion is, gekozen uit een halogeenanion of een hydroxylanion, terwijl X chloor of broom voorstelt, waarbij de reactie wordt uitgevoerd in een vloeibaar 2-fasen systeem, de reactietemperatuur ligt in het traject van  $30-200^\circ C$ , de molaire verhouding van 3-methyl cyclopentenon-2 tot cis pent-2-enyl halogenide ligt in het traject van 0,5:1,5 tot 1.5:0,5, de concentratie aan "fase-overdrachtsmiddel" in de reactiemassa ligt in het traject van 0,5 g fase-overdrachtsmiddel per mol 3-methyl cyclopentenon-2 tot 25 g fase-overdrachtsmiddel per mol 3-methylcyclopentenon-2, in een voor het reactiesysteem inert oplosmiddel, gekozen uit toluen, benzeen, o-xyleen, m-xyleen, p-xyleen, ethylbenzeen, n-hexaan en cyclohexaan, dat men het verkregen produkt gefractioneerd destilleert, waarbij een residu en een destillaat worden gevormd en dat men het cis-jasmon uit het destillaat wint.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de base een alkalimetaalhydroxyde is.

3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de molaire verhouding van base tot cis-pent-2-enyl-1-halogenide ligt in het traject van 0,75:1 tot ongeveer 1,5:1.

4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het cis-pent-2-enyl-1-halogenide, cis-pent-2-enyl-1-chloride is.

30

8304146



FIG. 1 , voorbeeld II

N.M.R. spectrum voor fractie 5

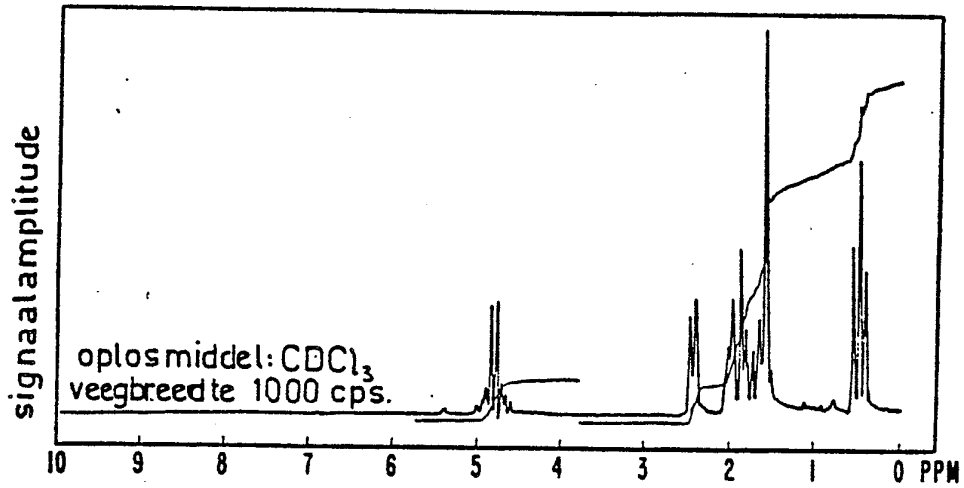
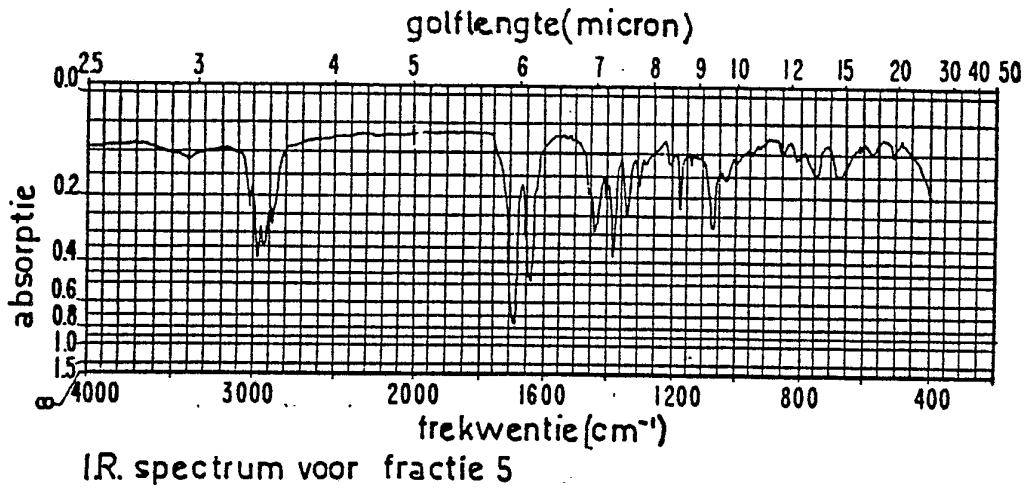
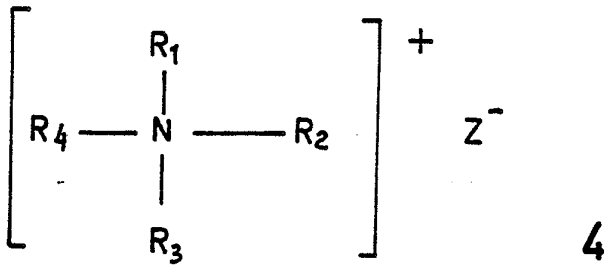
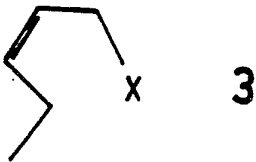
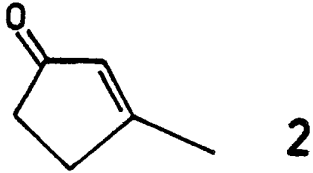
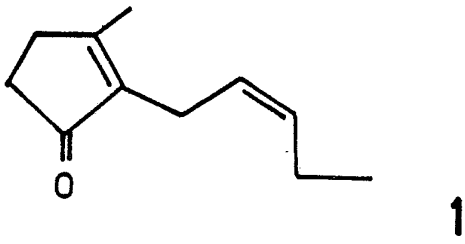


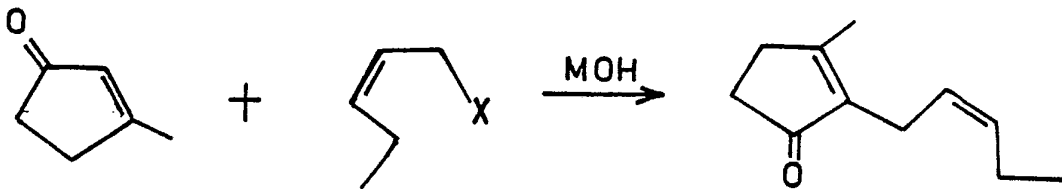
FIG. 2 , voorbeeld II



8304146



-A-



8304146