



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

 (51) Int. Cl.³: C 07 C
C 07 C

 33/14
49/21

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

(11)

631 694

(21) Numéro de la demande: 5535/78

(22) Date de dépôt: 22.05.1978

 (30) Priorité(s): 23.05.1977 JP 52-60112
23.05.1977 JP 52-60113

(24) Brevet délivré le: 31.08.1982

 (45) Fascicule du brevet
publié le: 31.08.1982

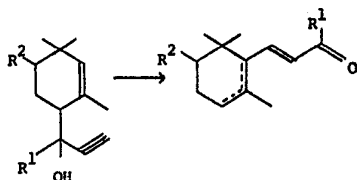
 (73) Titulaire(s):
Kuraray Co., Ltd., Kurashiki-City/Okayama Pref.
(JP)

 (72) Inventeur(s):
Takashi Ohnishi, Kurashiki-City/Okayama Pref.
(JP)
Yoshiji Fujita, Kurashiki-City/Okayama Pref.
(JP)
Michihiro Ishiguro, Kurashiki-City/Okayama
Pref. (JP)
Takashi Nishida, Kurashiki-City/Okayama Pref.
(JP)

 (74) Mandataire:
Kirker & Cie, Genève

(54) Alcool propargylique substitué et son utilisation pour la préparation de ionones et irones.

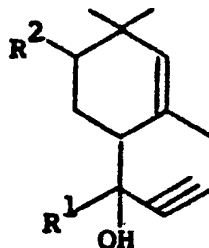
(57) On décrit un nouvel alcool propargylique substitué utilisable pour la préparation de ionones et irones par réarrangement thermique comme on l'illustre ci-dessous:



R^1 est un groupe alkyle inférieur, R^2 est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle; la ligne pointillée dans le produit résultant indique l'existence d'une double liaison dans une des positions indiquées.

REVENDECATIONS

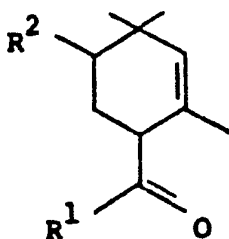
1. L'alcool propargylique de formule (II):



dans laquelle R¹ est un groupe alkyle inférieur et R² est un hydrogène ou un méthyle.

2. Alcool propargylique selon la revendication 1, dans lequel R¹ est un méthyle.

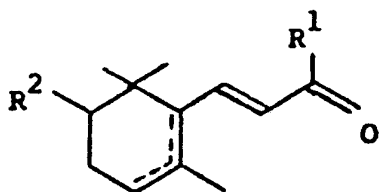
3. Procédé de préparation de l'alcool propargylique selon la revendication 1, caractérisé par l'éthynylation d'une cétone insaturée de formule (III):



dans laquelle R¹ est un groupe alkyle inférieur et R² est un hydrogène ou un méthyle.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la réaction d'éthynylation est effectuée au moyen d'un halogénure d'éthynylmagnésium.

5. Utilisation de l'alcool propargylique selon la revendication 1 pour la préparation d'ionones et d'irones de formule (I):

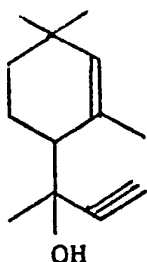


par réarrangement thermique dans laquelle formule R¹ est un groupe alkyle inférieur; R² est un hydrogène ou un méthyle et la ligne en pointillé montre la présence d'une double liaison dans une des positions indiquées.

6. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée en ce que la réaction de réarrangement thermique est effectuée à une température comprise entre 100 et 400° C.

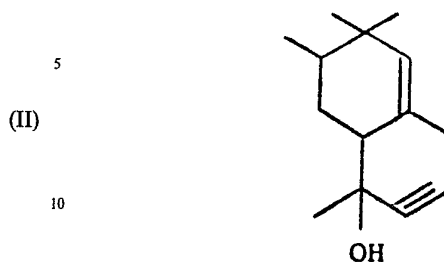
7. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée en ce que la réaction de réarrangement thermique est effectuée en phase liquide à une température comprise entre 130 et 300° C.

8. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'alcool propargylique de formule:



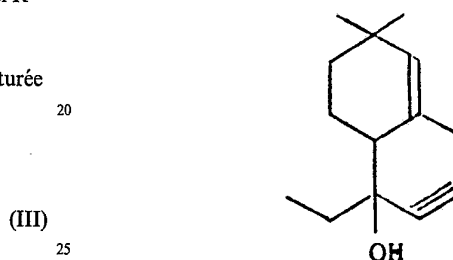
est thermiquement réarrangé en ionone.

9. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'alcool propargylique de formule:



est thermiquement réarrangé en n-méthylionone.

10. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'alcool propargylique de formule:



est thermiquement réarrangé en irone.

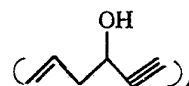
30

Cette invention se rapporte à un alcool propargylique substitué et à son utilisation pour la préparation d'ionones et d'irones par une réaction de réarrangement thermique.

- La réaction de réarrangement de l'alcool propargylique pour donner une cétone insaturée est connue sous le nom de réarrangement Oxy-Cope. Cependant, les alcools propargyliques particuliers, utilisés dans cette invention, n'ont pas été soumis à un réarrangement d'Oxy-Cope; on n'a pas connaissance, par ailleurs, que des ionones et des irones puissent être préparées par cette réaction. Les méthodes mises au point pour la réaction de réarrangement Oxy-Cope vont être brièvement décrites. Le réarrangement Oxy-Cope est un terme inventé par J. A. Berson *et al.* qui étudièrent cette réaction pour des composés cycliques [(«J. Am. Chem. Soc.» 86, 5017 et 5019 (1964)). Plus tard, A. Viola *et al.* étudièrent cette réaction pour des composés acycliques en phase gazeuse [(«J. Am. Chem. Soc.» 87, 1150 (1965)). Ensuite, de nombreux chercheurs étudièrent cette réaction aux points de vue de la théorie et de ses applications. Cependant, en ce qui concerne l'alcool propargylique et ses utilisations, seuls A. Viola *et al.* [(«J. Am. Chem. Soc.» 92, 2404 (1970)) sont connus pour avoir utilisé cette réaction. Ils obtinrent l'aldéhyde insaturé



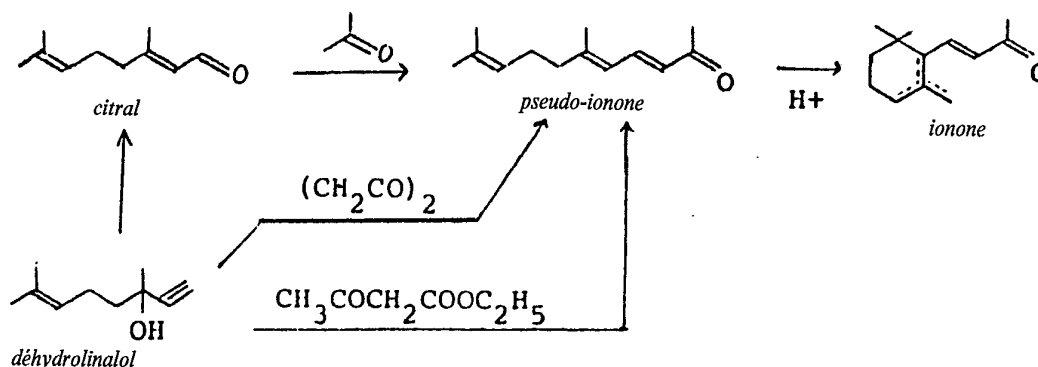
en chauffant le 5-hexène-1-yne-3-ol



en phase gazeuse, à une température de 350 à 390° C.

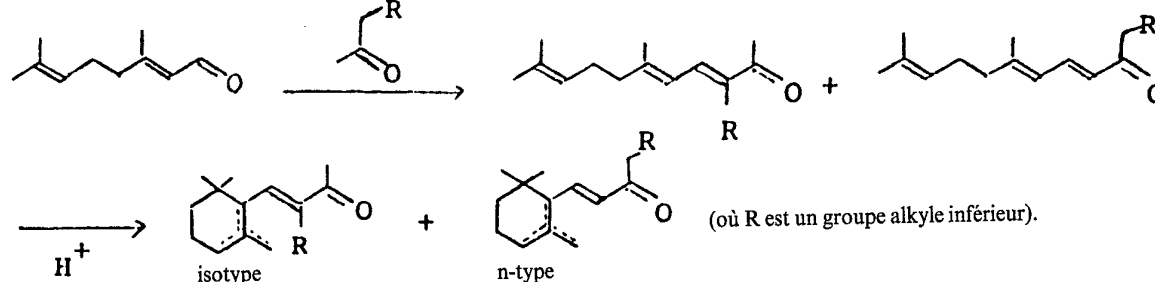
- Jusqu'à maintenant, l'ionone a été produite commercialement par cyclisation de pseudo-ionone; on obtient cette dernière par une réaction de condensation de citral avec de l'acétone ou bien en faisant réagir du déhydrolinalol avec de l'acétoacétate d'éthyle, ou un dicétène, à travers un réarrangement de Carroll, en présence d'un excès d'acide, acide sulfurique ou acide phosphorique par exemple

(cf. brevet U.S. Nos 3480677 et 3886215). On peut illustrer cette réaction par le schéma ci-dessous.



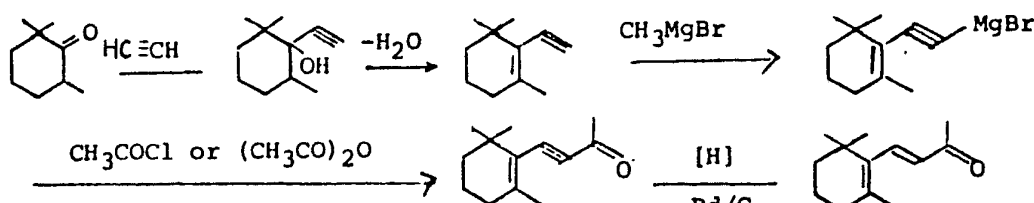
Dans la formule de l'ionone ci-dessus, la ligne en pointillé représente une double liaison dans une des positions indiquées. On obtient de l'ionone en remplaçant dans la réaction ci-dessus le citral par du 3,6,7-triméthyl-2,6-octadiène-1-al, ou le déhydrolinalol par du 3,6,7-triméthyl-1-octyne-6-ène-3-ol. La synthèse d'ionones et d'irones par cyclisation de pseudo-ionones ou de pseudo-irones pose un problème de corrosion du réacteur due à la présence en excès d'un agent de cyclisation acide. Il n'est pas facile non plus de se débarrasser de la solution résiduelle riche en acide.

Des dérivés de substitution alkylés d'ionones, tels que la méthylionone, sont produits par condensation d'un dérivé de substitution alkylé d'acétone, par exemple la méthyléthylcétone, avec du citral; le produit de réaction est ensuite cyclisé. Bien entendu, les produits de réaction se présentent comme un mélange d'ionones normales et de dérivés de substitution isoalkylés (cf. brevet U.S. No 2877271 par exemple). On peut illustrer la réaction ainsi:



Dans une autre méthode connue de synthèse de l'ionone, le matériel de départ est la 2,6,6-triméthylcyclohexanone; elle se caractérise par la combinaison de réaction d'éthynylation, réaction

de déshydratation et réaction de Grignard [brevet U.S. No 3886215 et «J. Amer. Chem. Soc.» 71, 4136 (1949)].

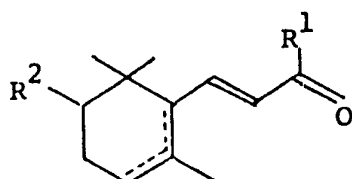


La méthode ci-dessus n'est pas très pratique. En effet, on ne peut pas obtenir le matériel de départ, la 2,6,6-triméthylcyclohexanone, tel quel; par ailleurs, la déshydratation du produit éthynylé de la cyclohexanone n'est pas très sélective et le procédé comprend de nombreuses étapes.

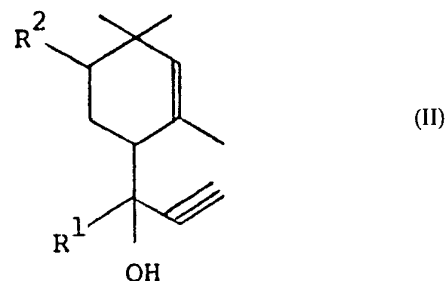
Cette invention apporte une méthode originale de préparation d'ionones et d'irones, essentiellement différente de la méthode connue jusqu'ici, que nous avons décrite plus haut. La méthode mise au point dans cette invention élimine les difficultés associées à la méthode précédente.

Cette invention fournit également des alcools propargyliques originaux, utilisés comme matériel de départ.

Ainsi, conformément à cette invention, des composés de formule générale (I):



sont préparés par réarrangement thermique de l'alcool propargylique de formule générale (II):

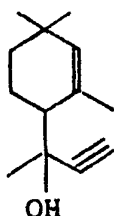


Dans les formules (I) et (II) ci-dessus, R^1 est un groupe alkyle inférieur ayant 1 à 5 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, isoamyle, etc.; R^2 est un hydrogène ou un méthyle; la ligne en pointillé indique l'existence d'une double liaison dans une des positions indiquées. Ainsi, le composé synthétisé selon cette invention est une ionone quand R^1 est un méthyle et R^2 est un hydrogène, et une irone quand R^1 et R^2 sont tous deux des méthyles; si R^2 est un hydrogène ou un méthyle et R^1 un groupe alkyle inférieur de 2 atomes de carbone ou plus, on obtient un n-dérivé d'ionone ou d'irone. Comme nous l'avons mentionné

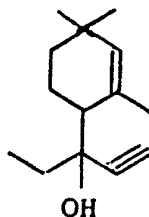
plus haut, le réarrangement de l'alcool propargylique par la chaleur vers une cétone isomérique insaturée est connu *per se* sous le nom de réarrangement Oxy-Cope. Cette invention se caractérise par l'application de la réaction de réarrangement Oxy-Cope à des alcools propargyliques de formule (II) pour la préparation d'ionones et d'irones. Cette application se caractérise en ce que les ionones et les irones peuvent être obtenues uniquement en chauffant, sans avoir à employer des agents de cyclisation acides; des alkylionones et des alkylirones de n-type sont sélectivement obtenues, sans que d'autres isotypes soient produits en même temps.

Les exemples qui vont suivre indiquent les alcools propargyliques qu'il est préférable d'utiliser pour cette invention (II). En ce qui concerne le nom des composés, triméthylcyclohexényle est une abréviation pour 2',4',4'-triméthyl-2'-cyclohexène-1'-yle, tétraméthylcyclohexényle est une abréviation de 2',4',4',5'-tétraméthyl-2'-cyclohexène-1'-yle. Les stéréoisomères des alcools propargyliques dus aux atomes de carbone asymétriques ne sont pas mentionnés dans cette invention; par ailleurs, on peut très bien utiliser ces isomères dans cette invention.

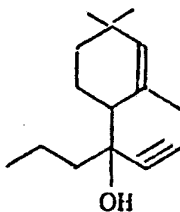
(1) 3-(triméthylcyclohexényl)-1-butyn-3-ol



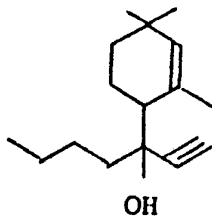
(2) 3-(triméthylcyclohexényl)-1-pentyn-3-ol



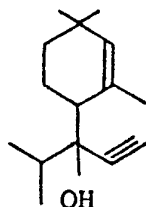
(3) 3-(triméthylcyclohexényl)-1-hexyn-3-ol



(4) 3-(triméthylcyclohexényl)-1-heptyn-3-ol

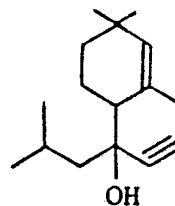


(5) 3-(triméthylcyclohexényl)-4-méthyl-1-pentyn-3-ol

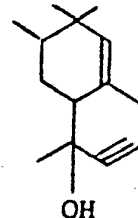


4

(6) 3-(triméthylcyclohexényl)-5-méthyl-1-hexyn-3-ol



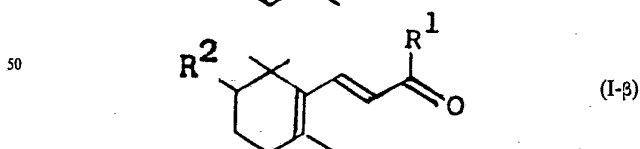
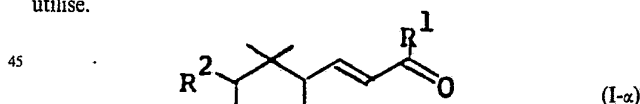
10 (7) 3-(triméthylcyclohexényl)-1-butyn-3-ol



Les alcools propargyliques numérotés (1), (2) et (7) sont particulièrement importants pour être utilisés dans les réactions de réarrangement de cette invention.

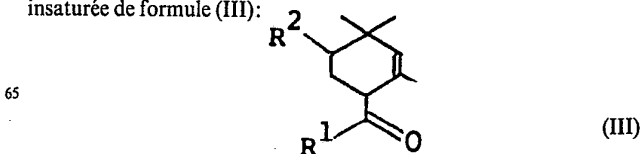
La réaction de réarrangement de l'alcool propargylique de formule (II) peut se dérouler en phase liquide ou gazeuse. La température de la réaction peut varier entre 100 et 400°C; la température optimale, du point de vue de la vitesse de réaction et de la sélectivité, varie entre 130 et 300°C, ou, plus exactement, entre 150 et 250°C en phase liquide et entre 250 et 400°C en phase gazeuse; la température dépend cependant de la durée de la réaction. La réaction peut se dérouler à l'air ambiant, mais il est préférable d'utiliser un gaz inerte tel qu'azote ou hélium. Si elle se déroule en phase liquide, il n'est pas essentiel d'utiliser un solvant, à moins qu'il reste stable dans les conditions de réarrangement et qu'il n'interfère pas dans la réaction; on choisira un solvant qui contribue à améliorer la sélectivité. La pression de la réaction n'est pas critique, la réaction se déroulant de façon satisfaisante à pression atmosphérique. On peut si nécessaire élever ou réduire la pression. La réaction étant une réaction thermique, la durée de la réaction pour réaliser les divers stades de conversion varie avec les différentes températures.

Le produit de la réaction de réarrangement est normalement un mélange d' α -isomère de formule (I- α) et de β -isomère de formule (I- β); les proportions de ces isomères varient selon les conditions de la réaction et selon le type de solvant utilisé, si on en utilise.



Les produits de cette invention, c'est-à-dire l'ionone, la n-méthyl-ionone et l'irone, sont utilisés de la même façon que les produits correspondants obtenus par les méthodes traditionnelles; par exemple pour des parfums, comme intermédiaires pour la préparation de produits pharmaceutiques ou de produits chimiques pour l'agriculture.

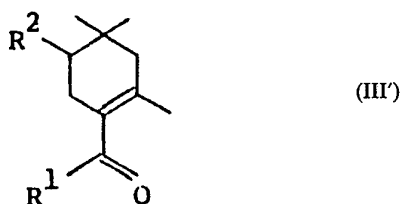
L'alcool propargylique, utilisé comme matériel de départ pour cette invention, peut être préparé par éthylation d'une cétone insaturée de formule (III):



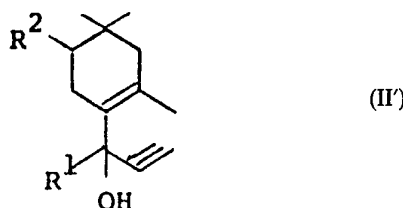
(R¹ et R² sont tels que définis pour la formule (I).)

N'importe quel procédé d'éthynylation capable de transformer une cétone insaturée (III) en alcool propargylique (II) peut être utilisé. Pour augmenter la sélectivité et simplifier l'opération, il est préférable d'utiliser un procédé caractérisé en ce qu'on fait réagir la cétone insaturée de formule (III) avec un réactif de Grignard éthynyle, par exemple un halogénure d'éthynylmagnésium (l'halogénure pouvant être un chlorure, bromure ou iodure) dans un solvant étherolé approprié, comme le tétrahydrofuranne. Par exemple, quand on utilise de l'halogénure d'éthynylmagnésium avec la cétone insaturée mentionnée, dans un rapport de quantité de 1 à 1,5 fois, on obtient de l'alcool propargylique (II) avec un rendement de 75% ou plus. Le réactif de Grignard éthynyle peut être préparé *in situ* ou juste avant dans le solvant indiqué plus haut.

On peut trouver, avec la cétone insaturée (III), un isomère de formule générale (III'), selon la position de la double liaison.



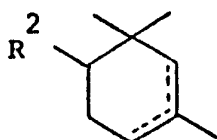
Cependant, l'alcool propargylique de formule (II'), produit par éthynylation de l'isomère (III') ci-dessus, ne peut pas être réarrangé thermiquement en ionone ou en irone de formule (I).



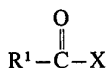
Il est donc préférable, pour cette invention, d'éliminer l'isomère de formule (III') ou de ne pas le produire. La séparation de ces isomères peut s'effectuer par distillation.

Le procédé de préparation de la cétone insaturée (III) ne constitue pas la partie essentielle de cette invention, qui ne se limite pas à un procédé spécifique de synthèse de cette cétone. Cependant, pour mieux comprendre la synthèse totale des ionones et des irones, synthèse qui fait l'objet de cette invention, le procédé de préparation de la cétone insaturée (III) sera décrit ci-dessous.

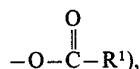
Le procédé recommandé pour la préparation de la cétone insaturée de formule (III) est caractérisé en ce qu'on fait réagir un triméthyl- ou tétraméthylcyclohexène (mentionné souvent sous le terme abrégé de polyméthylcyclohexène) de formule générale (IV):



(dans laquelle R² et la ligne en pointillé ont été définis plus haut pour la formule (I)) avec un halogénure acide ou un acide anhydrique de formule générale (V):



(R¹ est tel que défini pour la formule (I); X est un halogène ou



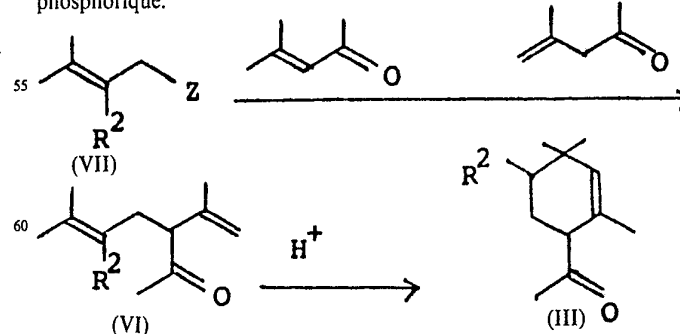
en présence d'un catalyseur acide de Lewis.

La réaction d'acylation des composés cyclooléfiniques en présence de catalyseur acide de Lewis est connue [cf. «J. Chem. Soc.» 2215 (1968), «Tetrahedron Letters» 3607 (1971), «Tetrahedron» 24,

1385 (1968), par exemple]. La réaction d'acylation du polyméthylcyclohexène (IV) peut être effectuée de la façon ordinaire; on peut utiliser avec de bons résultats, comme catalyseur acide de Lewis, le chlorure de zinc, le chlorure d'aluminium, le tétrachlorure d'étain, le trifluorure de bore, l'acide polyphosphorique, etc. L'halogénure acide et l'acide anhydrique seront sélectionnés de façon à obtenir les produits désirés de formule (I), par exemple, le chlorure d'acétyle, le bromure d'acétyle, le chlorure de propionyle, le chlorure de butyryle, le bromure de butyryle, le chlorure d'isobutyryle, le chlorure de valéryle, l'anhydride acétique, l'anhydride propionique, l'anhydride butyrique, l'anhydride isobutyrique, l'anhydride valérique, etc.

Généralement, on trouve les polyméthylcyclohexènes sous la forme d'un mélange d'isomères, selon la position de la double liaison indiquée par une ligne en pointillé dans la formule (IV). Si nécessaire, on peut séparer ces différents isomères. Cependant, on a avantage à utiliser le mélange d'isomères tel quel, dans la mesure où la position de la double liaison n'intervient pas dans le processus d'acylation. La réaction se déroule en utilisant 1 à 2 mol d'halogénure acide ou d'anhydride acide par mole de polyméthylcyclohexène, et en présence d'une quantité pouvant aller jusqu'à 1,5 mol de catalyseur acide de Lewis par mole de polyméthylcyclohexène (IV). La température de réaction adéquate doit être choisie en fonction du catalyseur particulier utilisé. Par exemple, si on utilise du chlorure de zinc comme catalyseur pour la réaction du polyméthylcyclohexène avec un anhydride acide, la température peut varier entre -30 et +100°C; la température préférentielle variant entre 0 et 30°C. Si on utilise l'acide polyphosphorique à la place du chlorure de zinc, la température de la réaction varie entre 50 et 150°C. Le produit de la réaction d'acylation est généralement un mélange de cétones insaturées de formules (III) et (III'). La proportion des différentes formes de cétones insaturées (III) et (III') ne dépend pas des quantités relatives des isomères du polyméthylcyclohexène mentionnés; en revanche, elle est largement influencée par le type de catalyseur acide de Lewis utilisé. Ainsi, avec le chlorure de zinc comme catalyseur, on obtient la cétone insaturée de formule (III) dans une proportion d'au moins 90%; avec l'acide polyphosphorique, la forme (III') de la cétone insaturée est prédominante. Comme cela a été mentionné plus haut, l'acide propargylique (II'), qui dérive de la réaction d'éthynylation de la cétone insaturée (III'), ne donne pas d'ionone, d'irone ou de n-dérivé (I) par réarrangement thermique. Il est donc préférable que la réaction d'acylation se déroule dans des conditions qui produisent la cétone insaturée de formule (III) avec un rendement élevé.

Un autre procédé de préparation de la cétone insaturée de formule (III), indiqué ci-dessous, se caractérise en ce qu'on condense l'halogénure de prényle ou le 2,3-diméthyl-1-halo-2-butène de formule (VII) avec l'oxyde mésitylique et/ou l'oxyde isomésitylique, en présence d'un agent de condensation alcalin tel que l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium (cf. brevets U.S. Nos 3668255 et 3983175 et brevets britanniques Nos 851658 et 1059839); la cétone insaturée qui en résulte est ensuite cyclisée en présence d'acide phosphorique.



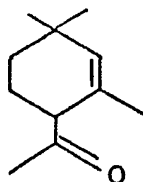
(R² est tel que défini pour la formule (I); Z est un atome d'halogène.)

L'invention sera maintenant illustrée par les exemples qui suivent; cette liste n'est absolument pas exhaustive.

Exemple 1:

1) Préparation de la cétone insaturée (III)

Un ballon à trois cols de 400 ml est rempli de 24,8 g (0,2 mol) de cyclogéranolène, de 24,4 g (0,24 mol) d'anhydride acétique, de 32,6 g (0,24 mol) de chlorure de zinc anhydre; le mélange est agité à température ambiante pendant 15 h. Quand la réaction est achevée, on verse le contenu du ballon dans de l'eau glacée puis on l'extrait avec de l'éther. L'extrait est neutralisé avec une solution aqueuse de carbonate de sodium 10%; on le rince plusieurs fois à l'eau puis on le sèche sur du sulfate de magnésium anhydre. L'éther est éliminé de l'extrait avec un évaporateur rotatif; le résidu est distillé sous pression réduite. La fraction recueillie au point d'ébullition de 60-62 °C/0,13-0,15 mmHg est la cétone insaturée; cette fraction est un mélange des formes (III) et (III') [(III)/(III') 94/6], où R¹ est un méthyle et R² un hydrogène. Le composé prédominant de ce mélange [(2',4',4'-triméthyl-2'-cyclohexène-1'-yl)-méthylcétone] est identifié comme suit:



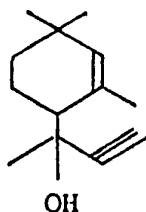
Spectre de résonance magnétique nucléaire (RMN): (δ in ppm CCl₄)

5,29(1H,bs), 2,86(1H,t), 2,01(3H,s), 1,51(3H,s), 0,93(3H,s), 0,88(3H,s)

2) Préparation de l'alcool propargylique (II)

Dans un ballon à trois cols de 500 ml, on verse une solution de 200 ml de tétrahydrofurane contenant 0,12 mol de bromure d'éthynylmagnésium; on y rajoute goutte à goutte, et à température ambiante, 16,6 g (0,1 mol) du mélange de cétones insaturées. Le mélange est agité pendant 1 h à 50-60 °C; on le mélange ensuite avec de l'eau glacée. On rajoute de l'acide sulfurique dilué afin d'éliminer le trouble blanc; le mélange est extrait avec de l'éther. On lave la couche éthérée à plusieurs reprises avec de l'eau, puis on la sèche sur du sulfate de magnésium anhydre. On élimine l'éther par distillation; le résidu est distillé *in vacuo*; on obtient une fraction de 15,7 g (p.e. 71-74 °C/0,35-0,38 mmHg) composée en plus grande partie d'alcool propargylique de formule (II) où R¹ est un méthyle et R² un hydrogène, c'est-à-dire le 3-(2',4',4'-triméthyl-2'-cyclohexène-1'-yl)-1-butyn-3-ol:

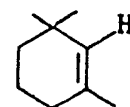
Les pics caractéristiques du spectre d'absorption infrarouge (IR) et du spectre de résonance magnétique nucléaire de cet alcool propargylique sont les suivants:



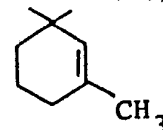
IR (cm⁻¹) 3440 (OH), 3300 (C≡CH)

RMN (δ in ppm CCl₄)

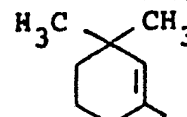
5,14, 5,10 (1H,s)



1,74 (3H,s)



0,85 (6H,s)

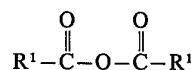


3) Préparation d'ionone (I)

Dans un ballon à trois cols de 100 ml, on dissout 15 g de l'alcool propargylique ci-dessus dans 40 ml de N-méthylpyrrolidone; le mélange est soumis à un réarrangement sous l'effet d'une température de 150 ± 5 °C, dans une atmosphère d'azote gazeux, pendant 20 h. Le mélange réactif est versé dans de l'eau et extrait avec de l'éther. La couche éthérée est séchée sur du sulfate de magnésium anhydre. L'éther est éliminé par distillation à pression réduite; le résidu est ensuite distillé: on obtient une fraction de 9,6 g au point d'ébullition de 124-128 °C/11-13 mmHg. La chromatographie en phase gazeuse de cette fraction révèle que c'est un mélange 2:3 d' α -ionone et de β -ionone.

Exemples 2 à 6:

Le procédé est identique à celui de l'exemple 1 sauf qu'à la place de l'anhydride acétique (0,24 mol) on utilise un des anhydrides acides de formule



(0,24 mol) (cf. tableau 1).

On obtient un mélange de cétones insaturées (III) et (III') où R² est un hydrogène et R¹ est indiqué dans le tableau 1; ce mélange est ensuite soumis à une réaction d'éthynylation comme dans l'exemple 1. L'alcool propargylique ainsi obtenu (de formule (I) où R² est un hydrogène et R¹ est indiqué dans le tableau 1) est ensuite soumis à une réaction de réarrangement comme dans l'exemple 1, dans une solution de N-méthylpyrrolidone (rapport soluté/solvant 1/4). On obtient, par ce procédé, le dérivé correspondant n-ionone de formule (I) (où R² est un hydrogène et R¹ est indiqué dans le tableau 1). Les résultats sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1

Exemple	Anhydride acide	Cétone insaturée		Alcool propargylique	n-Ionone
	xw R ¹	Rendement (%)	III/III' rapport	Rendement basé sur (III) %	Rendement basé sur (II) %
2	C ₂ H ₅	88	89/11	80	70
3	n-C ₃ H ₇	93	95/ 5	83	72
4	Iso-C ₃ H ₇	90	96/ 4	75	61
5	n-C ₄ H ₉	85	93/ 7	78	63
6	Iso-C ₄ H ₉	84	93/ 7	76	58

Exemple 7:

Dans une atmosphère d'azote gazeux, on soumet 10 g de 3-(2',4',4'-triméthylcyclohexène-1'-yl)-1-butyn-3-ol à un réarrangement thermique, en présence d'un solvant indiqué dans le tableau 2 (rapport alcool propargylique/solvant 1/3), pour obtenir une ionone. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.

Tableau 2

Solvant	Conditions de réaction		Rendement d'ionone (%)
	Température (°C)	Durée (h)	
Diméthylsulfoxyde	160 ± 5	30	68
Diméthylacétamide	160 ± 5	30	65

Exemple 8:

Le procédé est identique à celui des exemples (1) et (2), mais, à la place de 0,2 mol de cyclogéraniolène, on utilise 0,2 mol d'un dérivé de substitution méthylé du cyclogéraniolène (formule (IV) dans laquelle $R^2 = CH_3$): On obtient ainsi un alcool propargylique de formule (II) (dans laquelle R^1 et $R^2 = CH_3$), c'est-à-dire le 3-(2',4',5'-tétraméthyl-

2'-cyclohexène-1'-yl)-1-butyn-3-ol, avec un rendement de 75%; p.e. 80-86°C/0,3-0,4 mmHg.

Cet alcool propargylique est chauffé avec 4 volumes de N-méthylpyrrolidone à $180 \pm 5^\circ\text{C}$, dans une atmosphère d'azote gazeux, pendant 20 h. On obtient ainsi un mélange d' α -irone et β -irone avec un rendement de 63%.

Exemples 9 à 11:

L'alcool propargylique de formule (II) (R^1 est indiqué dans le tableau 3, R^2 est un atome d'hydrogène) est chauffé en l'absence de solvant, à 160°C , pendant 20 h, dans une atmosphère d'azote gazeux. La conversion des alcools propargyliques vers les ionones correspondantes, la sélectivité de la réaction et les produits de la réaction de réarrangement sont présentés dans le tableau 3.

Tableau 3

Exemple	R^1	Conversion (%)	Sélectivité (%)
9	CH_3	92	70
10	C_2H_5	93	66
11	Iso- C_3H_7	92	77