



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 655 087 A5

⑤ Int. Cl.⁴: C 07 C 21/19

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

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer: 4102/83

⑦③ Inhaber:
Institut Khimii Akademii Nauk Estonskoi SSR,
Tallin (SU)

㉒ Anmeldungsdatum: 26.07.1983

⑦② Erfinder:
Leets, Koit Vladimirovich, Tallin (SU)
Rang, Kheino Antonovich, Tallin (SU)
Mux, Elvi Antonovna, Tallin (SU)
Viitmaa, Sirie Ottovna, Tallin (SU)
Poom, Malle Gabrielovna, Tallin (SU)

㉔ Patent erteilt: 27.03.1986

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 27.03.1986

⑦④ Vertreter:
Patentanwälte, Schaad, Balass, Sandmeier, Alder,
Zürich

⑤④ 1-Chlor-3,5,7-trimethyl-2,6-oktadien und Verfahren für seine Herstellung.

⑤⑦ Das 1-Chlor-3,5,7-trimethyl-2,6-oktadien weist folgende Formel auf:



Die neue Verbindung wird hergestellt, indem man Methylchlorpentene mit Isopren in Gegenwart eines Katalysators bei einer Temperatur von -50° bis $+50^\circ\text{C}$ umsetzt und anschliessend das Endprodukt isoliert.

Die genannte Verbindung findet Einsatz bei der organischen Synthese und als Halbprodukt für die Synthese von Duftstoffen.

PATENTANSPRÜCHE

1. 1-Chlor-3,5,7-trimethyl-2,6-oktadien folgender Formel:
 $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$
2. Verfahren zur Herstellung von 1-Chlor-3,5,7-trimethyl-2,6-oktadien nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Methylchlorpentene mit Isopren in Gegenwart eines Katalysators bei einer Temperatur von -50° bis $+50^\circ\text{C}$ umgesetzt werden und anschliessend das Endprodukt isoliert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man den Prozess in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels wie Dichloräthan oder White Sprit durchführt.
4. Verfahren nach Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator Zinkchlorid, Tetrachlorzinn oder Trichloraluminium verwendet.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf 1-Chlor-3,5,7-trimethyl-2,6-oktadien und auf ein Verfahren für seine Herstellung. Die genannte Verbindung findet Anwendung bei der organischen Synthese und als Halbprodukt für die Synthese von Duftstoffen, beispielsweise 4-Methyljonon.

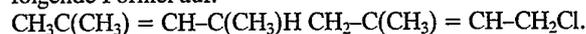
Bekannt sind strukturnahe Verbindungen wie Halogenderivate des Trimethyloktadiens (3,6,7-Trimethyl-2,6-oktadien, 3,7,7-Trimethyl-2,4-oktadien, 3,4,7-Trimethyl-2,6-oktadien) (DE-PS 2313 505, 2213 157 und 2510 569).

Die genannten Verbindungen gewinnt man aus Alkoholen mit Hilfe von Phosphorhalogenid. Die genannten Verbindungen werden als Halbprodukte bei der Synthese von Pestiziden verwendet.

1-Chlor-3,5,7-trimethyl-2,6-oktadien stellt eine neue Verbindung dar und ist in der Literatur nicht beschrieben.

Sie dient als Halbprodukt für die Synthese von Duftstoffen und ermöglicht es, das Sortiment der Duftstoffe zu erweitern.

Erfindungsgemäss weist 1-Chlor-3,5,7-trimethyl-2,6-oktadien folgende Formel auf:



Das Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindung besteht darin, dass Methylchlorpentene mit Isopren in Gegenwart eines Katalysators bei einer Temperatur von -50° bis $+50^\circ$ umgesetzt werden und anschliessend das Endprodukt isoliert wird.

Der Prozess soll zweckmässigerweise in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, Dichloräthans beziehungsweise White Sprits durchgeführt werden. Als Katalysator verwendet man vorzugsweise Zinkchlorid, Tetrachlorzinn beziehungsweise Trichloraluminium.

Die erfindungsgemässe Verbindung stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die in organischen Lösungsmitteln löslich ist, Siedepunkt $65^\circ\text{C}/2$ Torr, $\eta_D^{20} = 1,4742$, $\delta_4^{20} = 0,9064$.

Molekularmasse:

ermittelt 186,7,

berechnet 186,7.

Elementenzusammensetzung:

ermittelt C 70,7%; H 10,2%; Cl 18,9%;

berechnet C 70,75%; H 10,26%; Cl 18,99%.

Die erfindungsgemässe Verbindung wird wie folgt hergestellt.

Einem Gemisch aus Methylchlorpenten und Isopren wird ein Katalysator hinzugefügt, als solcher dient vorzugsweise Tetrachlorzinn, Zinkchlorid oder Trichloraluminium. Der Katalysator wird dem Gemisch aus Ausgangsstoffen in einem organischen Lösungsmittel (beispielsweise Dichloräthan, White Sprit und anderes) oder ohne Lösungsmittel hinzugefügt. Am Ende der Reaktion wird der Katalysator aus dem Reaktionsgemisch in Form eines Komplexes mit Amin (beispielsweise Karbamid) oder in Lösung eines heterogenen Lösungsmittels entfernt, worin sich der Katalysator auflöst (beispielsweise Wasser, Salzlösung in Wasser, Glykol und anderes). Nach der Destillation werden die

nicht in Reaktion getretenen Ausgangsstoffe im Prozess verwertet.

Aus dem Reaktionsgemisch wird das Endprodukt, 1-Chlor-3,5,7-trimethyl-2,6-oktadien gewonnen. Das gewonnene 1-Chlor-3,5,7-trimethyl-2,6-oktadien stellt ein Zwischenprodukt für die Synthese von Duftstoffen dar. Es gibt die Möglichkeit, den Rohstoffbasis und das Sortiment der Duftstoffe zu erweitern sowie einen Duftstoff, 4-Methyljonon zu gewinnen, das Irisaroma aufweist, das nach Parfümerieeigenschaften den hochwertigen Natur- beziehungsweise Syntheseduftstoff, Iron ersetzen kann.

Zur besseren Erläuterung der vorliegenden Erfindung werden nachstehende Beispiele der Realisierung des Verfahrens für die Herstellung des erfindungsgemässen Stoffes angeführt.

Beispiel 1

Einem Gemisch aus 59,3 g Methylchlorpenten und 34 g Isopren wird 2%ige Lösung des Tetrachlorzins in White Sprit-Lösung unter Vermischen hinzugefügt. Während der Reaktion erhöht man die Temperatur des Gemisches auf 50°C . Dann wird das Gemisch abgekühlt und ihm werden 10 ml konzentrierter wässriger Lösung des Kalziumchlorids hinzugefügt. Das Gemisch wird vermischt, abgeklärt und man trennt die wässrige Lösung ab. Aus dem Reaktionsgemisch werden die nicht in Reaktion getretenen Komponenten abdestilliert und man erhält 34,4 g Produkt, das 73,2% 1-Chlor-3,5,7-trimethyl-2,6-oktadien aufweist. Aus dem Produkt werden die Fraktionen der Chloride mit 11 C-Atomen abdestilliert. 9,3 g Fraktion der Chloride mit 11-C-Atomen die 73,2% 1-Chlor-3,5,7-trimethyl-2,6-oktadien, 5,4 g Dimethylanilin und 5,4 g Methanol enthält, werden vermischt und für 24 Stunden stehengelassen. Dann fügt man 25 ml 50%iges Methanol, 30 ml Petroäther hinzu, vermischt, destilliert ab und trennt die Schichten.

Die Wasser-Methanol-Lösung wird zweimal mit Petroläther gewaschen. Dann wird das Methanol bei einem gemässigten Vakuum abdestilliert. Dem Rückstand wird Toluol hinzugefügt und bei gemässigtem Vakuum wird azeotropes Wasser aus dem Gemisch abgetrieben. Aus dem trockenen Rückstand werden Toluolreste abgetrieben. Das Gemisch wird auf 120°C erhitzt und man destilliert das bei der Ryrolyse im Vakuum entstandene Dimethylanilin und 1-Chlor-3,5,7-trimethyl-2,6-oktadien. Das letztere wird mit 10%iger essigsaurer wässriger Lösung zwecks Entfernung von Beimengungen des Dimethylanilins und dann mit einer wässrigen Lösung des Kalziumchlorids gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Man erhält 3,2 g 1-Chlor-3,5,7-trimethyl-2,6-oktadien, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{Cl}$, Siedepunkt $65^\circ\text{C}/2$ Torr $\eta_D^{20} = 1,4742$, $\delta_4^{20} = 0,9064$, Reinheitsgrad des Produktes beträgt 99%, Produktausbeute beträgt 30,6%, bezogen auf Methylchlorpenten.

Molekularmasse:

ermittelt 186,7

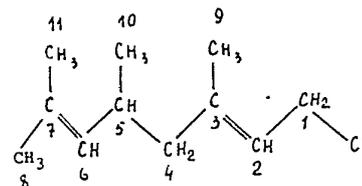
berechnet 186,7.

Elementenzusammensetzung:

ermittelt C 70,7%; H 10,2%; Cl 18,9%;

berechnet C 70,75%; H 10,26%; Cl 18,99%.

Chemische Spektrumverschiebungen NMR¹³C



C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11
40,5	122,1	141,0	47,7	30,9	130,8	129,8	25,7	16,1	20,8	17,8

Beispiel 2

Den 10,8g Methylchlorpenten und 11,2g Isopren werden 0,02g Zinkchlorid unter Vermischen hinzugefügt. Die Temperatur der Reaktion wird bei 23°C gehalten. Am Ende der Reaktion werden dem Gemisch 4ml Glykol hinzugefügt, vermischt, geklärt und man scheidet die Glykollösung ab. Die nicht in Reaktion getretenen Komponenten werden mit Fraktionieren in Vakuum abdestilliert und man erhält aus dem Rückstand 15,5g einer Fraktion, die 78,0% 1-Chlor-3,5,7-trimethyl-2,6-oktadien enthält. Im weiteren wird der Prozess der Isolierung des Endproduktes ähnlich wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt. Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 36%, bezogen auf Methylchlorpenten.

Beispiel 3

Einem Gemisch aus 3,3kg Methylchlorpenten (85,1% Hydrogenchloride und 14,9% leichte Kohlenwasserstoffe) und 3,7kg Isopren werden 2,2% Tetrachlorzinn in Dichloräthan unter Vermischen hinzugefügt. Während der Reaktion steigt die Temperatur von 15 auf 33°C an. Am Ende der Reaktion wird das Gemisch abgekühlt und man fügt Karbamid hinzu, vermischt und filtert man durch Watte ab. Aus dem Reaktionsgemisch werden die nicht in Reaktion getretenen Komponenten abdestilliert. Der Rückstand beträgt 4,4kg, er weist 45,3% 1-Chlor-3,5,7-trimethyl-2,6-oktadien auf. Aus dem Rückstand wird die Fraktion des 1-Chlor-3,5,7-trimethyl-2,6-oktadiens abdestilliert und man erhält 2,5kg davon bei 58-65°C/2 Torr. Der Gehalt an 1-Chlor-3,5,7-trimethyl-2,6-oktadien beträgt 71%. Aus 100g der angefallenen Fraktion wird die Fraktion des reinen 1-Chlor-3,5,7-trimethyl-2,6-oktadiens in einer Filmkolonne mit rotierendem Einsatz rektifiziert (98% Siedepunkt, 65°C/2 Torr $n_D^{20} = 1,4741$, $\delta_4^{20} = 0,906$), man erhält davon 45g. Die Ausbeute an Methylchlorpenten beträgt 25,7%.

Beispiel 4

Ein Gemisch aus 31g Isopren, 23,7g Methylchlorpenten und 50ml Dichloräthan wird auf eine Temperatur von -50°C abgekühlt, wonach man 0,5g wasserfreies Aluminiumchlorid hinzugefügt. Bei intensiver Vermischung steigt die Temperatur auf -10°C an. Die Reaktion beendet man durch Hinzufügung dem Gemisch einer 30%igen wässrigen Kalziumchloridlösung in einer Menge von 10ml. Nach dem Vermischen und Abscheiden der wässrigen Schicht wird die organische Schicht über wasserfreiem Kalziumchlorid getrocknet. Bei einem gemässigten Vakuum werden die nicht in Reaktion getretenen Ausgangsstoffe abgetrieben, die dann erneut in der Reaktion verwendet werden. Aus dem Rückstand werden 17,9g Fraktion $C_{11}H_{19}Cl$ bei einer Temperatur von 58-62° (2 Torr) abdestilliert, die 71,8% 1-Chlor-3,5,7-trimethyl-2,6-oktadien enthält. Die Ausbeute beträgt 51,1% (der Theorie, bezogen auf 17g der umgesetzten Methylchlorpentene). Im weiteren wird der Prozess der Abscheidung des Endproduktes ähnlich dem Beispiel 1 durchgeführt. Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 33,2% bezogen auf Methylchlorpenten.

Beispiel 5

Ein Gemisch aus 23,7g Methylchlorpenten, 54,4g Isopren und 0,5g wasserfreiem Zinkchlorid werden unter Sieden intensiv vermischt. Dann werden 30ml 20%iger wässriger Natriumchloridlösung hinzugefügt. Das Gemisch wird unter Vermischen abgekühlt, dann geklärt, von der wässrigen Schicht abgetrennt und die organische Schicht wird über dem wasserfreien Kalziumchlorid getrocknet. Im weiteren wird die Isolierung des Endproduktes ähnlich Beispiel 1 durchgeführt. Die Ausbeute beträgt 33,0%, bezogen auf Methylchlorpenten.