



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

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

⑪ CH 656 610 A5

⑤① Int. Cl.4: C 07 C 45/65  
C 07 C 45/59  
C 07 C 49/597  
C 11 B 9/00

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer: 5810/83

㉔ Anmeldungsdatum: 26.10.1983

③① Priorität(en): 27.10.1982 JP 57-189883

㉔ Patent erteilt: 15.07.1986

④⑤ Patentschrift  
veröffentlicht: 15.07.1986

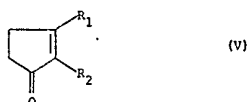
㉔ Inhaber:  
Sumitomo Chemical Company, Limited,  
Osaka-shi/Osaka (JP)

㉔ Erfinder:  
Minai, Masayoshi, Moriyama-shi/Shiga (JP)  
Ktasura, Tadashi, Suita-shi/Osaka (JP)

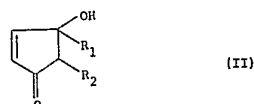
㉔ Vertreter:  
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG,  
Patentanwälte, Basel

⑤④ Verfahren zur Herstellung von 2-Cyclopentenonen.

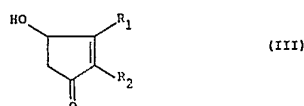
⑤⑦ Zur Herstellung von 2-Cyclopentenonen der Formel:



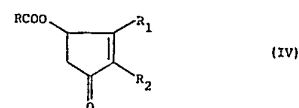
wird  
a) ein Gemisch aus einem 3-Hydroxy-4-cyclopentenon der Formel:



und einem 4-Hydroxy-2-cyclopentenon der Formel:

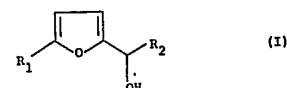


mit einer aliphatischen Carbonsäure zu einem Gemisch aus dem 4-Hydroxy-2-cyclopentenon der Formel III und einem Cyclopentenonester der Formel:



verestert und

b) das resultierende Gemisch der Reduktion unterworfen.  
Das Gemisch aus den Verbindungen der Formel II und III kann durch Umlagerung eines Furancarbinols der Formel:



in einem wässrigen Medium erhalten werden.

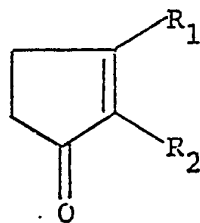
In den Formeln haben R, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutungen.

Die Verbindungen der Formel V sind z.B. brauchbar als Parfums oder als Zwischenprodukte bei der Synthese von chemischen Substanzen, die als Parfum verwendet werden sollen.

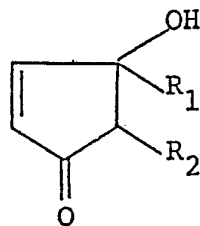
POOR QUALITY

## PATENTANSPRÜCHE

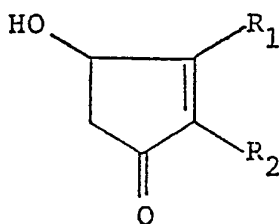
1. Verfahren zur Herstellung von 2-Cyclopentenonen der Formel:



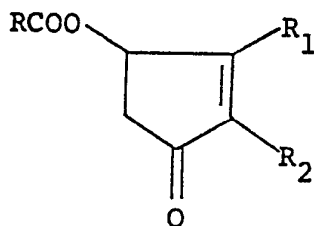
worin R<sub>1</sub> für Wasserstoff, Alkyl oder Alkenyl steht und R<sub>2</sub> für Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl steht, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch aus einem 3-Hydroxy-4-cyclopentenon der Formel:



worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> jeweils die obigen Bedeutungen haben, und einem 4-Hydroxy-2-cyclopentenon der Formel:



worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> jeweils die obigen Bedeutungen haben, mit einer aliphatischen Carbonsäure zu einem Gemisch aus dem 4-Hydroxy-2-cyclopentenon der Formel III und einem Cyclopentenonester der Formel:



worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> jeweils die obigen Bedeutungen haben und R für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, verestert und das resultierende Gemisch der Reduktion unterwirft.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Veresterung eine aliphatische Carbonsäure mit nicht mehr als 5 Kohlenstoffatomen verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als aliphatische Carbonsäure Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure oder Valeriansäure verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Veresterung die aliphatische Carbonsäure in Kombination mit mindestens einem ihrer Metallsalze und/oder mindestens einem ihrer Salze mit einem organischen Amin verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Metallsalz bzw. Salz mit einem organischen Amin ein Lithiumsalz, Natriumsalz, Kaliumsalz, Calcium-

2

salz, Kupfersalz, Zinksalz, Palladiumsalz, Bleisalz, Zinnsalz, Mangansalz, Kobaltsalz, Triethylaminsalz, Pyridinsalz, Picolinsalz und/oder Trimethylaminsalz verwendet.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Veresterung die aliphatische Carbonsäure in einer Menge von nicht weniger als 1 Äquivalent, bezogen auf das 3-Hydroxy-4-cyclopentenon, verwendet.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Veresterung bei einer Temperatur von 0 bis 150 °C ausführt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reduktion mit einem Metall und einer Säure ausführt.

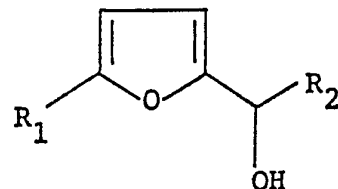
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Metall Zink, amalgamiertes Zink, Eisen oder Zinn verwendet.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als Säure Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Chlorsäure verwendet.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man das Metall in einer Menge von 0,5 bis 50 Mol pro Mol des Gemisches aus dem Cyclopentenonester und dem 4-Hydroxy-2-cyclopentenon verwendet.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man die Säure in einer Menge von dem einfachen bis dreissigfachen Gewicht des Gemisches aus dem Cyclopentenonester und dem 4-Hydroxy-2-cyclopentenon verwendet.

13. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 auf ein Gemisch aus einem 3-Hydroxy-4-cyclopentenon der Formel II und einem 4-Hydroxy-2-cyclopentenon der Formel III, das durch Umlagerung eines Furancarbinols der Formel:

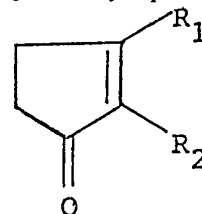


worin R<sub>1</sub> für Wasserstoff, Alkyl oder Alkenyl steht und R<sub>2</sub> für Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl steht, in einem wässrigen Medium erhalten wurde.

14. Anwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Umlagerung in Gegenwart eines Katalysators ausgeführt wurde.

15. Anwendung nach Anspruch 13 oder 14 des Verfahrens nach einem der Ansprüche 2 bis 12.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein neues Verfahren zur Herstellung von 2-Cyclopentenonen der Formel:



worin R<sub>1</sub> für Wasserstoff, Alkyl (z. B. Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl) oder Alkenyl (z. B. Allyl, Methallyl, 2-Pentenyl) steht und R<sub>2</sub> für Alkyl (z. B. Me-

thyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl), Alkenyl (z. B. Allyl, Methallyl, 2-Pentenyl), Alkynyl (z. B. Propargyl), Cycloalkyl (z. B. Cyclopentyl, Cyclohexyl), Aryl (z. B. Phenyl, Toly, Naphthyl,  $\alpha$ -Methylphenyl) oder Aralkyl (z. B. Benzyl, Phenylethyl) steht.

Die oben genannten Atomgruppen haben gewöhnlich nicht mehr als 16 Kohlenstoffatome. Wenn die Atomgruppe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl oder Cycloalkyl ist, hat sie vorzugsweise nicht mehr als 8 Kohlenstoffatome.

Die 2-Cyclopentenone der Formel V haben verschiedene praktische Anwendungszwecke. Zum Beispiel sind sie als

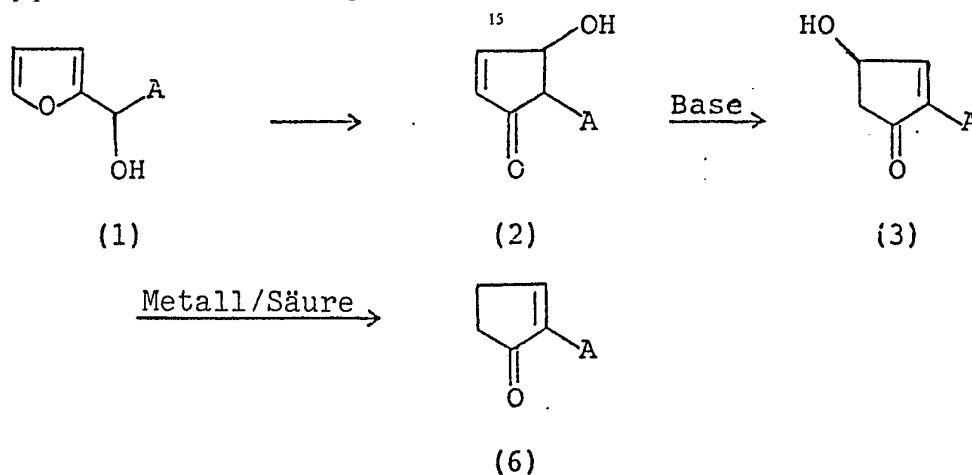
Parfum brauchbar, wie beispielsweise Jasmon. Die sind auch brauchbar als Zwischenprodukte für die Synthese von chemischen Substanzen, die als Parfum verwendet werden sollen.

Die Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung von 2-Cyclopentenonen der Formel V in industriell vorteilhafter Weise mit geringen Unkosten zur Verfügung.

Bisher wurden einige Verfahren zur Herstellung von 2-Cyclopentenonderivaten der Formel V bekannt, von denen typische Beispiele in dem folgenden Schema dargestellt sind.

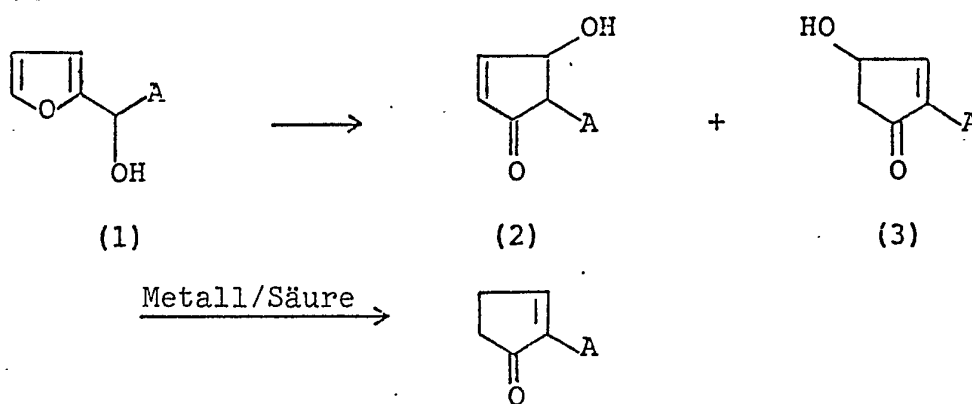
#### Verfahren 1

Ungeprüfte japanische Patentveröffentlichung Nr. 46833/1981



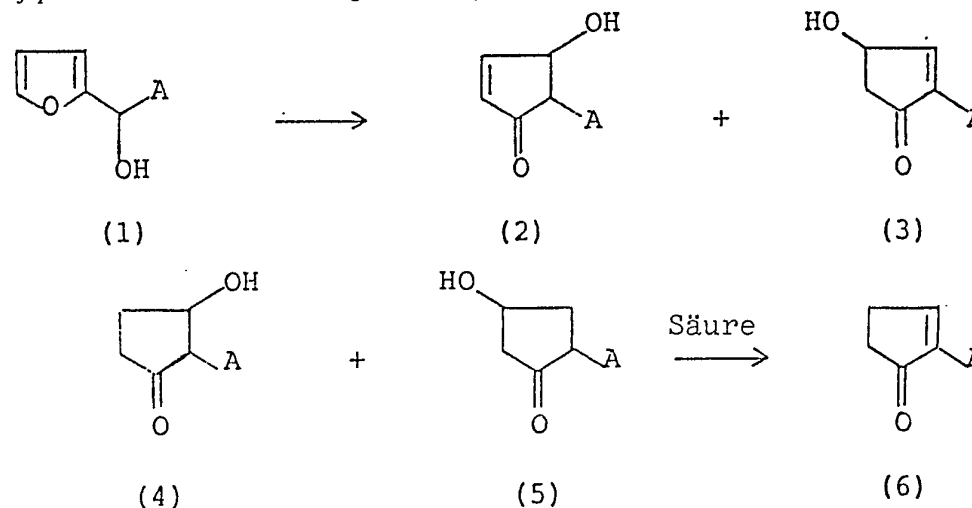
#### Verfahren 2

Ungeprüfte japanische Patentveröffentlichung Nr. 72934/1982



#### Verfahren 3

Ungeprüfte japanische Patentveröffentlichung Nr. 95935/1982

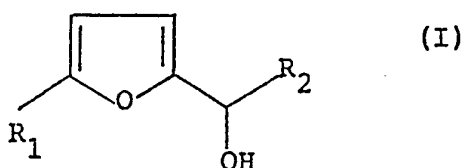


Das Verfahren 1 umfasst in einer ersten Stufe die Umlagerung einer Verbindung der Formel 2 zu einer Verbindung der Formel 3 unter basischen Bedingungen und in einer nachfolgenden zweiten Stufe eine Reduktion. Die Isolierung der Verbindung der Formel 2 und der Verbindung der Formel 3 ist erforderlich, um die gewünschte Verbindung der Formel 6 in hoher Reinheit zu erhalten. Dies ist vom industriellen Standpunkt aus unzweckmässig.

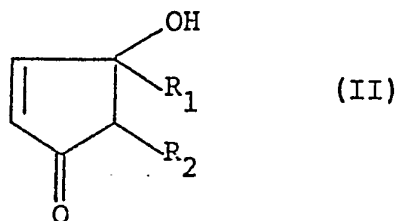
Im Verfahren 2 wird ein Gemisch von Verbindungen der Formel 2 und 3 mit einem Metall und einer Säure zu der gewünschten Verbindung der Formel 6 reduziert. Da das Ausgangsmaterial eine Verbindung der Formel 2 enthält, lässt sich die Verunreinigung der Verbindung der Formel 6 mit einem Cyclopentanone nicht vermeiden. Zur Abtrennung und Reinigung der gewünschten Verbindung der Formel 6 sind lästige Operationen erforderlich. Ferner wird das Metall in der Reduktionsstufe blockiert, wodurch sich ein Problem bei der Durchführung dieses Verfahrens ergibt.

Im Verfahren 3 wird ein Gemisch von Verbindungen der Formel 2 und der Formel 3 zu einem Gemisch aus den Verbindungen der Formel 4 und der Formel 5 reduziert, das dann der Wasserabspaltung unterworfen wird, um die gewünschte Verbindung der Formel 6 zu erhalten. Die Trennung der Verbindungen der Formel 2 und der Formel 3 und der Verbindungen der Formel 4 und der Formel 5 ist erforderlich, um die gewünschte Verbindung der Formel 6 in hoher Reinheit zu erhalten. Dies ist vom industriellen Standpunkt aus unzweckmässig.

Als Ergebnis umfangreicher Untersuchungen wurde nun gefunden, dass die 2-Cyclopentenonderivate der Formel V vorteilhaft aus einem Furancarbinol der Formel:

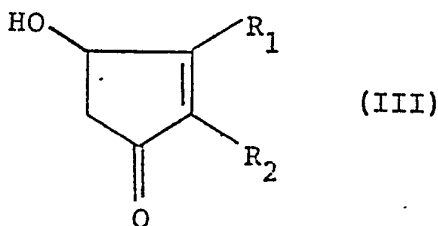


worin  $R_1$  und  $R_2$  jeweils die obigen Bedeutungen haben, über ein 3-Hydroxy-4-cyclopentenon der Formel:



worin  $R_1$  und  $R_2$  jeweils die obigen Bedeutungen haben, in hoher Ausbeute und in hoher Reinheit hergestellt werden können, und zwar ohne irgendeinen der Nachteile der herkömmlichen Verfahren.

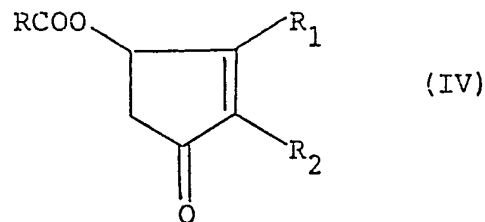
Erfindungsgemäss wird das Furancarbinol der Formel I in einem wässrigen Medium zu einem Gemisch aus einem 3-Hydroxy-4-cyclopentenon der Formel II und einem 4-Hydroxy-2-cyclopentenon der Formel:



worin  $R_1$  und  $R_2$  jeweils die obigen Bedeutungen haben, umgelagert, worauf dieses Gemisch mit einer aliphatischen Car-

4

bonsäure zu einem Gemisch aus einem Cyclopentenonester der Formel:

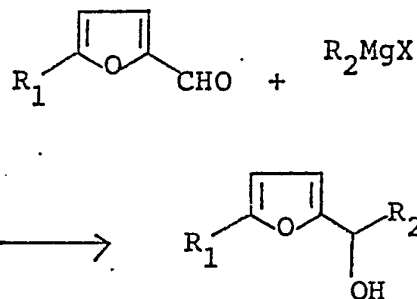


worin  $R_1$  und  $R_2$  jeweils die obigen Bedeutungen haben und R für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, und einem 3-Hydroxy-2-cyclopentenon der Formel III verestert wird und dieses Gemisch der Reduktion unterworfen wird.

Das Ausgangsfurancarbinol der Formel I kann mittels beliebiger herkömmlicher Verfahren hergestellt werden; typische Beispiele solcher Verfahren sind in dem folgenden Schema wiedergegeben:

#### Verfahren A

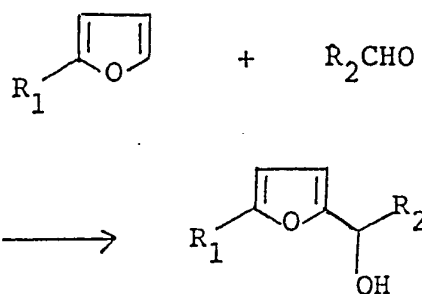
Reaktion des entsprechenden, in 5-Stellung substituierten Furfurals mit einem Grignardreagenz:



worin  $R_1$  und  $R_2$  jeweils die obigen Bedeutungen haben und X ein Halogenatom ist.

#### Verfahren B

Umsetzung des entsprechenden, in 2-Stellung substituierten Furans mit einem Aldehyd in Gegenwart eines basischen Katalysators:



worin  $R_1$  und  $R_2$  jeweils die obigen Bedeutungen haben und X für Halogen steht.

Beispiele von Furancarbinolen der Formel I sind die folgenden:

$\alpha$ -Methylfurfurylalkohol,  $\alpha$ -Ethylfurfurylalkohol,  $\alpha$ -n-Propylfurfurylalkohol,  $\alpha$ -Isopropylfurfurylalkohol,  $\alpha$ -n-Butylfurfurylalkohol,  $\alpha$ -Isobutylfurfurylalkohol,  $\alpha$ -n-Pentylfurfurylalkohol,  $\alpha$ -Isopentylfurfurylalkohol,  $\alpha$ -n-Hexylfurfurylalkohol,  $\alpha$ -n-Heptylfurfurylalkohol,  $\alpha$ -Allylfurfurylalkohol,  $\alpha$ -(2-cis-Butenyl)-furfurylalkohol,  $\alpha$ - $\omega$ -Butenylfurfurylalkohol,  $\alpha$ -(2-cis-Pentenyl)-furfurylalkohol,  $\alpha$ -(2-trans-Pentenyl)-furfurylalkohol,  $\alpha$ -(3-cis-Hexenyl)-furfurylalkohol,  $\alpha$ -Propargylfurfurylalkohol,  $\alpha$ -(2-Pentynyl)-furfurylalkohol,  $\alpha$ -Cyclopentylfurfurylalkohol,  $\alpha$ -Cyclohexylfurfuryl-

alkohol,  $\alpha$ -Cycloheptylfurfurylalkohol,  $\alpha$ -Phenylfurfurylalkohol,  $\alpha$ -Benzylfurfurylalkohol, 5-Methyl- $\alpha$ -methylfurfurylalkohol, 5-Methyl- $\alpha$ -ethylfurfurylalkohol, 5-Methyl- $\alpha$ -n-propylfurfurylalkohol, 5-Methyl- $\alpha$ -isopropylfurfurylalkohol, 5-Methyl- $\alpha$ -n-butylfurfurylalkohol, 5-Methyl- $\alpha$ -isobutylfurfurylalkohol, 5-Methyl- $\alpha$ -n-pentylfurfurylalkohol, 5-Methyl- $\alpha$ -isopentylfurfurylalkohol, 5-Methyl- $\alpha$ -n-hexylfurfurylalkohol, 5-Methyl- $\alpha$ -n-heptylfurfurylalkohol, 5-Methyl- $\alpha$ -allylfurfurylalkohol, 5-Methyl- $\alpha$ -(2-cis-butenyl)-furfurylalkohol, 5-Methyl- $\alpha$ -( $\omega$ -butenyl)-furfurylalkohol, 5-Methyl- $\alpha$ -(2-cis-pentenyl)-furfurylalkohol, 5-Methyl- $\alpha$ -(2-trans-pentenyl)-furfurylalkohol, 5-Methyl- $\alpha$ -(3-cis-hexenyl)-furfurylalkohol, 5-Methyl- $\alpha$ -propargylfurfurylalkohol, 5-Methyl- $\alpha$ -(2-pentynyl)-furfurylalkohol, 5-Methyl- $\alpha$ -cyclopentylfurfurylalkohol, 5-Methyl- $\alpha$ -cyclohexylfurfurylalkohol, 5-Methyl- $\alpha$ -cycloheptylfurfurylalkohol, 5-Methyl- $\alpha$ -phenylfurfurylalkohol, 5-Methyl- $\alpha$ -benzylfurfurylalkohol usw.

Das wässrige Medium, in dem die Umlagerung ausgeführt wird, kann aus Wasser oder einem Gemisch von Wasser mit einer kleinen Menge eines beliebigen organischen Lösungsmittels bestehen. Als organische Lösungsmittel können solche, die in bezug auf die Umlagerung inert sind, verwendet werden, die aus aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, halogenierten Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Carbonsäuren, Äthern, Estern usw. gewählt sind. Spezifische Beispiele sind Ethylenglycol, 1,3-Propandiol, Methanol, Ethanol, Dioxan, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Ethylacetat, Essigsäure, Dichlormethan, Toluol, Dimethylether usw. Die alleinige Verwendung von Wasser wird gewöhnlich aus wirtschaftlichen Gründen bevorzugt.

Für die Umlagerung ist die Verwendung eines Katalysators nicht unbedingt erforderlich. Sie ist jedoch günstig für die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und des Umsatzes. Als Katalysator können beliebige geeignete Katalysatoren verwendet werden, die aus Metallsalzen, organischen quaternären Ammoniumsalzen, oberflächenaktiven Mitteln, Alkoholen usw. gewählt sind. Beispiele von Metallsalzen sind Phosphate, Sulfate, Chloride, Bromide, Oxide, Carboxylate, Sulfonate usw. von Natrium, Kalium, Magnesium, Zink, Eisen, Calcium, Mangan, Kobalt, Aluminium usw. Beispiele von organischen quaternären Ammoniumsalzen sind Tetrabutylammoniumbromid, Benzyltrimethylammoniumchlorid, Tricaprylmethylammoniumchlorid, Dodecyltrimethylammoniumchlorid, Caprylbenzyltrimethylammoniumchlorid usw. Beispiele von oberflächenaktiven Mitteln sind Salze von höheren Fettsäuren, Polyoxyethylenalkylphenolether, höhere Fettalkohole usw. Beispiele von Alkoholen sind Methanol, Ethanol, Ethylenglycol usw. Diese können allein oder in Kombination verwendet werden. Ferner können die Alkohole gleichzeitig als Reaktionsmedium und als Katalysator dienen. Die Menge des Katalysators ist nicht beschränkt und kann gewöhnlich das 1/200-fache bis das 5-fache Gewicht des Furancarbinols der Formel I betragen.

Das Reaktionssystem kann auf einem beliebigen pH gehalten werden; der pH-Wert liegt normalerweise im Bereich von 3 bis 7, insbesondere von 3,5 bis 6,5. Zum Aufrechterhalten eines derartigen pH-Bereiches können organische oder anorganische saure oder basische Substanzen verwendet werden. Spezifische Beispiele von sauren Substanzen sind Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Essigsäure, Propionsäure, Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure usw. Spezifische Beispiele von basischen Substanzen sind Natriumhydroxid, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliummonohydrogenphosphat, Triethylamin, Dimethylanilin usw. Auch jeder beliebige Puffer, der durch Kombination einer sauren Substanz mit einer basischen

Substanz erhältlich ist, kann verwendet werden; Beispiele derartiger Kombinationen sind Kaliummonohydrogenphosphat/Phosphorsäure, Natriumacetat/Essigsäure, Natriumacetat/Phosphorsäure, Phthalsäure/Kaliumcarbonat, Kaliummonohydrogenphosphat/Salzsäure, Kaliumdihydrogenphosphat/Kaliumhydrogencarbonat, Bernsteinsäure/Natriumhydrogencarbonat usw. Im allgemeinen ist jedoch die Verwendung einer starken Säure (z. B. Salzsäure, Bromwasserstoffsäure) oder eines starken Alkalis (z. B. Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd) nicht günstig.

Die Umlagerung findet gewöhnlich bei einer Temperatur zwischen 0 und 200 °C, vorzugsweise zwischen 20 und 160 °C, statt.

Aus dem Reaktionsgemisch kann durch Anwendung eines herkömmlichen Trennungsverfahrens, wie Extraktion, Fraktionieren, Einengen oder Destillation, leicht ein Gemisch aus einem 3-Hydroxy-4-cyclopentenon der Formel II und einem 4-Hydroxy-2-cyclopentenon der Formel III als Umlagerungsprodukt in hoher Ausbeute gewonnen werden.

Die nachfolgende Veresterung des Gemisches aus einem 3-Hydroxy-4-cyclopentenon der Formel II und einem 4-Hydroxy-2-cyclopentenon der Formel III, wie es oben erhalten wurde, mit einer aliphatischen Carbonsäure kann durch Erhitzen der Reaktionspartner in Gegenwart oder Abwesenheit eines beliebigen inerten Lösungsmittels ausgeführt werden.

Als aliphatische Carbonsäure kann normalerweise eine solche, die nicht mehr als 5 Kohlenstoffatome hat, wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure oder Valeriansäure, verwendet werden. Diese können allein oder in Kombination verwendet werden. Ferner können diese Säuren in Kombination mit ihren Metallsalzen oder organischen Aminsalzen verwendet werden. Beispiele von Metallsalzen sind Lithiumsalze, Natriumsalze, Kaliumsalze, Calciumsalze, Kupfersalze, Zinksalze, Palladiumsalze, Bleisalze, Zinnsalze, Mangansalze, Kobaltsalze usw. Beispiele von Salzen mit organischen Aminen sind Triethylaminsalze, Pyridinsalze, Picolinsalze, Trimethylaminsalze usw.

Die aliphatische Carbonsäure wird gewöhnlich in einer Menge von nicht weniger als 1 Äquivalent, vorzugsweise nicht weniger als 2 Äquivalenten, bezogen auf das 3-Hydroxy-4-cyclopentenon der Formel II, verwendet.

Als inerte Lösungsmittel können solche verwendet werden, die aus aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, halogenierten Kohlenwasserstoffen, Äthern usw. gewählt sind. Spezifische Beispiele sind Tetrahydrofuran, Diethylether, Aceton, Methylethylketon, Toluol, Benzol, Chlorbenzol, Dichlormethan, Dichlorethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Hexan usw. Auch jede beliebige aliphatische Carbonsäure ist als Lösungsmittel verwendbar.

Die Umsetzung wird gewöhnlich bei einer Temperatur von 0 bis 150 °C, vorzugsweise von 30 bis 140 °C, ausgeführt.

Als Ergebnis der obigen Reaktion wird das 3-Hydroxy-4-cyclopentenon der Formel II leicht in den Cyclopentenon-ester der Formel IV übergeführt, und demzufolge wird ein Gemisch aus dem Cyclopentenonester der Formel IV und dem 4-Hydroxy-2-cyclopentenon der Formel III als Reaktionsprodukt erhalten.

Die Reduktion des Gemisches aus dem Cyclopentenonester der Formel IV und dem 4-Hydroxy-2-cyclopentenon der Formel III, wie es oben erhalten wurde, zu dem 2-Cyclopentenon der Formel V wird normalerweise durch Behandlung mit einem Metall und einer Säure ausgeführt. Da das Reaktionsgemisch in der vorhergehenden Stufe gewöhnlich eine aliphatische Carbonsäure enthält, kann diese aliphatische Carbonsäure selbst als für die Reduktion erforderliche Säure dienen. Erforderlichenfalls oder gewünschtenfalls kann aber eine beliebige Säure in das Reaktionsgemisch ein-

verleibt werden. Beispiele solcher Säuren sind Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorsäure usw. Jede beliebige Substanz, die in der Reaktion mit Wasser eine Säure bildet, kann ebenfalls verwendet werden; Beispiele solcher Substanzen sind Säureanhydride (z. B. Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid). Die Menge der Säure ist nicht beschränkt und kann gewöhnlich das 1-fache bis 30-fache Gewicht des Gemisches aus dem Cyclopentenonester der Formel IV und dem 4-Hydroxy-2-cyclopentenon der Formel III, das in dieser Stufe als Ausgangsmaterial dient, betragen.

Als Metall kann ein beliebiges Metall verwendet werden, das herkömmlicherweise für Reduktionsreaktionen verwendet wird. Spezifische Beispiele sind Zink, amalgamiertes Zink, Eisen, Zinn usw. Die Menge des Metalles kann 0,5 bis 50 Mol pro Mol des Ausgangsgemisches betragen.

Durch Anwendung eines beliebigen herkömmlichen Trennungsverfahrens, wie Filtration, Einengen, Extraktion, Fraktionieren oder Destillation, auf das Reaktionsgemisch aus der Reduktionsstufe kann das 2-Cyclopentenon der Formel V in guter Ausbeute erhalten werden.

Praktische und zur Zeit bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den folgenden Beispielen erläutert, worin Teile Gewichtsteile sind, wenn nichts anderes angegeben ist.

#### Beispiel 1

Ein Vierhalskolben, der mit einem Rührer und einem Thermometer versehen war, wurde mit 152 g 5-Methyl- $\alpha$ -allylfurfurylalkohol (I-1), 4560 g Wasser und 5,1 g einer Pufferlösung, die Kaliummonohydrogenphosphat/Phosphorsäure enthält und auf pH = 4,8 eingestellt war, beschickt, und das Gemisch wurde unter einem Stickstoffstrom 15 Stunden lang auf 100 °C erhitzt. Nach Beendigung der Umsetzung wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und zweimal mit 600 ml Methylisobutylketon extrahiert. Durch Entfernen des Methylisobutylketons aus dem Extrakt wurden 132,2 g eines Gemisches aus 2-Allyl-3-hydroxy-3-methyl-4-cyclopentenon (II-1) und 2-Allyl-4-hydroxy-3-methyl-2-cyclopentenon (III-1) erhalten (Ausbeute 87%).

Zu 120 des Gemisches wurden 18 g Natriumacetat und 480 g Essigsäure zugegeben, und das resultierende Gemisch wurde 4 Stunden lang auf 110 bis 120 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde durch Gaschromatographie analysiert, wobei bestätigt wurde, dass es kein 2-Allyl-3-hydroxy-3-methyl-4-cyclopentenon (II-1) enthält.

Das Reaktionsgemisch wurde auf 60 °C abgekühlt, 200 g Zinkpulver wurden zugesetzt, und das resultierende Gemisch wurde weitere 4 Stunden lang auf 110 bis 120 °C erhitzt. Nach Beendigung der Umsetzung wurden die unlöslichen Substanzen durch Filtration gesammelt, und das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingedunstet. Zu dem konzentrierten Rückstand wurde 200 ml Hexan und 100 ml Wasser zugegeben. Die organische Schicht wurde abgetrennt, der Rest nach mit einer 3%igen wässrigen Natriumbicarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedunstet und ergab 101,48 g 2-Allyl-3-methyl-2-cyclopentenon (V-1), was einer Ausbeute von 94,6%, bezogen auf die Gesamtmenge an den Verbindungen der Formel II-1 und III-1, entsprach. Der Siedepunkt betrug 66 bis 70 °C bei 2 bis 3 mm Quecksilbersäule.

Als Nebenprodukt wurde 2-Allyl-3-methylcyclopentanon in einer Ausbeute von 0,15% gebildet.

#### Beispiel 2

Der gleiche Kolben, der in Beispiel 1 verwendet wurde, wurde mit 18 g 5-Methyl- $\alpha$ -(2-cis-pentenyl)-furfurylalkohol (I-2) und 720 g Wasser beschickt, und das Gemisch wurde

bei 100 °C und einem pH von 4,7 bis 4,9 gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 behandelt und ergab 14,2 g eines Gemisches von 2-(2-cis-Pentenyl)-3-hydroxy-3-methyl-4-cyclopentenon (II-2) und 2-(2-cis-Pentenyl)-4-hydroxy-3-methyl-2-cyclopentenon (III-2), was einer Ausbeute von 79% entsprach.

Zu 12 g des Gemisches wurden 2 g Natriumacetat und 50 g Essigsäure zugegeben, und das resultierende Gemisch wurde 4 Stunden lang auf 110 °C erhitzt.

Die Innentemperatur des Reaktionsgemisches wurde durch Abkühlen auf 60 °C gebracht; 24 g Zinkpulver wurden zugesetzt, und das resultierende Gemisch wurde weitere 4 Stunden lang auf 90 bis 100 °C erhitzt. Nach Beendigung der Umsetzung wurde die gleiche Nachbehandlung wie in Beispiel 1 ausgeführt und ergab 10,45 g 2-(2-cis-Pentenyl)-3-methyl-2-cyclopentenon (V-2). Die Ausbeute betrug 95,5%, bezogen auf die Gesamtmenge der Verbindungen der Formel II-2 und III-2. Der Siedepunkt betrug 100 bis 105 °C bei 4 bis 5 mm Quecksilbersäule.

Als Nebenprodukt wurde 2-(2-cis-Pentenyl)-3-methylcyclopentanon in einer Ausbeute von 0,1% gebildet.

#### Beispiel 3

Der gleiche Kolben wie in Beispiel 1 wurde mit 33,6 g  $\alpha$ -n-Pentylfurfurylalkohol (I-3) und 1680 g Wasser beschickt, und das Gemisch wurde bei 100 °C gerührt, während der pH-Wert auf 4,6 bis 5,0 gehalten wurde. Das Reaktionsgemisch wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 behandelt und ergab 29,2 g eines Gemisches aus 2-n-Pentyl-3-hydroxy-4-cyclopentenon (II-3) und 2-n-Pentyl-4-hydroxy-2-cyclopentenon (III-3), was einer Ausbeute von 87% entsprach.

14 g des Gemisches wurden in 50 g Essigsäure gelöst; 2,5 g Natriumacetat wurden zugesetzt, und das resultierende Gemisch wurde 6 Stunden lang auf 80 bis 90 °C erhitzt.

Dann wurden 21 g Zinkpulver zugesetzt, und das resultierende Gemisch wurde 4 Stunden lang auf 80 bis 100 °C erhitzt. Nach Beendigung der Umsetzung wurde die gleiche Nachbehandlung wie in Beispiel 1 ausgeführt, wobei 12,12 g 2-n-Pentyl-2-cyclopentenon (V-3) erhalten wurden. Dies entsprach einer Ausbeute von 95,7%, bezogen auf die Gesamtmenge der Verbindungen der Formel II-3 und III-3. Der Siedepunkt betrug 80 bis 90 °C/3 bis 5 mm Quecksilbersäule.

Als Nebenprodukt wurde 2-n-Pentylcyclopentanon in einer Ausbeute von 0,3% gebildet.

#### Beispiel 4

Ein Autoklav wurde mit 18,2 g  $\alpha$ -n-Hexylfurfurylalkohol (I-4), 910 g Wasser und 0,6 g einer Pufferlösung, die Natriumacetat und Essigsäure enthält und auf pH-4,7 eingestellt war, beschickt. Das resultierende Gemisch wurde unter einem Stickstoffstrom bei 110 °C gerührt. Nach Beendigung der Umsetzung wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und mit Toluol extrahiert. Durch Entfernen des Toluols aus dem Extrakt erhielt man 15,65 g eines Gemisches aus 2-n-Hexyl-3-hydroxy-4-cyclopentenon (II-4) und 2-n-Hexyl-4-hydroxy-2-cyclopentenon (III-4). Dies entsprach einer Ausbeute von 86%.

14 g des Gemisches wurden in 56 g Essigsäure gelöst, und 2,8 g Kupferacetat wurden zugegeben. Das Gemisch wurde dann 4 Stunden lang auf 80 bis 100 °C erhitzt.

Nach dem Abkühlenlassen wurden 30 g Zinn zugesetzt, und das resultierende Gemisch wurde weitere 4 Stunden lang bei 80 bis 100 °C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die gleiche Nachbehandlung wie in Beispiel 1 ausgeführt und ergab 12,12 g 2-n-Hexyl-2-cyclopentenon (V-4). Dies entsprach einer Ausbeute von 94,9%, bezogen auf die Gesamtmenge der Verbindungen der Formel II-4 und III-4.

Der Siedepunkt betrug 95 bis 98 °C/4 bis 5 mm Quecksilbersäule.

Als Nebenprodukt wurde 2-n-Hexylcyclopentanon in einer Ausbeute von 0,28% gebildet.

#### Beispiele 5 bis 13

In der gleichen Weise wie oben wurden die Umlagerung eines Furancarbinols der Formel I zu einem Gemisch aus einem 3-Hydroxy-4-cyclopentenon der Formel II und einem 4-Hydroxy-2-cyclopentenon der Formel III, die Veresterung des Gemisches aus dem 3-Hydroxy-4-cyclopentenon der Formel II und dem 4-Hydroxy-2-cyclopentenon der Formel III zu einem Gemisch aus einem Cyclopentenonester der Formel IV und einem 4-Hydroxy-2-cyclopentenon der Formel III sowie die Reduktion des Gemisches aus dem Cyclo-

pentenonester der Formel IV und dem 4-Hydroxy-2-cyclopentenon der Formel III zu einem 2-Cyclopentenon der Formel V ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I (Umlagerung), Tabelle II (Veresterung) und Tabelle III (Reduktion) wiedergegeben.

Die Mengen des Katalysators und des Lösungsmittels in Tabelle I, die Mengen der aliphatischen Carbonsäure und des Lösungsmittels in Tabelle II sowie die Mengen des Metalls und der Säure in Beispiel 3 sind in Teilen pro Teil des Ausgangsmaterials angegeben. Die Ausbeute in Tabelle I entspricht der Gesamtausbeute an 3-Hydroxy-4-cyclopentenon der Formel II und 4-Hydroxy-2-cyclopentenon der Formel III. Das (nicht angegebene) Ausgangsmaterial in Tabelle III ist das Reaktionsprodukt, d. h. das Gemisch aus 4-Hydroxy-2-cyclopentenon der Formel III und Cyclopentenonester der Formel IV, in Tabelle II.

Tabelle I (Umlagerung)

| Beispiel Nr. | Furan-carbinol (I)<br>R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> |                                                                                     | Katalysator<br>Material Menge (Teile)                |              | Lösungsmittel<br>Material Menge (Teile) |         | pH          | Reaktions-<br>temperatur (°C) | Aus-<br>beute (%) |
|--------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|--------------|-----------------------------------------|---------|-------------|-------------------------------|-------------------|
| 5            | CH <sub>3</sub>                                     | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>                                                    | Natriumacetat/<br>Essigsäure                         | 1/30         | Wasser<br>Ethylenglycol                 | 40<br>1 | 4,8–<br>5,0 | 100                           | 78                |
| 6            | H                                                   | CH <sub>2</sub> C≡CH                                                                | –                                                    | –            | Wasser                                  | 30      | 4,6–<br>4,9 | 100                           | 81                |
| 7            | CH <sub>3</sub>                                     | trans-<br>CH <sub>2</sub> CH=CHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                        | Tetrabutyl-<br>ammoniumbromid                        | 1/50         | Wasser                                  | 40      | 5,0–<br>5,2 | 100                           | 75                |
| 8            | H                                                   |  | Natriumacetat/<br>Phosphorsäure                      | 1/50         | Wasser                                  | 30      | 5,2         | 110                           | 74                |
| 9            | CH <sub>3</sub>                                     | CH <sub>2</sub> C≡CH                                                                | Kaliummonohydro-<br>genphosphat/<br>Phosphorsäure    | 1/30         | Wasser                                  | 30      | 4,7–<br>5,1 | 100                           | 81                |
| 10           | CH <sub>3</sub>                                     |  | Emulgen 910*1)                                       | 1/30         | Wasser                                  | 30      | 4,7–<br>5,4 | 100                           | 70                |
| 11           | CH <sub>3</sub>                                     | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                                                     | –                                                    | –            | Wasser                                  | 30      | 4,8–<br>5,3 | 120                           | 67                |
| 12           | H                                                   | cis-<br>CH <sub>2</sub> CH=CHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                          | Natriumacetat/<br>Phosphorsäure/<br>Magnesiumchlorid | 1/50<br>1/30 | Wasser                                  | 40      | 4,9–<br>5,1 | 100                           | 76                |
| 13           | CH <sub>3</sub>                                     | CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>                                                  | –                                                    | –            | Wasser                                  | 30      | 4,7–<br>5,1 | 100                           | 81                |

\*1) Polyoxyethylennonylphenylether; hergestellt von Kao Atlas Co.

Tabelle II (Veresterung)

| Beispiel Nr. | 3-Hydroxy-4-cyclopentenon (II) + 4-Hydroxy-2-cyclopentenon (III)<br>R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> |                                                              | Aliphatische Carbonsäure<br>Material Menge (Teile) |          | Lösungsmittel<br>Material Menge (Teile) |   | Reaktions-<br>temperatur (°C) | Reaktions-<br>dauer (Std.) |
|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------|-----------------------------------------|---|-------------------------------|----------------------------|
| 5            | CH <sub>3</sub>                                                                                   | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>                             | Essigsäure                                         | 5        | –                                       | – | 110                           | 4                          |
| 6            | H                                                                                                 | CH <sub>2</sub> C≡CH                                         | Essigsäure/<br>Natriumacetat                       | 4<br>1/5 | –                                       | – | 90–<br>100                    | 4                          |
| 7            | CH <sub>3</sub>                                                                                   | trans-<br>CH <sub>2</sub> CH=CHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | Essigsäure/<br>Natriumacetat                       | 4<br>1/4 | –                                       | – | 90–<br>100                    | 4                          |

Tabelle II (Fortsetzung)

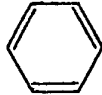
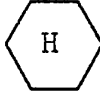
| Beispiel<br>Nr. | Furan-carbinol (I) |                                                                                   | Katalysator                            |                  | Lösungsmittel |                  | pH          | Reaktions-<br>temperatur<br>(°C) | Aus-<br>beute<br>(%) |
|-----------------|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|------------------|---------------|------------------|-------------|----------------------------------|----------------------|
|                 | R <sub>1</sub>     | R <sub>2</sub>                                                                    | Material                               | Menge<br>(Teile) | Material      | Menge<br>(Teile) |             |                                  |                      |
| 8               | H                  |  | Essigsäure/<br>Natriumacetat           | 3<br>1/5         | —             | —                | 90–<br>100  | 3                                |                      |
| 9               | CH <sub>3</sub>    | CH <sub>2</sub> C≡CH                                                              | Essigsäure/<br>Natriumacetat           | 4<br>1/5         | —             | —                | 80–<br>100  | 4                                |                      |
| 10              | CH <sub>3</sub>    |  | Essigsäure/<br>Kupferacetat            | 3<br>1/4         | —             | —                | 100         | 3                                |                      |
| 11              | CH <sub>3</sub>    | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                                                   | Essigsäure/<br>Kupferacetat            | 3<br>1/4         | Toluol        | 1                | 100–<br>110 | 4                                |                      |
| 12              | H                  | cis-<br>CH <sub>2</sub> CH=CHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                        | Essigsäure<br>Natriumacetat            | 4<br>1/5         | —             | —                | 100–<br>110 | 3                                |                      |
| 13              | CH <sub>3</sub>    | CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>                                                | Propionsäure/<br>Natrium-<br>propionat | 4<br>1/5         | —             | —                | 100–<br>110 | 4                                |                      |

Tabelle III (Reduktion)

| Beispiel<br>Nr. | Metall   |                  | Säure                   |                  | Reaktions-<br>temperatur<br>(°C) | Reaktions-<br>dauer<br>(Std.) | 2-Cyclopentenon (V) |                                                                                       | Ausbeute<br>(Nebenprodukt<br>Cyclopentanon)<br>(%) |
|-----------------|----------|------------------|-------------------------|------------------|----------------------------------|-------------------------------|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
|                 | Material | Menge<br>(Teile) | Material                | Menge<br>(Teile) |                                  |                               | R <sub>1</sub>      | R <sub>2</sub>                                                                        |                                                    |
| 5               | Zink     | 1,5              | —                       | —                | 100–110                          | 3                             | CH <sub>3</sub>     | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>                                                      | 92,9 (0,06)                                        |
| 6               | Zink     | 3                | —                       | —                | 100–110                          | 3                             | H                   | CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>                                                    | 94,8 (0,35)                                        |
| 7               | Zink     | 2                | —                       | —                | 90–100                           | 3                             | CH <sub>3</sub>     | trans-<br>CH <sub>2</sub> CH=CHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                          | 94,3 (0,09)                                        |
| 8               | Zink     | 2                | Essigsäure-<br>anhydrid | 1/4              | 80–90                            | 2                             | H                   |  | 93,8 (0,35)                                        |
| 9               | Zink     | 3                | —                       | —                | 90–100                           | 3                             | CH <sub>3</sub>     | CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>                                                    | 92,2 (0,14)                                        |
| 10              | Zinn     | 3                | Essigsäure              | 1                | 80–100                           | 4                             | CH <sub>3</sub>     |  | 92,1 (0,1)                                         |
| 11              | Zink     | 2                | —                       | —                | 100–110                          | 4                             | CH <sub>3</sub>     | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                                                       | 95,2 (0,11)                                        |
| 12              | Zink     | 1,5              | Essigsäure-<br>anhydrid | 1/5              | 100                              | 3                             | H                   | cis-<br>CH <sub>2</sub> CH=CHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                            | 93,8 (0,24)                                        |
| 13              | Zink     | 1,5              | —                       | —                | 80–100                           | 4                             | CH <sub>3</sub>     | CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>                                                    | 94,4 (0,08)                                        |

## Vergleichsbeispiel 1

14 g des Gemisches aus 2-n-Pentyl-3-hydroxy-4-cyclopentenon (II-3) und 2-n-Pentyl-4-hydroxy-2-cyclopentenon (III-3), das in Beispiel 3 erhalten wurde, wurden in 80 g Essigsäure gelöst; 17 g Zinkpulver wurden zugesetzt, und das resultierende Gemisch wurde 0,5 Stunden lang bei 80 bis 90 °C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt; der Niederschlag wurde durch

55

Filtration gesammelt, und das Filtrat wurde mit Toluol extrahiert. Der Extrakt wurde mit wässrigem Alkali und dann mit Wasser gewaschen. Die Toluolschicht wurde durch Destillation eingengt und ergab 11,65 g 2-n-Pentyl-2-cyclopentenon (Ausbeute 92%).

60

Als Nebenprodukt wurde 2-n-Pentylcyclopentanon in einer Ausbeute von 4,1% gebildet.