

Brevet N° **82959**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

du **26 novembre 1980**Titre délivré : **le 4 JUIN 1981**

Monsieur le Ministre  
de l'Économie et des Classes Moyennes  
Service de la Propriété Intellectuelle  
LUXEMBOURG

*By 6.6.81**26.5.81*

## Demande de Brevet d'Invention

### I. Requête

La soc.dite : ANIC S.p.A., via M. Stabile 216, I - Palerme / Italie (1)  
représentée par MM. FREYLINGER Ernest T. & MEYERS Ernest, ing.cons.en  
propr.ind., 46 rue du Cimetière, Luxembourg, agissant en (2)  
qualité de mandataires

dépose(nt) ce vingt-six novembre mil neuf cent quatre-vingts (3)  
à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :  
1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :  
" Procédé pour la préparation de composés carbonyle contenant : (4)  
au moins un groupe fonctionnel en plus des groupes carbonyle,  
et composés ainsi obtenus "

2. la délégation de pouvoir, datée de Palerme le 3 novembre 1980  
3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;  
4. / planches de dessin, en deux exemplaires;  
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,  
le cinq novembre mil neuf cent quatre-vingts

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :  
1. Renato DE SIMONE, viale Masia 79, I - Como (5)  
2. Lucio FAGGIAN, via Kennedy 32, I - San Donato Milanese ( Milan )  
3. Edoardo PLATONE, via Pace 6, I - San Donato Milanese ( Milan )

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de  
brevet (6) déposée(s) en (7) Italie  
le vingt-neuf novembre mil neuf cent soixante dix-neuf sous le no. (8)  
27688 A/79

au nom de Assoren (9)

élit(é)sent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg  
46 rue du Cimetière (10)

sollécite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les  
annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à (11) six mois.  
Le 1<sup>er</sup> l'un des mandataires

### II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

26 novembre 1980

à 15.00 heures



Pr. le Ministre  
de l'Économie et des Classes Moyennes,  
J. P. d.

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu «représenté par ...» agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

Revendication de la priorité d'une demande de  
brevet déposée en Italie le 29 novembre 1979  
sous le no. 27688 A/79

BREVET D'INVENTION  
=====

ANIC S.p.A.

I- PALERME

" Procédé pour la préparation de composés carbonyle contenant  
au moins un groupe fonctionnel en plus des groupes  
carbonyle, et composés ainsi obtenus "

Procédé pour la préparation de composés carbonyle contenant au moins un groupe fonctionnel en plus des groupes carbonyle, et composés ainsi obtenus.

La présente invention concerne un procédé pour synthétiser 5 des composés carbonyle contenant un ou plusieurs groupes fonctionnels en plus du groupe carbonyle dans leur structure.

Le procédé consiste à faire réagir un composé carbonyle avec un composé contenant au moins une liaison insaturée 10 (double ou triple) et un ou plusieurs groupes fonctionnels, la réaction étant effectuée en présence de quantités catalytiques de peroxydes.

Le composé carbonyle peut être une cétone ou un aldéhyde aliphatique, aromatique ou alicylique, ayant un groupe 15 méthyle ou méthylène en position alpha par rapport au groupe carbonyle et, en particulier, peut être une alpha-méthylcétone.

Le composé insaturé, comme on l'a dit, peut contenir une ou plusieurs liaisons oléfine et/ou une ou plusieurs liaisons acétyléniques, une liaison insaturée en position terminale 20 étant préférable, et peut contenir éventuellement un ou plusieurs groupes fonctionnels qui peuvent être choisis par exemple parmi -OH, -OOCCH<sub>3</sub>, -Cl, -OCH<sub>3</sub>, -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -CN, -COOH, -COOR.

La réaction d'addition radicalaire de cétones aux alpha-oléfines ou au cyclohexène a été connue depuis quelque 25 temps et est provoquée par exemple par des sels ou des oxydes de métaux de transition. Dans ce cas, de faibles rendements du produit utile final sont obtenus. Les peroxydes ou les peroxyesters organiques comme sources de radicaux ont également été utilisés en quantités stoechiométriques par rapport 30 au composé carbonyle initial. En plus de l'obtention des produits finals avec des valeurs de conversion et de sélectivité absolument insuffisantes, plus la présence d'une quantité excessive de peroxydes, il n'a jamais été fait mention de la possibilité de préparer des composés contenant des groupes 35 fonctionnels extrêmement différents, étant donné que la possibilité d'effectuer la réaction directement entre le composé carbonyle et le composé insaturé contenant un ou plusieurs groupes fonctionnels n'a pas été prévue.

La découverte, constituant l'objet de la présente invention, a été faite par la demanderesse, qu'il est possible de faire réagir un composé carbamoyle avec un composé contenant au moins une liaison insaturée en même temps qu'un ou plusieurs groupes fonctionnels, en présence de quantités catalytique de peroxyde. De cette façon des valeurs de conversion et de sélectivité élevées du produit utile final sont obtenues, ce dernier selon un autre aspect de la présente invention comprenant également des composés contenant le groupe carbonyle simultanément avec un ou plusieurs groupes fonctionnels dont la présence n'a jamais été envisagée ou prévue en même temps que le groupe carbonyle. Ces composés comprennent les éthers et les esters de la 6-méthylheptan-6-ol-2-one. La réaction est par conséquent effectuée en présence d'un peroxyde en une quantité telle que son rapport molaire au composé insaturé varie de 1/l à 0,005/l. Les peroxydes utilisables dans ce but sont le diacétyl-peroxyde, le dibenzoyl-peroxyde, le tert-butylhydroperoxyde, le dicyclohexyl-peroxydicarbonate etc., l'utilisation du di-tert-butylperoxyde s'étant révélée particulièrement avantageuse. La réaction peut être effectuée en partant seulement des substrats, ou elle peut être effectuée en présence d'eau en une quantité suffisante pour constituer soit une phase liquide seule soit deux phases liquides avec le mélange du composé insaturé et du composé carbonyle amené en réaction.

L'alimentation de ceux-ci est telle que le rapport molaire du composé carbonyle au composé insaturé varie de 500/l à 3/l et, en particulier, de 100/l à 5/l. Finalement il faut remarquer que les composés cités selon le procédé de la présente invention ont diverses applications. Par exemple le produit obtenu par ce moyen en partant de l'acétone et de la 2-méthyl-3-butène-2-ol, notamment la 6-méthylheptan-6-ol-2-one, peut constituer le point de départ en vue de la production de nombreux dérivés terpéniques par exemple l'hydroxylinalol, le citral, l'hydroxycitral, l'hydroxycitronellal, le géranonitrile, les ionones etc. etc.), utilisés dans les arômes, les parfums, les vitamines, les médicaments

et les tensio-actifs.

Les dérivés de la méthylheptanolone, qui possède des caractéristiques odorantes particulièrement valables, peuvent être obtenus à partir de l'acétone et des éthers ou 5 des esters du 2-méthyl-3-butène-2-ol par éthérification ou estérification directe de la méthylheptanolone. La présente invention est illustrée par les exemples descriptifs et non limitatifs ci-après.

EXEMPLE 1

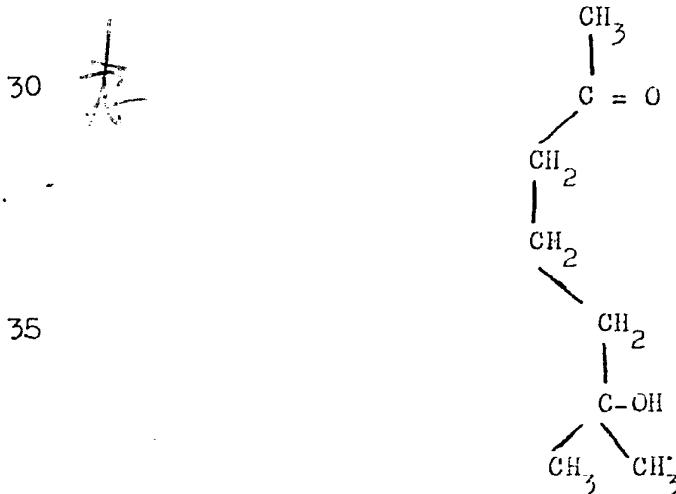
On fait réagir les produits suivants dans un autoclave en acier inoxydable de un litre de capacité, équipé d'un manomètre, d'un tube de vidange, d'un agitateur magnétique et de résistances de chauffage électrique incorporées:

15 9,55 g de 2-méthyl-3-butène-2-ol, anhydre, pur (MBE),  
386,80 g d'acétone,  
1,63 g de di-tert-butylperoxyde (DTBP).

ajouté un mot      Le rapport molaire acétone/MBE/catalyseur est donc ensuite d'environ 60/1/0,1. L'édit mélange est chauffé sous agitation ajoute 20 à 125°C. Après 1 heure et 45 minutes de réaction, la conversion moles du MBE ((moles initiales MBE / finales de MBE). 100/moles initiales de MBE) est de 66% et la sélectivité par rapport au produit d'addition 1:1 (moles de produit.100/moles de MBE ayant réagi) est de 86%.

25 Après 5 heures la conversion est de 98% et la sélectivité est d'environ 82%.

Le produit d'addition 1:1 ainsi formé est la 6-hydroxy-6-méthyl-heptane-2-one (ou 6-méthylheptane-6-ol-2-one) :



dont la structure est confirmée par les spectres de masse, IR et RMN.

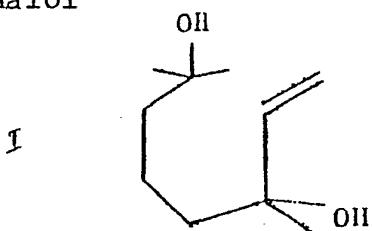
EXEMPLE 2

Le procédé de l'exemple 1 est répété mais avec un rapport molaire acétone/MBE/DTBP de 60/1/0,025.

Après 8 heures de réaction à 125°C la conversion est de 63% et la sélectivité de 88%.

EXEMPLE 3

L'appareil de l'exemple 1 est alimenté avec 19,13g d'hydroxylinalol

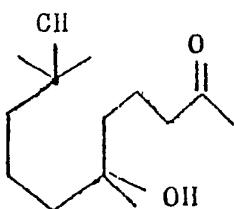


15

387 g d'acétone,

1,62 g de DTBP

correspondant à un rapport molaire acétone/(I)/DTBP de 60/1/0,1. Après 6 heures à 125°C, la conversion de (I) est 20 88% et la sélectivité en termes de produit d'addition 1:1



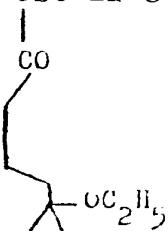
25

est 57%.

EXEMPLE 4

L'appareil de l'exemple 1 est alimenté avec 116 g d'acétone pur  
30 3800 g de 2-méthyl-2-éthoxy-3-butène (II)  
0,50 g de DTBP  
donnant un rapport molaire acétone/(II)/DTBP d'environ 60/1/0,1.

Après 3 heures à 125°C un produit d'addition radicale 35 laire 1:1 se forme qui est la 6-méthylheptane-6-éthoxy-2-one

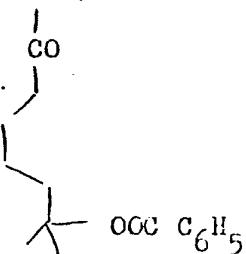


avec une conversion de 90% de (II) et une sélectivité d'environ 88%, sa structure étant confirmée par chromatographie gaz liquide et spectre de masse.

### EXAMPLE 5

5 Le procédé de l'exemple 4 est suivi, mais on alimente avec 6,33 g de benzoate de 2-méthyl-3-butène-2-yle (III) à la place du 2-méthyl-2-éthoxy-3-butène de sorte que le rapport molaire acétone/(III)/DTBP est encore approximativement de 60/1/0,1.

Après 3 heures à 125°C il se forme le benzoate de  
6-méthylheptane-2-one-6-yile



15

avec une conversion de 88% (III) et une sélectivité d'environ 86%, la structure du produit étant encore confirmée par l'analyse chromatographique gaz-liquide/<sup>et</sup> spectre de masse.

### **EXAMPLE 6**

Un autoclave en acier inoxydable de 5 litres de capacité, équipé d'un manomètre, d'un tube d'alimentation des réactifs au moyen d'une pompe doseuse, d'un agitateur magnétique et de résistances chauffantes électriques incorporées, est alimenté avec :

2978,35 g d'acétone (51,208 moles)

75,97 g de 2-méthyl-3-butène-2-ol (0,8834 mole) (MBE).

Le mélange est chauffé sous agitation. A 130° un mélange de 12,91 g de di-ter-butylperoxyde (0,0883 mole) (DTBP) et 100 g d'acétone (1,816 mole) est alimenté au moyen de la pompe.

Le débit de la pompe est réglé de façon à ce que la solution du peroxyde dans l'acétone soit alimentée en l'espace de 2 heures 15 minutes.

Le rapport molaire acétone/MBE/CTBP est de 60/1/0,1.

Après 5 heures de réaction (calculées à partir du début de l'alimentation en peroxyde), la conversion de MPE est de 82,5% et la sélectivité en termes de 6-méthylheptane-6-

ol-2-one est de 85,1 % en mole par rapport au MBE.

Les valeurs de conversion et de sélectivité sont déterminées par la chromatographie en phase gazeuse en utilisant le procédé d'étalon interne .

5    EXEMPLE 7

Le procédé de l'exemple précédent est répété, mais avec un rapport molaire acétone/MBE/DTBP de 60/1/0,05.

La solution de DTBP dans l'acétone est pompée pendant une période de 2,5 heures.

10       Après 5 heures de réaction (calculées à partir du début de l'alimentation en peroxyde) la conversion de MBE est de 73% et la sélectivité en terme de 6-méthylheptane-6-ol-2-one est de 89,8 % en mole par rapport au MBE.

La conversion du DTBP est de 59,1 %.

15    EXEMPLE 8

L'autoclave de 5 litres décrit ci-dessus est alimenté avec 3078g d'acétone (52,996 moles) et 74,825 g de MBE (0,870 mole ).

20       Le mélange est chauffé sous agitation. A 130°C l'alimentation du di-ter-butylperoxyde est commencée. Le réacteur est alimenté pendant 1 heure avec 6,946 g de DTBP (0,0475 mole ). 30 minutes après le début de l'alimentation en DTBP, l'alimentation de MBE est commencée et 40,320 g de MBE (0,469 mole ) sont alimentés en l'espace de 3 heures.

25       Après 6 heures et demie de réaction (calculées à partir du début de l'alimentation en peroxyde) la conversion du MBE est de 88,2% et la sélectivité est de 75,9 % en mole.

Le rapport molaire final acétone/MBE/DTBP est de 39,6/1/0,035.

30    EXEMPLE 9

Un autoclave en acier inoxydable de 22 litres de capacité , ayant les mêmes caractéristiques que celles décrites dans l'exemple précédent, est alimenté avec 12,342 kg d'acétone (212,1 moles) et 35 0,609 kg de MBE (7,083 moles).

Le mélange est chauffé sous agitation. A 130°C, 0,1036 kg de DTBP (0,7083 mole ) est alimenté en l'espace de 2 heures. Après 5 heures de réaction (calculées à partir

du début de l'alimentation en DTBP) l'autoclave est refroidi.

Le mélange réactionnel est distillé dans une colonne à plateaux perforés Oldershaw pour donner 495 g de 6-méthyl-heptane-6-ol-2-one pur. Le rendement molaire par rapport au 5 MBE alimenté pour la réaction est de 48,5 %.

A la fin de l'alimentation le rapport molaire acétone/MBE/DTBP est de 30/1/0,1.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la préparation de composés carbonyle qui contiennent également un ou plusieurs autres groupes fonctionnels dans leur structure, caractérisé par le fait qu'il 5 consiste à faire réagir un composé carbonyle avec un composé insaturé contenant un ou plusieurs groupes fonctionnels en présence d'un catalyseur constitué par un peroxyde.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le composé carbonyle est une cétone ou un aldéhyde 10 aliphatique, alicyclique ou aromatique, comprenant un groupe méthyle ou méthylène dans la position alpha par rapport au groupe carbonyle.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le composé carbonyle est une alpha-méthylcétone 15 et, de préférence, soit l'acétone soit la méthyléthylcétone.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le composé insaturé contient au moins une liaison éthylénique ou acétylénique en position terminale et un ou plusieurs groupes fonctionnels.
- 20 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 4, caractérisé par le fait que le composé insaturé contient au moins un groupe fonctionnel choisi parmi -OH, -OOCCH<sub>3</sub>, -Cl, -OCH<sub>3</sub>, -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -CN, -COOH et -COOR en plus de la liaison insaturée.
- 25 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait que le composé insaturé est choisi parmi le 2-méthyl-3-butène-2-ol, l'acétate de 2-méthyl-3-butène-2-ol, l'hydroxy-linalol, le 2-méthyl-2-éthoxy-3-butène et le benzoate de 2-méthyl-3-butène-2-ol.
- 30 7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le peroxyde est choisi parmi le di-tert-butyl-peroxyde, le diacétyl-peroxyde, le dibenzoyl-peroxyde, le tert-butyl-hydroperoxyde et le dicyclohexylperoxydicarbonate.
- 35 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que le peroxyde est de préférence le di-tert-butyl-peroxyde.
9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le rapport molaire du composé carbonylique au composé

insaturé est compris entre 500 et 3.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que le rapport molaire du composé carbonyle au composé insaturé est de préférence compris entre 300 et 5.

5 11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le rapport molaire du peroxyde au composé insaturé est compris entre 1/1 et 0,005/1.

12. Un nouveau composé, notamment la 6-méthylheptane-6-éthoxy-2-one.

10 13. Un nouveau composé, notamment le benzoate de 6-méthylheptane-2-one-6-yile.

14. Les nouveaux composés, à savoir les dérivés de la 6-méthylheptane-6-ol-2-one dans lesquels le groupe hydroxyle a été éthérifié ou estérifié.

