

409446



Ref. 6600/14

409446

Int. Cl.²: C07C // A45D

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

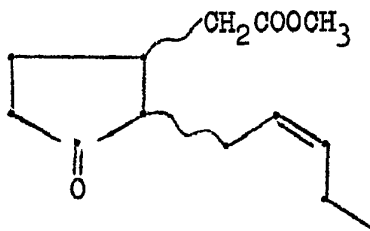
por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE JAZMONATO DE METILO", a favor de la firma francesa SOCIETE ANONYME DES ETABLISSEMENTS ROURE-BERTRAND FILS & JUSTIN DUPONT, residente en 17Bis rue Legendre, Paris, Francia.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de jazmonato de metilo, de la fórmula

5.

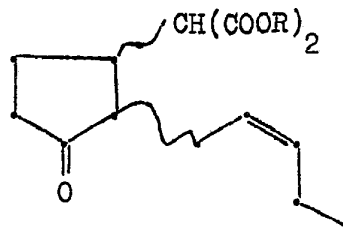


I

10. El procedimiento conforme a este invento comprende tratar un derivado de malonato de dialquilo,



de la fórmula



II

5.

en la que

R representa un grupo de alquilo inferior, con agua a presión y a temperatura elevada y metilar el ácido jazmónico resultante para obtener el éster metílico de la fórmula I.

10.

El éster metílico de la fórmula I, que es un producto de utilidad en perfumería, existe en forma de una mezcla de estereoisómeros en la que los substituyentes se hallan en ambas configuraciones, cis y trans, como se indica en las fórmulas I y II por medio de las líneas onduladas.

15.

El tratamiento con agua y la conversión consecutiva a jazmonato de metilo de la fórmula I se realiza convenientemente a temperatura de 120 a 300°C, y de preferencia, de 140 a 250°C. La reacción se realiza convenientemente utilizando más o menos la misma cantidad de agua que del derivado de malonato de dialquilo de la fórmula II. La reacción se efectúa de conveniencia en una autoclave de la que se ha expulsado previamente el aire.

20.

25.

La reacción, que comprende hidrólisis en un medio neutro, permite obtener buen rendimiento del pro-



ducto final, a diferencia de la hidrólisis en medio ácido o alcalino.

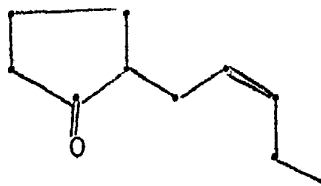
5. Con referencia a la fórmula II, el símbolo R puede representar convenientemente un grupo alquílico inferior con 1 a 4 átomos de carbono, Se prefiere utilizar los malonatos de dimetilo o de dietilo en los que R representa un grupo metílico o etílico.

10. El malonato de dialquilo de la fórmula II puede prepararse por adición de un malonato de la fórmula



en la que

15. R tiene el mismo significado que se le ha atribuido antes, a 2-(2-cis-pentenil)-2-ciclopentanona de la fórmula



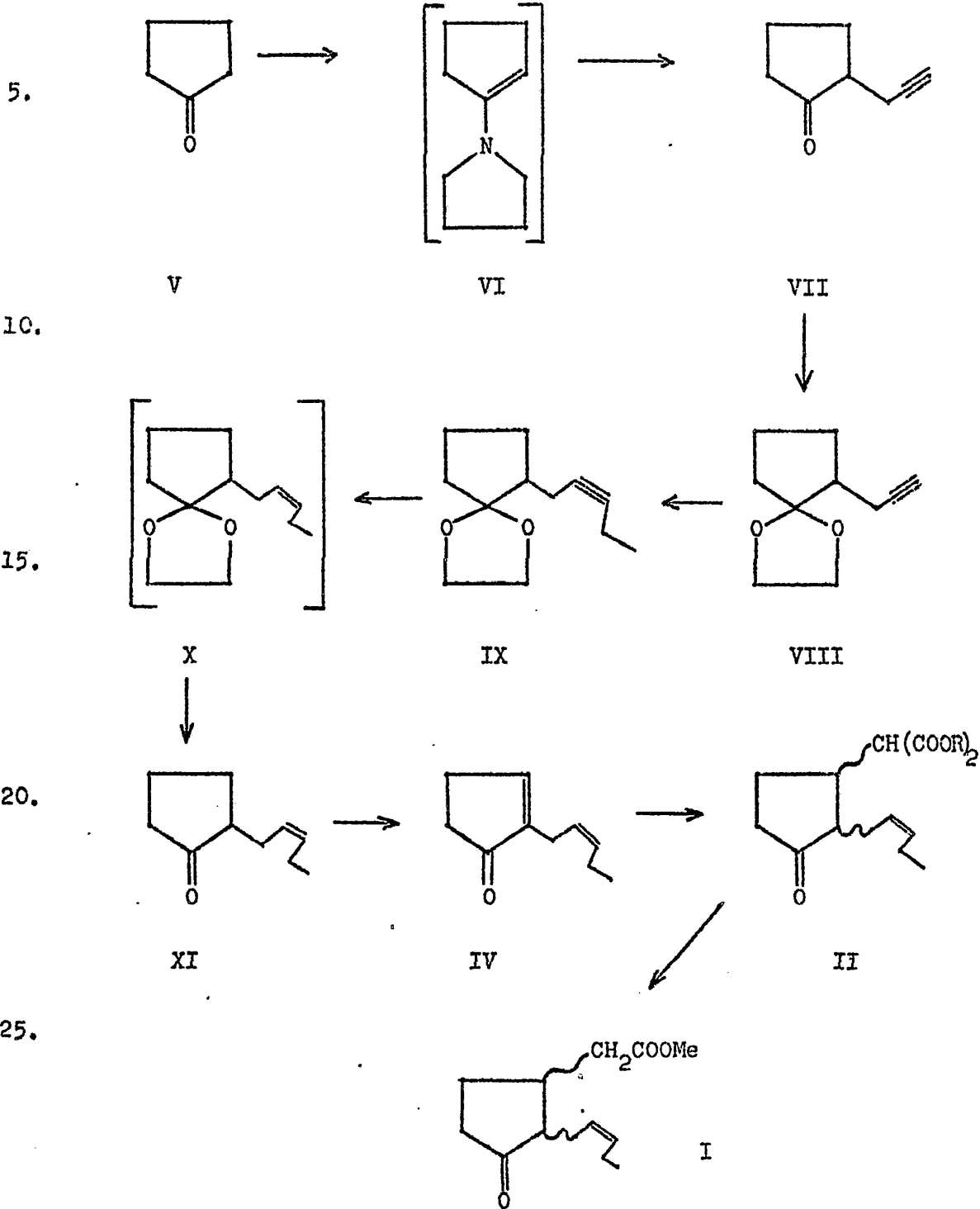
IV

20. La adición del malonato se efectúa convenientemente en presencia de una base (como, por ejemplo, amilato sódico terciario).

25. El material de partida de la fórmula IV puede prepararse convenientemente a partir de ciclopentanona según el esquema reaccional siguiente, que ilustra también la conversión final a jazmonato de metilo.



Esquema de reacción



409446



conocido, de amplio uso en la actualidad para perfumar una extensa gama de productos y que se aprovecha en muchas formulaciones de perfume.

5. A continuación se ilustra el procedimiento de este invento por medio del ejemplo que sigue.

Ejemplo

10. En una autoclave de acero inoxidable y 5 litros de capacidad se cargan 800 g de 2-(2-cis-pentenil)-3-(bis-metoxicarbonil)-metil-1-ciclopentanona rectificada y 1450 g de agua. Luego se evacúa la autoclave hasta presión de 40 a 50 mm de mercurio, se aumenta progresivamente la temperatura hasta 240-250°C, lo que da una presión final en la autoclave de 120 kg/cm², se enfría la masa reaccional, se la recoge en benceno y se la neutraliza con sosa acuosa al 20%, en presencia de fenol-ftaleína. Se decanta la fase bencénica y se extrae la fase acuosa dos veces con 100 cc de benceno. Se combinan las soluciones bencénicas, se lavan neutramente y se destilan. Se obtienen así 504 g de ácido cis-pentenil-ciclopentanoil-acético, lo que representa un rendimiento del 93%. Se vuelve a disolver este ácido en 1500 g de metanol al que se han añadido previamente 30 g de ácido clorhídrico de 22° Baumé, se somete la solución a reflujo por 15 horas y, después de enfriar y de neutralizar exactamente, se destila el metanol. El residuo de la destilación se recoge en agua y con benceno y luego la solución bencénica se lava neutramente y se destila. Se obtienen así 515 g de producto bruto, que se rectifica cuidadosamente. Se obtienen de este modo 462 g de cis-jazmonato
- 15.
- 20.
- 25.



409446

de metilo puro, lo que representa un rendimiento del 80% aproximadamente.

El material de partida puede prepararse así:

- a)
5. Se somete a reflujo por 3 horas una mezcla de 369,6 g de ciclopentanona, 284 g (4 moles) de pirrolidina y 200 mg de ácido para-toluensulónico en solución en 800 cc de éter isopropílico. Durante este tiempo se destilan 82 cc de agua. Se destila luego el éter isopropílico, a lo que sigue destilación bajo presión reducida
10. sin exceder de 90° en la masa. Se enfría el producto y se le añaden 400 cc de sulfóxido de dimetilo. Se calienta la masa hasta 50°C, se le añaden en el curso de una hora 149 g de cloruro de propargilo (2 moles) y se deja reposar la mezcla por una noche. Se obtiene así 1-pirrolidino-2-propargil-ciclopentano, que/es aislado y que
15. se hidroliza con una solución acuosa de ácido sulfúrico. Después de extracción con benceno, se obtienen 210 g de producto bruto, que es rectificado. Se obtienen de este modo 160 g de 2-propargil-ciclopentanona, con punto de
20. ebullición de 70-72°C/5 y $n_D^{15} = 1,4760$, lo que representa un rendimiento de 65,5% respecto al cloruro de propargilo empleado.

- b)
25. Se calienta en reflujo durante 6 horas la mezcla siguiente: 488 g de 2-propargil-ciclopentanona, 272,8 g de etilenglicol y 6,9 g de ácido paratoluensulónico en solución en 2000 cc de benceno. Se destilan así 82 cc de agua. A continuación se enfría la mezcla, se le añaden 47 g de carbonato sódico seco y se la agita por 30 minutos. Se obtienen 651,5 g de producto bru-

409446



- to, que después de la rectificación da 575 g de 1,1-etilendioxo-2-propargil-ciclopentano, con punto de ebullición de 82-82,5°C/5 y $n_D^{15} = 1,4790$, lo que presenta un rendimiento del 87% respecto a la propargil-ciclopentanona utilizada.
5. c) Se agitan vigorosamente y se llevan hasta 50°C 292,5 g de amida sódica en suspensión en 2500 cc de éter isopropílico anhidro. Se añaden en el curso de una hora 830 g de 1,1-etilendioxo-2-propargil-ciclopentanona y se somete la masa a reflujo durante 3 horas. A continuación se añaden en el curso de una hora 962,5 g de sulfato de dietilo en solución en 1250 cc de éter isopropílico anhidro. Se somete la mezcla a reflujo por 24 horas, en enfria luego la masa y se le añaden 2500 cc de agua que contiene 200 g de sosa cáustica para hidrolizar el exceso de sulfato. Se deja la mezcla por una hora a la temperatura del ambiente y luego se la somete a reflujo por una hora más. Después de extraer con éter isopropílico, se obtienen 983 g de producto bruto, que se rectifica. Se obtienen así 892 g de 1,1-etilendioxo-2-(2-penténil)-ciclopentano, con punto de ebullición de 78-80°C/0,5 y $n_D^{15} = 1,4810$, lo que representa un rendimiento del 92% respecto al propargil-ciclopentanondioxolano.
10. d) Se hidrogenan a 0°C, en presencia de 40 g de catalizador de Lindlar, 776 g de 1,1-etilendioxo-2-(2-penténil)-ciclopentanona en solución en 800 cc de etanol. Una vez absorbida la cantidad teórica de hidrógeno, se detiene la agitación, se purga la mezcla con una corriente de nitrógeno, se separa el catalizador por fil-
- 15.
- 20.
- 25.

409446



- tración y se destila el etanol. Se obtienen 774 g de 1,1-
-etilendioxi-2-(2-cis-pentenil)-ciclopentano bruto. Los
774 g de producto bruto se disuelven en 2300 g de acetona y
se añaden 6,9 g de ácido para-toluensulfónico. Se mantie-
5. ne la mezcla por 4 horas a la temperatura del ambiente,
con agitación, y luego se añaden 12 cc de trietanolamina
y se destilan la acetona y su dioxolano. Después de
recoger en agua y extraer con benceno, se obtienen 630
g de producto bruto, que se rectifica. Se obtienen así
10. 564 g de 2-(2-cis-pentenil)-ciclopentanona, con punto
de ebullición de 80-81°C/4 y $n_D^{15} = 1,4692$, lo que re-
presenta un rendimiento del 92,5% respecto a la 1,1-
etilendioxi-2-(2-cis-pentenil)-ciclopentanona utili-
zada. La cromatografía de fase gaseosa muestra que el
15. producto obtenido contiene aproximadamente 95 a 98% del
derivado cis y 2 a 3% del derivado trans.
- e) A 456 g de 2-(2-cis-pentenil)-ciclopentano-
na en solución en 1500 cc de tetracloruro de carbono, se
añaden despacio, en el curso de una hora y a la tempera-
20. tura del ambiente, 486 g de cloruro de sulfurilo en solu-
ción en 480 cc de CCl_4 . Luego se agregan despacio a la
mezcla reaccional 900 cc de agua, se neutraliza la solu-
ción por lavado, se la trata con 545 g de dimetilanili-
na durante diecisiete horas y a la temperatura ordina-
25. ria y a continuación se la somete a reflujo por tres ho-
ras. Después de enfriar, se lava hasta neutralidad la
solución de tetracloruro de carbono y se la destila, lo
que da 479 g de producto bruto, que se rectifica con mu-
cho cuidado. Se obtienen así 182 g de 2-(2-cis-pente-
nil)-2-ciclopentanona, con punto de ebullición de 60-



62°C/0,4 y $n_D^{15} = 1,4950$, lo que representa un rendimiento del 40% respecto a la 2-(2-cis-pentenil)-ciclopentanona utilizada.

5. f) A 157 g de 2-(2-cis-pentenil)-2-ciclopentanona y 335 g de malonato de etilo se añaden despacio 256 cc de una solución 2,05 N de amilato sódico terciario en tolueno, a la temperatura ordinaria. Se agregan luego 128 g de alcohol amílico terciario, se calienta la mezcla hasta 35°C y se la mantiene a esta temperatura
10. por 24 horas. Después de enfriar, se neutraliza la masa y se la lava con agua. Una vez destilado el disolvente, se obtienen 475 g de producto bruto, que se rectifica. Se obtienen así 266 g de 2-(2-cis-pentenil)-2-(bis-metoxicarbonil)-metilciclopentanona, con punto
15. de ebullición de 143-145°C/0,5 y $n_D^{15} = 1,4717$, lo que representa un rendimiento del 82% respecto a la 2-(2-cis-pentenil)-1-ciclopentanona utilizada.

= . =

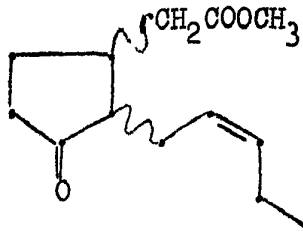
N O T A

20. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente francesa nº 71.44417 del 10.12.71.

1. Un procedimiento para la preparación de jazonato de metilo, de la fórmula

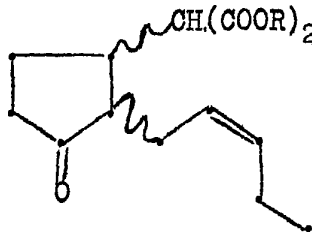
Rg

409446



I

5. caracterizado por tratarse un derivado de malonato de dialquilo, de la fórmula



10.

II

en la que

15. R representa un grupo de alquilo inferior, con agua a presión y a temperatura elevada y metilarse el ácido jazmónico resultante para obtener el éster metílico de la fórmula I.

20. 2. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que el tratamiento con agua se realiza a temperatura de 120 a 300°C.

3. Un procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado en que el tratamiento con agua se realiza a temperatura de 140 a 250°C.

25. 4. Un procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones anterior, caracterizado por usarse más o menos el mismo peso de agua que de derivado de ma-

Bg



lonato de dialquilo de la fórmula II.

5. Un procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que R representa un grupo de alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono.

6. Un procedimiento como se define en la reivindicación 5, caracterizado en que R representa metilo o etilo.

10. 7. Un procedimiento para la preparación de jazmonato de metilo.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 12 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 9 de Diciembre de 1972

p.a.

JAIMÉ ISERN

P. R.

~~Handwritten signature~~

Firmado: JOSE F. NIETO

pe