

4059/3

Ref. 6510/67

Int. Cl.º C07D

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

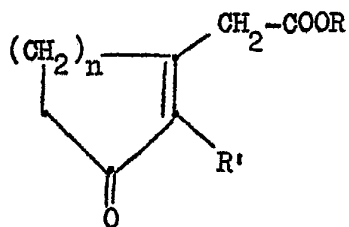
por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE CICLO-  
ALQUENONA" a favor de la suiza **LA CHAUDAN & CIE. S.A.**,  
residente en VERNIER-GENEVE (Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para  
la preparación de ésteres de cicloalquenona.

Los ésteres de cicloalquenona obtenidos según  
este invento tienen la fórmula general siguiente:

5.



10.

en la que

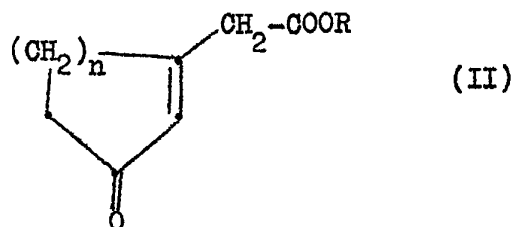
R representa un grupo de alquilo inferior;  
R' representa un grupo de 2-alquenilo inferior  
o 2-alquinilo inferior;

y

5. n representa 1 ó 2.

De acuerdo con este invento, los ésteres de cicloalquenona de la fórmula I anterior se preparan por reacción de un compuesto de la fórmula general

10.



en la que

15.

R y n tienen el mismo significado que antes, con un cloruro, bromuro, yoduro o sulfonato de 2-alquenilo o 2-alquinilo, en un disolvente y en presencia de una base.

20.

La expresión "inferior", en la forma como se usa en esta descripción y en las reivindicaciones anexas al tratar de los grupos de alquenilo y alquinilo, se refiere especialmente a grupos que contienen a lo sumo 8 átomos de carbono. Estos grupos pueden ser de cadena lineal o de cadena ramificada. Ejemplos de grupos de alquenilo inferior son alilo, metalilo, prenilo y 2-pentenilo. Ejemplos de alquinilo inferior son propargilo y 2-pentinilo. Ejemplos de sulfonatos son los tosilatos y los mesilatos.

25.

Por motivos prácticos, los grupos de alquilo inferior denotados por el símbolo R contienen de conveniencia de 1 a 4 átomos de carbono.

- El procedimiento establecido por este invento se desarrolla, sorprendentemente, de manera esencialmente selectiva. Caba esperar que el grupo metilénico en la cadena lateral manifestara una reactividad semejante respecto a la posición 2 del anillo y, en efecto, la alquilación con haluros de alquilo (por ejemplo, cloruro de pentilo) da una mezcla de material de partida, dos productos probablemente monoalquilados y un producto probablemente dialquilado. En contraste con esto, el producto deseado se obtiene, por ejemplo en una alquilación con cloruro de *cis*-2-pentenilo, en un rendimiento de más del 90%.

- Las condiciones de reacción para el procedimiento aquí expuesto pueden variarse dentro de amplios límites. Como disolvente puede usarse, por ejemplo, un hidrocarburo aromático (como el benceno o el tolueno), un hidrocarburo alifático (como el éter de petróleo), un éter (como el dioxano o el tetrahidrofurano) o un alcohol (como el metanol o el etanol). Ejemplos de las bases que pueden usarse son los hidróxidos y los carbonatos de metal alcalino o alcalinotérreo, como el hidróxido y el carbonato de sodio y de potasio. También pueden usarse bases orgánicas, como el metilato o el etilato de sodio.

Los materiales de partida de la fórmula II que se prefieren son aquellos en los que R representa

un grupo de alquilo que contiene a lo sumo 4 átomos de carbono (especialmente el grupo de metilo) y n representa 1.

5. Al proceder a la reacción, de conveniencia se calienta la mezcla reaccional a temperatura de ebullición y la conversión se verifica retirando muestras y sometiénolas al análisis por cromatografía de gases.

10. Los ésteres de cicloalquenona de la fórmula I tienen valor como intermediarios para la preparación de odorantes. Por ejemplo, el éster metílico de ácido (2-cis-2'-pentenil-3-ceto-1-ciclopentenil)-acético puede ser convertido en jazmonato de metilo por reducción con litio en amoniaco.

15. Los ejemplos que siguen ilustran el invento.

EJEMPLO 1

20. Bajo nitrógeno, agitando y con exclusión de la humedad, se hirvió en reflujo por 42 horas una mezcla de 31,2 g de éster metílico de ácido (3-ceto-1-ciclopentenil)-acético, 22,0 g de cloruro de cis-2-pentenilo y 76,0 g de carbonato de potasio anhidro en 480 cc de benceno seco. Se retiraron muestras al cabo de 1, 17½, 26 y 42 horas, por filtración de una cantidad alícuota de la solución reaccional a través de guata y concentración del filtrado. Una porción de este residuo se inyectó en un cromatógrafo de gases. Al cabo de 42 horas, la reacción estaba prácticamente terminada. Se enfrió entonces la mezcla y se filtró. La evaporación del filtrado y la destilación del residuo (44,9 g de un aceite rojizo) dieron 41,8 g (93%) de éster metílico de ácido (2-cis-2'-pentenil-3-ceto-1-ciclopente-

nil)-acético, de punto de ebullición 108-127°C / 0,02 mm; de pureza determinada por cromatografía de gases: 96 %.

EJEMPLO 2

5.                   Bajo atmósfera de nitrógeno, agitando y  
con exclusión de la humedad, se hirvió en reflujo por  
35 horas una mezcla de 3,12 g de éster metílico de ácido (3-ceto-1-ciclopentenil)-acético, 2,8 g de cloruro de 3-metil-2-butenilo y 7,6 g de carbonato potásico anhidro en 48 cc de tolueno seco. Luego se enfrió la  
10.                   mezcla y se la filtró. La evaporación del filtrado y la destilación del residuo dieron 2,9 g (68 %) de éster metílico de ácido [2-(3'-metil-2'-butenil)-3-ceto-1-ciclopentenil]-acético, de punto de ebullición 95°-100° C/0,03 mm; pureza determinada por cromatografía de gases: 90%.

EJEMPLO 3

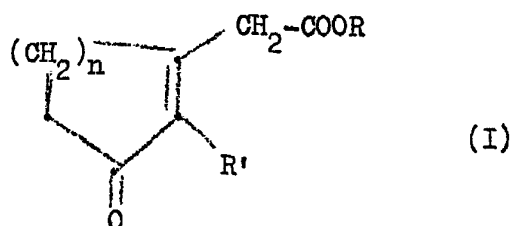
20.                   De manera análoga a la del Ejemplo 1, se hicieron reaccionar en 24 cc de benceno 1,56 g de éster metílico de ácido (3-ceto-1-ciclopentil)-acético, 1,53 g de bromuro de 2-pentenilo y 3,8 g de carbonato de potasio anhidro, lo que dio éster metílico de ácido [2-(2'-pentinil)-3-ceto-1-ciclopentenil]-acético, de punto de ebullición 130°-140°/0,02 mm.

= . =

N O T A

25.                   Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente estadounidense serial nº 169.564 del 4.8.71.

1. Un procedimiento para la preparación de ésteres de cicloalquenona de la fórmula general



en la que

R representa un grupo de alquilo inferior;

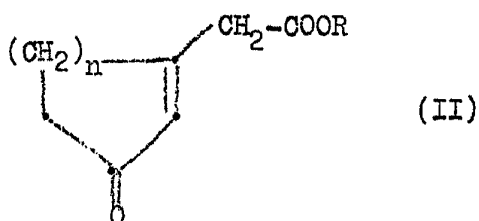
R' representa un grupo de 2-alquenoilo inferior  
o 2-alquinoilo inferior;

y

n representa 1 ó 2,

10. caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula general

15.



en la que

R y n tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes en esta reivindicación,

20.

con un cloruro, bromuro, yoduro o sulfonato de 2-alquenoilo o 2-alquinoilo, en un disolvente y en presencia de una base.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1,

caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula II con cloruro, bromuro, yoduro o sulfonato de 2-pentenilo.

5. 3. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula II con cloruro, bromuro, yoduro o sulfonato de 2-pentenilo.

10. 4. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula II con cloruro o bromuro de cis-2-pentenilo.

15. 5. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula II con cloruro, bromuro o sulfonato de 3-metil-2-butenilo.

6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 inclusive, caracterizado por emplearse un compuesto de la fórmula II en el que n representa 1.

20. 7. Un procedimiento para la preparación de ésteres de cicloalquenona.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 7 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 2 de Agosto de 1972

P. a.

JAIME ISERN

p. p.

  
firmado: JOSE F. NIETO