

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 484**

51 Int. Cl.:

C07D 317/54 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.03.2008 E 08721473 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2012 EP 2119714**

54 Título: **Procedimiento de mantenimiento de la calidad de 2-metil-3-(3,4-metilendioxifenil)propanal y procedimiento para producir el mismo**

30 Prioridad:

07.03.2007 JP 2007056686

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

01.04.2013

73 Titular/es:

**UBE INDUSTRIES, LTD. (100.0%)
1978-96, OAZA KOGUSHI
UBE-SHI YAMAGUCHI 755-8633, JP**

72 Inventor/es:

**DOI, TAKASHI;
YOSHIDA, YOSHIHIRO;
SAJIKI, EIJI y
FUJITSU, SATORU**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PALMERO, Fe

ES 2 399 484 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de mantenimiento de la calidad de 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal y procedimiento para producir el mismo

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento de mantenimiento de una calidad de 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal útil como perfume, y un procedimiento para producir el mismo.

10 Técnica antecedente

Se sabe que las composiciones de perfume, tales como compuestos de fragancia y fragancias se ven influenciadas de forma adversa por la luz, el calor, el aire, etc., en fases respectivas, tales como la producción, distribución y almacenamiento y, por lo tanto, sufren diversos problemas, tales como un deterioro de la calidad de la fragancia con el paso del tiempo y disipación de la propia fragancia. Es muy importante resolver estos problemas para controlar bien la calidad de la fragancia de las composiciones de perfume. Debido a esta razón, muchos estudios han realizado el desarrollo de composiciones de perfume que tienen un menor cambio de la calidad de la fragancia con el paso del tiempo.

20 Con el fin de resolver estos problemas, se ha intentado generalmente añadir o mezclar un estabilizador, tal como, por ejemplo, vitamina E, dibutil hidroxianisol (BHA) y dibutil hidroxitolueno (BHT) en productos que contienen perfume. Sin embargo, estos estabilizadores son propensos a perder el efecto de estabilización por reacción con el propio perfume o a inducir un cambio en la fragancia del perfume dependiendo de la cantidad de mezcla de los mismos, o tienden a no mantener su efecto estabilizador durante un largo período de tiempo. Por lo tanto, ha sido muy difícil seleccionar adecuadamente los tipos de estabilizadores a mezclar y controlar bien su cantidad de mezcla y, por lo tanto, presentan sólo un número muy pequeño de estabilizadores que son capaces de mostrar los efectos suficientes para el mantenimiento de la calidad de un perfume que se requieren para los productos que contienen perfume.

30 2-Metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal es un perfume marino usado ampliamente en perfumes y cosméticos generales, tales como, por ejemplo, aguas perfumadas, jabones, champús, enjuagues, detergentes, cosméticos, aerosoles y agentes aromáticos (por ejemplo, consúltese el Documento no Perteneiente a Patente 1).

35 Como el procedimiento para producir el compuesto anterior, se conocen el procedimiento en el que el compuesto se produce a partir de safrol obtenido por purificación de aceite de sasafrás a través de heliotropina y después 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)-2-propenal sometiendo finalmente 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)-2-propenal a una reacción de hidrogenación (por ejemplo, consúltese el Documento de Patente 1), el procedimiento en el que el compuesto se produce a través de 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)-1-propeno (por ejemplo, consúltese los Documentos de Patente 2 y 3), etc. Además, los Documentos de Patente 4 a 7 desvelan el procedimiento para producir 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal a partir de 1,2-metilendioxi-benceno como material de partida. Sin embargo, estos documentos anteriores no han podido especificar el procedimiento de mantenimiento de la calidad del compuesto.

45 Además, el 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal producido mediante estos procedimientos convencionales tiende a sufrir decoloración amarilla al aire y, por lo tanto, tiene el problema de que un perfume preparado a partir del compuesto se colorea de forma indeseable durante la producción del mismo. Además, si el compuesto usado, por ejemplo, en bienes y productos de consumo, se descompone y se deteriora en cuanto a calidad, tal como su pureza y su fragancia, los consumidores podrían sufrir problemas, tales como una sensación incómoda.

50 Por lo tanto, existe una demanda de estabilizadores capaces de suprimir el deterioro de la calidad del compuesto, así como un procedimiento para suprimir la coloración y la descomposición indeseable del mismo.

Documento no Perteneiente a Patente 1: Angew. Chem. Int. Ed., 2000, Vol. 39(17), pág. 2980

Documento de Patente 1: USP 3008968

55 Documento de Patente 2: JP 57-45124A

Documento de Patente 3: JP 2006-104151A

Documento de Patente 4: JP 55-141437A

Documento de Patente 5: JP 2005-239619A

Documento de Patente 6: WO 2004/054997

Documento de Patente 7: WO 2006/120639

Divulgación de la invención

5 Problema a resolver por la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento de mantenimiento de una calidad de 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal útil como perfume, y un procedimiento para producir el mismo.

10 Medios para resolver el problema

Como resultado de extensos estudios acerca de la coloración y descomposición indeseable de 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal como material de perfume en bruto que han encontrado tras la producción y almacenamiento del compuesto, los presentes inventores han descubierto que el 1-acetil-3,4-metilendioxfenilbenceno es eficaz para suprimir la coloración y la descomposición. Además, como resultado de extensos estudios sobre una cantidad necesaria de 1-acetil-3,4-metilendioxfenilbenceno que, sin embargo, es libre de la aparición del deterioro de la fragancia del material de perfume en bruto, los presentes inventores también han establecido un procedimiento industrialmente ventajoso para producir 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal que es capaz de controlar bien una cantidad necesaria de 1-acetil-3,4-metilendioxfenilbenceno usada en el mismo. La presente invención se ha realizado en base a los hallazgos anteriores. Por lo tanto, la presente invención se refiere a los siguientes aspectos [1] a [5].

[1] Un procedimiento de mantenimiento de una calidad de 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal, que comprende:

25 incorporar de 50 a 3000 ppm de 1-acetil-3,4-metilendioxfenilbenceno en el 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal.

[2] Un procedimiento para producir 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal, que comprende las etapas de:

30 (1) hacer reaccionar 1,2-metilendioxfenilbenceno y 2-metil-3,3-diacetoxipropeno entre sí para producir 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)-1-propeno; y
 (2) someter el 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)-1-propeno obtenido a una reacción de hidrólisis o a una reacción de transesterificación con un alcohol y a continuación someter la mezcla de reacción resultante a una purificación por destilación, para ajustar así un contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxfenilbenceno como subproducto en el 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal, de 50 a 3000 ppm.

[3] Un procedimiento para producir 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal, que comprende las etapas de:

40 (3) hacer reaccionar 1,2-metilendioxfenilbenceno, metacroleína y anhídrido acético entre sí para producir 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)-1-propeno; y
 (2) someter el 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)-1-propeno obtenido a una reacción de hidrólisis o a una reacción de transesterificación con un alcohol y a continuación someter la mezcla de reacción resultante a una purificación por destilación, para ajustar así un contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxfenilbenceno como subproducto en el 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal, de 50 a 3000 ppm.

[4] Un procedimiento para producir 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal que tiene un contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxfenilbenceno de 50 a 3000 ppm, que comprende la etapa de añadir 1-acetil-3,4-metilendioxfenilbenceno a 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal que tiene un contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxfenilbenceno de menos de 50 ppm.

[5] 2-Metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal que tiene un contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxfenilbenceno de 50 a 3000 ppm.

55 Efecto de la invención

De acuerdo con la presente invención, puede proporcionarse un procedimiento de mantenimiento de una calidad de 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal útil como perfume, y un procedimiento para producir el 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal de una forma industrialmente ventajosa. Se evita de forma eficaz que el 2-metil-3-(3,4-

metilendioxifenil)propanal de la presente invención sufra una coloración y descomposición indeseables y, por lo tanto, es útil como componente para perfumes y cosméticos.

Mejor modo de realizar la invención

5

[Procedimiento de Mantenimiento de la Calidad]

El procedimiento de mantenimiento de una calidad de 2-metil-3-(3,4-metilendioxifenil)propanal de acuerdo con la presente invención se caracteriza por incorporar de 50 a 3000 ppm de 1-acetil-3,4-metilendioxibenceno en el 2-metil-
10 3-(3,4-metilendioxifenil)propanal.

El contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxibenceno en 2-metil-3-(3,4-metilendioxifenil)propanal es de 50 a 3000 ppm, preferiblemente de 55 a 2900 ppm, más preferiblemente de 60 a 2800 ppm, aún más preferiblemente de 65 a 2500 ppm, todavía aún más preferiblemente de 65 a 1200 ppm, y mucho más preferiblemente de 65 a 500 ppm desde los
15 puntos de vista de impedir la aparición de una coloración y descomposición indeseables de 2-metil-3-(3,4-metilendioxifenil)propanal, y suprimir la influencia adversa en la fragancia del mismo.

El contenido en 2-metil-3-(3,4-metilendioxifenil)propanal dentro del intervalo de 50 a 3000 ppm de 1-acetil-3,4-metilendioxibenceno muestra una buena seguridad como un producto similar a la de los productos disponibles en el mercado para la prueba de Ames, así como para pruebas de toxicidad aguda, irritación cutánea primaria, irritación de la membrana de la mucosa ocular, y así sucesivamente. Por lo tanto, puede usarse sin ningún problema
20 significativo.

El contenido en 2-metil-3-(3,4-metilendioxifenil)propanal de 50 a 3000 ppm de 1-acetil-3,4-metilendioxibenceno que es capaz de mantener una buena calidad del mismo puede producirse de forma industrialmente ventajosa mediante los tres procedimientos siguientes (A) a (C).
25

(1) Procedimiento de Producción (A):

30 El procedimiento de producción (A) comprende las etapas de (1) hacer reaccionar 1,2-metilendioxibenceno y 2-metil-3,3-diacetoxipropeno entre sí para producir 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxifenil)-1-propeno; y (2) someter el 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxifenil)-1-propeno obtenido a una reacción de hidrólisis o a una reacción de transesterificación con un alcohol y a continuación someter la mezcla de reacción resultante a una purificación por destilación, para ajustar así un contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxibenceno como subproducto en el 2-metil-3-(3,4-
35 metilendioxifenil)propanal, de 50 a 3000 ppm.

(2) Procedimiento de Producción (B):

40 El procedimiento de producción (B) comprende las etapas de (3) hacer reaccionar 1,2-metilendioxibenceno, metacroleína y anhídrido acético entre sí para producir 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxifenil)-1-propeno; y (2) someter el 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxifenil)-1-propeno obtenido a una reacción de hidrólisis o a una reacción de transesterificación con un alcohol y a continuación someter la mezcla de reacción resultante a una purificación por destilación, para ajustar así un contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxibenceno como subproducto en el 2-metil-3-(3,4-metilendioxifenil)propanal, de 50 a 3000 ppm.
45

(3) Procedimiento de Producción (C):

50 El procedimiento de producción (C) comprende la etapa de añadir 1-acetil-3,4-metilendioxibenceno a 2-metil-3-(3,4-metilendioxifenil)propanal que tiene un contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxibenceno de menos de 50 ppm para ajustar así el contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxibenceno en el mismo a un nivel adecuado.

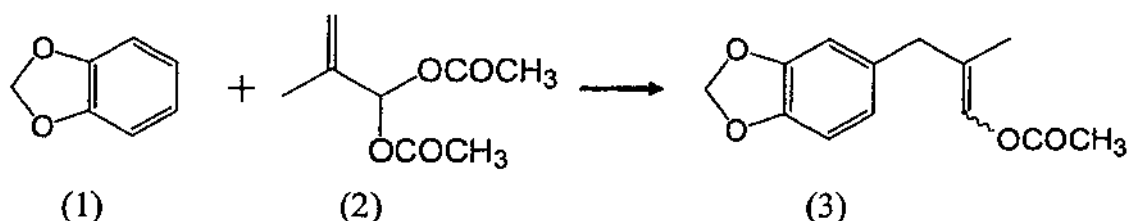
Los procedimientos de producción (A) y (B) se refieren a un procedimiento que usa 1-acetil-3,4-metilendioxibenceno producido como un subproducto en el transcurso de la producción de 2-metil-3-(3,4-metilendioxifenil)propanal en el que una cantidad de 1-acetil-3,4-metilendioxibenceno que se va a incorporar en 2-metil-3-(3,4-
55 metilendioxifenil)propanal se controla hasta un nivel deseado. Mientras que, el procedimiento de producción (C) se refiere a un procedimiento en el que 1-acetil-3,4-metilendioxibenceno se añade posteriormente al 2-metil-3-(3,4-metilendioxifenil)propanal producido para controlar adecuadamente el contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxibenceno en el mismo.

A continuación, los procedimientos de producción (A) a (C) se explican respectivamente en más detalle.

[Procedimiento de Producción (A)]

- 5 El procedimiento de producción (A) comprende la etapa (1) de hacer reaccionar 1,2-metilendioxi-benceno representado por la siguiente fórmula (1) y 2-metil-3,3-diacetoxipropeno representado por la siguiente fórmula (2) entre sí para producir 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxi-fenil)-1-propeno representado por la siguiente fórmula (3); y la etapa (2) de someter el 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxi-fenil)-1-propeno obtenido a una reacción de hidrólisis o a una reacción de transesterificación con un alcohol y a continuación someter la mezcla de reacción resultante a
10 una purificación por destilación.

Etapa (1)



15

Por su parte, en la fórmula (3), el grupo acetoxi se ilustra como unido a una posición cis o trans.

(Producción de 2-Metil-3,3-Diacetoxipropeno [fórmula (2)])

- 20 El procedimiento para la producción de 2-metil-3,3-diacetoxipropeno usado como materia prima en el procedimiento de producción (A) no se limita particularmente. Por ejemplo, 2-metil-3,3-diacetoxipropeno puede producirse mediante un procedimiento en el que la metacroleína se hace reaccionar con anhídrido acético en presencia de un catalizador (consúltese el documento JP 61-151152A), etc.
- 25 Los ejemplos del procedimiento de reacción usado en estos procedimientos de producción incluyen un procedimiento continuo, un procedimiento semi-continuo y un procedimiento por lotes. Cualquiera de estos procedimientos de reacción puede usarse sin limitaciones particulares.

En el procedimiento en el que la metacroleína y el anhídrido acético se hacen reaccionar entre sí, pueden usarse
30 compuestos que tienen una propiedad del ácido de Lewis o ácidos de Brønsted como catalizador.

- Los ejemplos de los compuestos que tienen una propiedad del ácido de Lewis incluyen compuestos de haluros de boro (trifluoruro de boro, tricloruro de boro, tribromuro de boro, triyoduro de boro, un complejo de trifluoruro de boro-ácido acético, un complejo de trifluoruro de boro-ácido diacético, un complejo de trifluoruro de boro-éter dietílico, un
35 complejo de trifluoruro de boro-tetrahidrofurano, un complejo de trifluoruro de boro-acetonitrilo, trifluoruro de boro dihidrato, un complejo de trifluoruro de boro-n-butyl éter, un complejo de trifluoruro de boro-dimetil éter, un complejo de trifluoruro de boro-metanol, un complejo de trifluoruro de boro-fenol y un complejo de trifluoruro de boro-ácido fosfórico, etc.); haluros metálicos (fluoruro de aluminio, cloruro de aluminio, bromuro de aluminio, yoduro de aluminio, fluoruro de galio, cloruro de galio, bromuro de galio, yoduro de galio, fluoruro de indio, cloruro de indio, bromuro de
40 indio, yoduro de indio, cloruro de escandio, bromuro de escandio, yoduro de escandio, cloruro de itrio, bromuro de itrio, yoduro de itrio, tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, tetrayoduro de titanio, tetracloruro de circonio, tetrabromuro de circonio, tetrayoduro de circonio, tetracloruro de hafnio, tetrabromuro de hafnio, tetrayoduro de hafnio, trifluoruro, tricloruro de hierro, dicloruro de hierro, tribromuro de hierro, triyoduro de hierro, trifluoruro de rutenio, tricloruro de rutenio, tribromuro de rutenio, triyoduro de rutenio, fluoruro de cinc, cloruro de cinc, bromuro de
45 cinc, yoduro de cinc, fluoruro de cadmio, cloruro de cadmio, bromuro de cadmio, yoduro de cadmio, fluoruro de mercurio, cloruro de mercurio, bromuro de mercurio, fluoruro de estaño, cloruro de estaño, bromuro de estaño, yoduro de estaño, fluoruro de antimonio, cloruro de antimonio, bromuro de antimonio, yoduro de antimonio y trihaluros de lantanoides que tienen un número atómico de 57 a 71, etc.); compuestos triflato metálicos (triflato de cobre, trifluoroacetato de cobre, triflato de plata, trifluoroacetato de plata, triflato de cinc, trifluoroacetato de cinc,
50 triflato de cadmio, triflato de estaño, triflato de escandio, triflato de itrio y triflatos de lantanoides que tienen un número atómico de 57 a 71, etc.); y compuestos trifluoroacetato metálicos (tales como trifluoroacetato de cadmio, trifluoroacetato de estaño, trifluoroacetato de escandio, trifluoroacetato de itrio y trifluoroacetatos, etc.). Los ejemplos

de los ácidos de Brønsted incluyen fluoruro de hidrógeno, ácido clorhídrico, bromuro de hidrógeno, yoduro de hidrógeno, ácido trifluoroacético, ácido acético, ácido oxálico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico y ácido toluenosulfónico. Por su parte, los compuestos anteriores que tienen una propiedad del ácido de Lewis y los ácidos de Brønsted pueden usarse respectivamente solos o en combinación de dos cualesquiera o más de los
5 mismos.

La cantidad del catalizador usado no se limita particularmente. El catalizador se usa normalmente en una cantidad catalítica, por ejemplo, en una cantidad equimolar o menor, en base a metacroleína. Sin embargo, en caso de que la reacción continúe demasiado lentamente o la reacción no continúe, el catalizador puede usarse en una cantidad
10 equimolar o más en base a metacroleína. Normalmente no se usa disolvente en la reacción. Sin embargo, si se desea, puede usarse el disolvente. Los ejemplos del disolvente incluyen compuestos hidrocarburos (hexano, heptano, benceno y tolueno, etc.); ácidos carboxílicos (ácido acético y ácido propiónico, etc.); ésteres de ácidos carboxílicos (acetato de metilo, acetato de etilo y propionato de etilo, etc.); éteres (éter dietílico y diisopropil éter, etc.); y disolventes apróticos polares (acetonitrilo y N,N-dimetil imidazolidinona, etc.).

15 La proporción molar de suministro entre metacroleína y anhídrido acético no se limita particularmente. La proporción molar de anhídrido acético con respecto a metacroleína (anhídrido acético/metacroleína) es normalmente de 0,5 a 2,5 y preferiblemente de 1,0 a 1,5. La temperatura de reacción tampoco se limita particularmente. Sin embargo, la temperatura de reacción es normalmente de -30 °C a 65 °C y preferiblemente de 0 °C a 40 °C.

20 El 2-metil-3,3-diacetoxipropeno producido de esta manera puede someterse, después de la finalización de la reacción, a tratamientos de purificación, tales como lavado con agua, neutralización y destilación, y después usarse como materia prima en la etapa (1). Como alternativa, el 2-metil-3,3-diacetoxipropeno puede usarse tal cual sin someterse a ningún tratamiento de purificación.

25 (Producción de 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)-1-propeno [fórmula (2)])

En el procedimiento de producción (A), el procedimiento para la producción de 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)-1-propeno no se limita particularmente. Por ejemplo, puede producirse 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-
30 metilendioxfenil)-1-propeno mediante los procedimientos descritos en los Documentos de Patente 2, 4, 6 y 7.

Las reacciones en estos procedimientos pueden realizarse mediante cualquiera de un procedimiento continuo, un procedimiento semi-continuo y un procedimiento por lotes, etc.

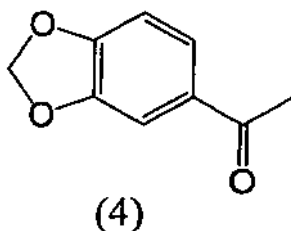
35 En el sistema de reacción anterior, la proporción molar de suministro de 1,2-metilendioxbenceno [fórmula (1)] con respecto a 2-metil-3,3-diacetoxipropeno [fórmula (2)] (1,2-metilendioxbenceno/2-metil-3,3-diacetoxipropeno) no se limita particularmente, y es normalmente de 0,5 a 50, preferiblemente de 2 a 10, y más preferiblemente de 3 a 6.

En el caso de hacer reaccionar 2-metil-3,3-diacetoxipropeno [fórmula (2)] con 1,2-metilendioxbenceno [fórmula (1)],
40 puede usarse el catalizador en la reacción, tal como el compuesto que tiene una propiedad del ácido de Lewis y el ácido de Brønsted como se ha descrito anteriormente. La cantidad del catalizador no se limita particularmente. El catalizador puede usarse normalmente en una cantidad de no menos de 0,001 mol y menos de 1 mol, preferiblemente de 0,003 a 0,85 mol, más preferiblemente de 0,004 a 0,50 mol y aún más preferiblemente de 0,005 a 0,40 mol, en base a 1 mol de 2-metil-3,3-diacetoxipropeno. Sin embargo, en el caso de que la reacción continúe
45 demasiado lentamente o la reacción no continúe, el catalizador puede usarse en una cantidad equimolar o más en base a 2-metil-3,3-diacetoxipropeno.

La temperatura usada tras la reacción entre 2-metil-3,3-diacetoxipropeno y 1,2-metilendioxbenceno es normalmente de -10 °C a 80 °C y preferiblemente de 10 °C a 60 °C. Cuando la temperatura de reacción excede de 80 °C, la
50 descomposición de 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)-1-propeno como el producto de reacción tiende a iniciarse, mientras que cuando la temperatura de reacción es menor de -10 °C, la reacción tiende a continuar demasiado lentamente, dando como resultado una productividad deficiente.

Después de la finalización de la reacción, la mezcla de reacción resultante puede purificarse mediante
55 procedimientos convencionales, tales como, por ejemplo, extracción, filtración, concentración, destilación, recristalización, cristalización y cromatografía en columna. Desde el punto de vista de procedimientos industriales ventajosos, entre estos procedimientos de purificación, se prefieren destilación y cristalización. Más específicamente, por ejemplo en el procedimiento de purificación por destilación, después de la finalización de la reacción, la mezcla de reacción resultante se lava con agua, y después la solución de fase orgánica obtenida se destila para retirar el

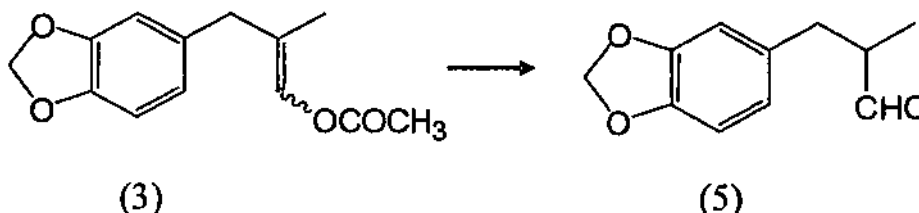
1,2-metilendioxi-benceno sin reaccionar, de manera que un producto en bruto que contiene 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxi-fenil)-1-propeno [fórmula (3)] y 1-acetil-3,4-metilendioxi-benceno representado por la siguiente fórmula (4) pueda obtenerse en forma de una solución de residuo. Sin embargo, se prefiere que la solución de residuo se someta adicionalmente a una purificación por destilación para obtener el producto en bruto que contiene 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxi-fenil)-1-propeno [fórmula (3)] y 1-acetil-3,4-metilendioxi-benceno representado por la siguiente fórmula (4) en forma de un destilado.



- 10 La retirada del 1,2-metilendioxi-benceno sin reaccionar por destilación normalmente se realiza a un intervalo de temperatura de 40 °C a 175 °C (a un intervalo de presión de 1 a 760 torr) y preferiblemente a un intervalo de temperatura de 50 °C a 150 °C (a una presión de 3 a 300 torr) teniendo en cuenta un punto de ebullición de 1,2-metilendioxi-benceno (109 °C/80 torr) y un punto de ebullición de 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxi-fenil)-1-propeno como el producto diana (170 °C/5 torr). Por lo tanto, el 1,2-metilendioxi-benceno sin reaccionar recuperado por destilación puede usarse de nuevo en la etapa (1). Por su parte, el contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxi-benceno en el producto en bruto obtenido varía dependiendo de una proporción de suministro entre la cantidad de anhídrido acético y 1,2-metilendioxi-benceno cargada tras la reacción, la temperatura de la reacción, el tipo de catalizador usado, etc., y es de aproximadamente 60000 ppm al máximo. También se sugiere que el grupo acetilo contenido en 1-acetil-3,4-metilendioxi-benceno representado por la siguiente fórmula (4) se genera a partir del 2-metil-3,3-diacetoxipropeno y el anhídrido acético usado en la reacción e introducido en el mismo por reacción de Friedel-Craft. Como alternativa, después de la finalización de la reacción, la mezcla de reacción resultante puede someterse a tratamientos posteriores únicamente con el fin de descomponer y lavar el catalizador usado, sin incluir ninguno de los procedimientos anteriores la retirada del 1,2-metilendioxi-benceno sin reaccionar por destilación y la adquisición del 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxi-fenil)-1-propeno purificado por destilación, o puede usarse como un material en la etapa (2) siguiente simplemente después de la descomposición del catalizador, etc., añadiendo un ácido, una base o una sal al mismo en lugar de lavarlo con agua, etc.

Etapa (2)

- 30 En la etapa (2), el 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxi-fenil)-1-propeno representado por la siguiente fórmula (3) que se ha obtenido en la etapa (1) se somete a una reacción de hidrólisis o a una reacción de transesterificación con un alcohol para obtener un producto en bruto de 1-acetil-3,4-metilendioxi-benceno representado por la siguiente fórmula (4) y 2-metil-3-(3,4-metilendioxi-fenil)propanal representado por la siguiente fórmula (5), y después la mezcla de reacción resultante se somete adicionalmente a una purificación por destilación, para obtener así 2-metil-3-(3,4-metilendioxi-fenil)propanal que tiene un contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxi-benceno de 50 a 3000 ppm.



- Por su parte, en la fórmula (3), el grupo acetoxi se ilustra como unido a una posición cis o trans.
- 40 (Reacción de hidrólisis)

La reacción de hidrólisis puede realizarse por cualquiera de un procedimiento por lotes, un procedimiento semi-continuo y un procedimiento continuo. La reacción de hidrólisis puede realizarse en presencia de agua. Además, puede usarse un disolvente orgánico en la reacción de hidrólisis con el fin de mejorar la mezcla de agua con 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)-1-propeno. La cantidad y el tipo de disolvente orgánico usado en la reacción de hidrólisis no se limitan particularmente, a menos que la adición de los mismos tenga una influencia adversa en la reacción. Los ejemplos del disolvente orgánico incluyen alcoholes (alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico, alcohol n-propílico, alcohol n-butílico, alcohol isobutílico, alcohol sec-butílico, alcohol terc-butílico, etilenglicol y propilenglicol, etc.); ácidos carboxílicos alifáticos (ácido acético, ácido propiónico y ácido butírico, etc.); ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos (acetato de metilo, acetato de etilo, propionato de metilo y propionato de etilo, etc.); y disolventes apróticos polares (acetonitrilo, tetrahidrofurano, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilimidazolidinona, N-metil pirrolidona, dimetilsulfóxido y triamida hexametil fosfórica, etc.). Estos disolventes orgánicos pueden usarse solos o en combinación de dos cualesquiera o más de los mismos. Además, estos disolventes orgánicos pueden recuperarse después de la reacción y usarse de nuevo.

- 15 El catalizador usado en la reacción de hidrólisis puede ser un catalizador ácido o un catalizador de base. Los ejemplos del catalizador ácido incluyen fluoruro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno, yoduro de hidrógeno, ácido oxálico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, dihidrogenofosfato sódico, monohidrogenofosfato sódico, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, resinas de intercambio iónico de ácidos y zeolitas que tienen un punto ácido. Los ejemplos del catalizador de base incluyen hidróxidos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos (hidróxido de litio, hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de rubidio, hidróxido de cesio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio e hidróxido de estroncio, etc.); carbonatos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos (carbonato de litio, carbonato sódico, carbonato potásico, carbonato de rubidio, carbonato de cesio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio y carbonato de estroncio, etc.); alcóxidos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos (metóxido de litio, metóxido sódico, metóxido potásico, metóxido de rubidio, metóxido de cesio, metóxido cálcico y metóxido de magnesio, etc.); carboxilatos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos (acetato sódico, acetato potásico, oxalato sódico y oxalato potásico, etc.); fosfatos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos (fosfato sódico, etc.); resinas de intercambio iónico básicas; y zeolitas que tienen un punto básico.
- 30 Estos catalizadores ácidos y catalizadores de base pueden usarse respectivamente solos o en combinación de dos cualesquiera o más de los mismos.

La cantidad del catalizador usado varía dependiendo del tipo del mismo, y normalmente es 1 mol o menos, preferiblemente de 0,001 a 0,5 mol y más preferiblemente de 0,005 a 0,3 mol en base a 1 mol de 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)-1-propeno. Sin embargo, en el caso de que la reacción continúe demasiado lentamente o la reacción no continúe, el catalizador puede usarse en una cantidad equimolar o más en base a 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)-1-propeno.

En la reacción de hidrólisis, la cantidad de agua es normalmente de 1 a 50 mol, preferiblemente de 1,5 a 30 mol y más preferiblemente de 3 a 20 mol en base a 1 mol de 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)-1-propeno.

La temperatura en la reacción de hidrólisis varía dependiendo del tipo y la cantidad del catalizador usado y el tipo del disolvente usado, y es preferiblemente de 20 °C a 120 °C y más preferiblemente de 30 °C a 100 °C.

45 (Reacción de transesterificación con alcohol)

En la etapa (2), el 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)-1-propeno [fórmula (3)] obtenido en la etapa (1) también puede someterse a una reacción de transesterificación con un alcohol. En la reacción de transesterificación, se produce en forma de un subproducto un éster del ácido acético del alcohol usado.

La reacción de transesterificación puede realizarse por cualquiera de un procedimiento continuo, un procedimiento semi-continuo y un procedimiento por lotes.

Los ejemplos del alcohol usado en la reacción de transesterificación incluyen alcoholes monohídricos, tales como metanol, etanol, alcohol isopropílico, alcohol n-propílico, n-butanol, isobutanol, alcohol sec-butílico, alcohol terc-butílico y n-octanol; y alcoholes poli-hídricos, tales como etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol y glicerol. Estos alcoholes pueden usarse solos o en combinación de dos cualesquiera o más de los mismos.

La cantidad del alcohol usado en la reacción de transesterificación no se limita particularmente, y es normalmente de

1 a 50 mol, preferiblemente de 1,2 a 30 mol y más preferiblemente de 1,5 a 20 mol en base a 1 mol de 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)-1-propeno. El alcohol sin reaccionar puede recuperarse y usarse de nuevo en la reacción de transesterificación.

- 5 El catalizador usado en la reacción de transesterificación no se limita particularmente, puede ser cualquier catalizador adecuado conocido, tal como un catalizador ácido, un catalizador de base y un catalizador metálico. Los ejemplos del catalizador ácido y el catalizador de base incluyen los mismos catalizadores que se han descrito anteriormente en la reacción de hidrólisis.
- 10 El catalizador metálico no se limita particularmente. Los ejemplos del catalizador metálico incluyen compuestos de titanio, tales como alcóxidos de titanio (tetrametóxido, tetraetóxido de titanio, tetraisopropóxido de titanio y tetrabutóxido de titanio, etc.); compuestos de estaño (óxido de dibutil estaño, diacetato dibutil estaño, dilaurato dibutil estaño y óxido de estaño, etc.); y compuestos de plomo (acetato de plomo y óxido de plomo, etc.). Estos catalizadores metálicos pueden usarse solos o en combinación de dos cualesquiera o más de los mismos.
- 15 La cantidad del catalizador usado en la reacción de transesterificación varía dependiendo del tipo del mismo, y es normalmente 1 mol o menos, preferiblemente de 0,001 a 0,5 mol y más preferiblemente de 0,005 a 0,3 mol en base a 1 mol de 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)-1-propeno.

Además, con el fin de mejorar la solubilidad del catalizador usado, puede añadirse opcionalmente un disolvente orgánico al sistema de reacción. El disolvente orgánico usado para el fin anterior puede determinarse apropiadamente de acuerdo con el tipo de catalizador usado, y no se limita particularmente siempre que el disolvente añadido sirva para mejorar la solubilidad del catalizador en el mismo y sea inerte a la reacción. Los ejemplos del disolvente orgánico incluyen ácidos carboxílicos alifáticos (ácido acético, ácido propiónico y ácido butírico, etc.); ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos (acetato de metilo, acetato de etilo, propionato de metilo y propionato de etilo, etc.); compuestos de halógeno (cloruro de metileno, cloroformo y clorobenceno, etc.); y disolventes apróticos polares (acetónitrilo, tetrahidrofurano, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilimidazolidinona, N-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido y triamida hexametil fosfórica, etc.). Estos disolventes orgánicos pueden usarse solos o en combinación de dos cualesquiera o más de los mismos. Además, estos disolventes orgánicos pueden recuperarse después de la reacción y usarse de nuevo.

30 La temperatura de la reacción de transesterificación varía dependiendo del tipo de alcohol usado y la cantidad de catalizador usado, y es normalmente de 0 °C a 150 °C, preferiblemente de 20 °C a 120 °C y más preferiblemente de 30 °C a 100 °C. En la reacción de la etapa (2), en el caso de que la cantidad de 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)-1-propeno residual [fórmula (3)] sea demasiado grande, el compuesto [fórmula (3)] tiende a descomponerse gradualmente en la etapa de purificación por destilación posterior, dando como resultado la generación de ácido acético. Por lo tanto, el rendimiento de conversión de 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)-1-propeno es preferiblemente del 90% o más, más preferiblemente del 95% o más, y aún más preferiblemente del 98% o más.

40 La mezcla de reacción obtenida después de la reacción de hidrólisis o la reacción de transesterificación en la etapa (2) contiene el catalizador usado en la misma. Por lo tanto, la mezcla de reacción puede someterse a tratamientos posteriores, tales como la neutralización del catalizador con un ácido o una base, y un tratamiento de lavado con agua, una solución acuosa ácida o una solución acuosa básica para la retirada del catalizador, obteniendo así un producto en bruto que contiene 1-acetil-3,4-metilendioxfenilpropanal [fórmula (4)] y 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal [fórmula (5)]. Además, el producto en bruto obtenido de esta manera puede someterse adicionalmente a destilación con el fin de retirar el residuo de la reacción del mismo para obtener un producto en bruto fresco que contiene 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal [fórmula (5)] y 1-acetil-3,4-metilendioxfenilpropanal [fórmula (4)] en forma de un destilado.

50 Por otro lado, la mezcla de reacción también puede someterse a destilación para la retirada de agua, alcoholes, disolventes orgánicos que se usaron en la reacción, etc., de la misma sin realizar la neutralización o el lavado, o la mezcla de reacción obtenida después de la finalización de la reacción puede someterse a una purificación por destilación para destilar 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal de la misma, obteniendo así un producto en bruto de 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal. Sin embargo, estos procedimientos pueden ser industrialmente desventajosos ya que 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal en forma del producto diana, tiende a descomponerse debido a la influencia adversa del residuo del catalizador en el mismo, y tiende a aparecer el deterioro adicional de la calidad del destilado obtenido debido a la inclusión del producto descompuesto en el mismo, etc.

Además, en la reacción de hidrólisis, el ácido acético tiende a producirse como un subproducto. Por lo tanto, la

mezcla de reacción puede someterse a un tratamiento de lavado posterior con agua o una solución básica para retirar de forma eficaz el ácido acético del 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal resultante.

(Purificación por destilación)

5

A continuación, se explica la purificación por destilación del producto en bruto que contiene 1-acetil-3,4-metilendioxbenceno [fórmula (4)] y 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal [fórmula (5)].

10 La purificación por destilación puede realizarse mediante un procedimiento de destilación simple o un procedimiento de rectificación. Los procedimientos de destilación respectivos pueden realizarse mediante cualquiera de un procedimiento por lotes, un procedimiento semi-continuo y un procedimiento continuo. Ya que es necesario realizar la destilación al mismo tiempo que se controla delicadamente la cantidad de 1-acetil-3,4-metilendioxbenceno [fórmula (4)] incluida en la fracción principal, preferiblemente se fija un rectificador a un aparato de destilación. Por su parte, el número de rectificadores y la frecuencia de los procedimientos de destilación no se limitan particularmente.

15

Como rectificador, pueden usarse los usados habitualmente para la purificación por destilación, tales como un rectificador del tipo columna de placa y un rectificador del tipo columna empaquetada.

20 El material de empaquetamiento usado en el rectificador del tipo columna empaquetada no se limita particularmente. Sin embargo, ya que el 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal tiende a descomponerse con el aumento de la temperatura de destilación, se usa preferiblemente un material de empaquetamiento regular para excluir la necesidad de establecer una temperatura del líquido en un alambique de destilación a un alto nivel y reducir una diferencia en la presión una parte superior y una parte inferior del rectificador.

25 Los ejemplos del material de empaquetamiento regular usado incluyen "SULZER PACKING" (del tipo de malla de alambre moldeada) y "MELLAPAK" (del tipo lámina de metal poroso moldeada), ambos disponibles en Sulzer Chemtech Ltd., "GEMPAK" disponible en Glitsch Inc., "MONTZ-PAK" disponible en Monz GmbH & Co KG, "GOOD ROLL PACKING" disponible en Nippon Filcon Co., Ltd., "HONEYCOMB PAK" disponible en NGK Insulators, Ltd., "IMPULSE PACKING" disponible en Nagaoka Co., Ltd., "MC PAK" (del tipo de malla de alambre moldeada o del tipo de lámina de metal moldeada), y "TECHNOPAK". Los ejemplos de materiales para el rectificador o el material de empaquetamiento incluyen los materiales usados habitualmente para la purificación por destilación, tales como acero inoxidable, aleación Hastelloy, cerámica y resinas.

30

35 El procedimiento de calentamiento usado tras la destilación no se limita particularmente, y puede seleccionarse entre los procedimientos que usan un intercambiador térmico convencional de un tipo camisa, un tipo bobina, un tipo de película descendente, un tipo de película fina, etc. En este caso, con el fin de suprimir la descomposición térmica de 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal [fórmula (5)], se prefiere usar un evaporador del tipo película fina o un evaporador del tipo película descendente, que tiene un tiempo de residencia corto tras el contacto con una superficie de transferencia térmica. Por ejemplo, un dispositivo de calentamiento, tal como un evaporador del tipo película descendente puede conectarse al rectificador para suprimir la descomposición térmica del propio 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal [fórmula (5)] en la mezcla de reacción en el caso de someter la mezcla de reacción a una purificación por destilación.

40

La placa (bandeja) usada en el rectificador del tipo columna de placa no se limita particularmente.

45

El número real de fases (placas) del rectificador de destilación es normalmente de 1 a 200, preferiblemente de 2 a 120 y más preferiblemente de 3 a 70.

50 Además, la proporción de reflujo puede determinarse confirmando la condición de la separación de la mezcla en cada uno de los rectificadores. El número más pequeño de fases del rectificador tiende a causar el deterioro de la eficacia de separación, mientras que el número excesivamente grande de fases del rectificador tiende a causar el deterioro de la eficacia de destilación. La proporción de reflujo tras la destilación (cantidad a reflujo/cantidad destilada) es normalmente de 0 a 50, preferiblemente de 0,1 a 30 y más preferiblemente de 1 a 15. La proporción de reflujo excesivamente grande es indeseable ya que otras reacciones, tales como la descomposición de 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal [fórmula (5)] tienden a aparecer debido a un largo tiempo de calentamiento.

55

El punto de ebullición de 1-acetil-3,4-metilendioxbenceno [fórmula (4)] (punto de ebullición: de 158 °C a 159 °C/14 torr) es menor que el de 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal [fórmula (5)] (punto de ebullición: 158 °C/10 torr). Por este motivo, en la destilación de la etapa (2), se prefiere que se obtengan las tres fracciones siguientes

(destilados 1, 2 y 3). Es decir, el destilado 1 es 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal que contiene 1-acetil-3,4-metilendioxibenceno [fórmula (4)] en una cantidad de más de 3000 ppm; el destilado 2 es 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal que contiene 1-acetil-3,4-metilendioxibenceno en una cantidad de 50 a 3000 ppm en forma del producto diana de la presente invención; y el destilado 3 es 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal que contiene 1-acetil-3,4-metilendioxibenceno en una cantidad de menos de 50 ppm. Estas tres fracciones se obtienen preferiblemente por destilación en el orden anterior.

La purificación por destilación se realiza preferiblemente controlando una temperatura del líquido en un alambique de destilación del aparato de destilación a 210 °C o menor. Más específicamente, la temperatura del líquido a presión reducida (de 0,1 a 100 torr (de 0,013 a 13,332 kPa)) en una parte superior del rectificador se controla preferiblemente de 100 °C a 210 °C, más preferiblemente de 140 °C a 210 °C y aún más preferiblemente de 150 °C a 200 °C. Además, la temperatura del líquido en un alambique de destilación del aparato de destilación al obtener el producto final (tras la destilación de la fracción principal) es 210 °C o menor, preferiblemente de 125 °C a 210 °C, más preferiblemente de 130 °C a 200 °C, aún más preferiblemente de 135 °C a 190 °C, adicionalmente aún más preferiblemente de 140 °C a 185 °C y mucho más preferiblemente de 145 °C a 180 °C. En el caso de que la temperatura del líquido exceda 210 °C, a pesar de que no haya presentes subproductos ni impurezas que tengan un alto punto de ebullición en la solución en el alambique de destilación, el propio 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal tiende a descomponerse a una temperatura tal alta para producir ácido acético, y el ácido acético producido de esta manera tiende a incluirse de forma indeseable en la fracción principal. Por otro lado, la destilación a una temperatura de líquido baja en el alambique de destilación requiere un alto vacío. Para este fin, es necesario usar una bomba de vacío especial que tenga un alto rendimiento, dando como resultado un aumento de tamaño del rectificador usado que es desventajoso desde el punto de vista económico. Por lo tanto, con el fin de obtener 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal que tenga un contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxibenceno de 50 a 3000 ppm como el producto final, la purificación por destilación se realiza preferiblemente en las condiciones de temperatura del líquido que se han especificado anteriormente.

En particular, cuando la purificación por destilación se realiza mediante un procedimiento por lotes, el tiempo de residencia de 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal en el rectificador tiende a prolongarse en comparación con el de un procedimiento de rectificación continuo. Como resultado, la eficacia de la destilación tiende a deteriorarse debido a la descomposición térmica del compuesto, y adicionalmente el ácido acético tiende a producirse como un subproducto y a incluirse en la fracción principal. Por este motivo, en el procedimiento por lotes, la destilación se realiza preferiblemente a una temperatura de 130 °C a 210 °C y más preferiblemente de 140 °C a 185 °C. Por su parte, el suministro de los materiales que se van a destilar, así como la extracción y almacenamiento de las fracciones respectivas y el producto final se realizan preferiblemente en una atmósfera de gas inerte. En algunos casos, un gas inerte puede suministrarse al sistema de reacción incluso durante la destilación a presión reducida.

Por su parte, en la purificación por destilación anterior, también es posible para obtener 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal [fórmula (5)] que tenga un contenido de ácido acético (menor de 40 ppm) que no tiene una influencia significativa en la fragancia del mismo.

Además, el destilado 2 obtenido por la purificación por destilación anterior, (2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal que tiene un contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxibenceno de 50 a 3000 ppm en forma del producto diana de la presente invención) puede usarse tal cual como el producto final. Por lo tanto, en la purificación por destilación, es preferiblemente hacer procedimientos adecuados, tales como un análisis del contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxibenceno y ácido acético en las fracciones destiladas, y obtener el destilado 2 como el producto final a iniciar, cuando la pureza de 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal en el mismo alcanza preferiblemente el 95% o más y más preferiblemente el 97% o más. Por su parte, entre las fracciones distintas del destilado 2, por ejemplo, el destilado 1 recuperado (2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal que tiene un contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxibenceno de más de 3000 ppm) puede realizarse de nuevo de forma similar a la purificación por destilación, mientras que el destilado 3 recuperado (2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal que tiene un contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxibenceno de menos de 50 ppm) puede usarse en el procedimiento de producción (C).

[Procedimiento de Producción (B)]

El procedimiento de producción (B) comprende la etapa (3) de hacer reaccionar 1,2-metilendioxibenceno [fórmula (1)], metacroleína y anhídrido acético entre sí para producir 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)-1-propeno [fórmula (3)]; y la etapa (2) de someter el 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)-1-propeno obtenido [fórmula (3)] a una reacción de hidrólisis o a una reacción de transesterificación con un alcohol y a continuación someter la mezcla de reacción resultante a una purificación por destilación.

Etapa (3)

El procedimiento concreto para realizar la etapa (3) no se limita particularmente. Por ejemplo, la síntesis de la etapa 5 (3) puede realizarse mediante el procedimiento descrito en el Documento de Patente 7.

La proporción molar entre metacroleína y anhídrido acético cargada no se limita particularmente. La proporción molar de anhídrido acético con respecto a metacroleína (anhídrido acético/metacroleína) es normalmente de 0,5 a 2,5 y preferiblemente de 1,0 a 1,5. Además, la proporción molar entre metacroleína y 1,2-metilendioxi-benceno cargada no se limita particularmente. La proporción molar de 1,2-metilendioxi-benceno con respecto a metacroleína (1,2-metilendioxi-benceno/metacroleína) es normalmente de 0,5 a 50, preferiblemente de 2 a 10 y más preferiblemente de 3 a 6.

En la reacción de la etapa (3), puede usarse un compuesto que tiene una propiedad del ácido de Lewis o un ácido 15 de Brønsted como catalizador. Las cantidades del catalizador usado, la temperatura de la reacción y los tratamientos posteriores realizados después de la finalización de la reacción son iguales que las condiciones para la producción de 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxi-fenil)-1-propeno como se ha explicado en la etapa (1) del procedimiento de producción (A).

20 La etapa (2) que sigue la etapa (3) es la misma que la etapa (2) del procedimiento de producción (A).

[Procedimiento de Producción (C)]

El procedimiento de producción (C) comprende la etapa de añadir 1-acetil-3,4-metilendioxi-benceno a 2-metil-3-(3,4- 25 metilendioxi-fenil)propanal [fórmula (5)] que tiene un contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxi-benceno de menos de 50 ppm para ajustar el contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxi-benceno en 2-metil-3-(3,4-metilendioxi-fenil)propanal, de 50 a 3000 ppm.

Los ejemplos del 2-metil-3-(3,4-metilendioxi-fenil)propanal que tiene un contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxi-benceno 30 de menos de 50 ppm incluyen un producto purificado de 2-metil-3-(3,4-metilendioxi-fenil)propanal obtenido en el procedimiento de producción (A) o (B), y un producto purificado de 2-metil-3-(3,4-metilendioxi-fenil)propanal producido usando safrol o heliotropina como materia prima como se describe, por ejemplo, en el Documento de Patente 1.

35 De acuerdo con los procedimientos de producción (A) a (C), puede producirse de forma favorable 2-metil-3-(3,4-metilendioxi-fenil)propanal que tiene un contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxi-benceno de 50 a 3000 ppm de una forma industrial. A partir de los resultados de la prueba de Ames, así como las pruebas de toxicidad aguda, irritación cutánea primaria, irritación de la membrana de la mucosa ocular, etc., se ha confirmado que la seguridad del compuesto resultante como un producto de perfume es idéntico sustancialmente a la de los productos disponibles en 40 el mercado y, por lo tanto, el compuesto puede usarse sin ningún problema significativo. Además, se ha confirmado que el 2-metil-3-(3,4-metilendioxi-fenil)propanal producido por estos procedimientos de producción contiene ácido acético que se genera por descomposición térmica del compuesto y se incluye en el mismo durante el procedimiento de producción del mismo y tiene una influencia adversa sobre una fragancia del mismo, en una cantidad de menos de 40 ppm. Por lo tanto, el 2-metil-3-(3,4-metilendioxi-fenil)propanal producido por los procedimientos de producción 45 anteriores de la presente invención puede mostrar una fragancia más fresca y pura diferente de la de los productos convencionales producidos a partir de safrol o heliotropina. Además, en los procedimientos de producción (A) y (B), no se requiere añadir por separado un estabilizador para suprimir una coloración y descomposición indeseable de 2-metil-3-(3,4-metilendioxi-fenil)propanal. Como resultado, estos procedimientos de producción tienen algunas eficacias excelentes en la producción manufacturera.

50

EJEMPLOS

A continuación, la presente invención se describirá en más detalle haciendo referencia a los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos. Por su parte, en los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos, "%" significa "% en 55 peso" a menos que se indique otra cosa.

Los procedimientos de medición y los procedimientos para calcular la pureza, etc., son como se indican a continuación.

[1] Medición de la pureza de 2-Metil-3-(3,4-metilendioxfenil)Propanal como un producto final y contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxbenceno

La pureza y el contenido se calcularon por un procedimiento de porcentaje en área a partir de valores respectivos medidos usando un aparato de cromatografía de gases "GC-2014" disponible en Shimadzu Corporation (detector: sistema FID; columna de análisis: "TC-17" (0,25 mm x 30 m; espesor de la membrana: 0,5 µm) disponible en GL Sciences Inc.). La pureza de 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal se calculó a partir de un porcentaje en área del mismo como se midió por cromatografía de gases, y el contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxbenceno se calculó por un procedimiento de porcentaje en área modificado usando 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal como una sustancia convencional (límite de detección: 10 ppm o menos).

Las condiciones de análisis usadas en la cromatografía de gases (CG) son como se indican a continuación: proporción de división: 30; temperatura de inyección: 280 °C; temperatura del detector: 300 °C; temperatura de la columna: se elevó de 130 °C hasta 280 °C a una velocidad de aumento de la temperatura de 5 °C/min y se mantuvo a 280 °C durante 5 min; cantidad de muestra inyectada: 0,3 µl.

Medición del contenido de ácido acético

[2] El contenido de ácido acético se calculó mediante un procedimiento de curva de calibración absoluta a partir del valor medido usando un aparato de cromatografía de gases "GC-14B" disponible en Shimadzu Corporation (detector: sistema FID; columna de análisis: "TC-WAX" (0,53 mm x 30 m; espesor de la membrana: 1,0 µm) disponible en GL Sciences Inc.).

El 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal como objeto de análisis, se inyectó en una cantidad de 0,6 µl usando una microjeringa de 1 µl. La temperatura de inyección y la temperatura del detector se ajustaron a 220 °C y 260 °C, respectivamente. La temperatura de la columna se mantuvo a 80 °C durante 3 min y después se elevó hasta 115 °C a una velocidad de aumento de la temperatura de 5 °C/min, y se elevó adicionalmente hasta 230 °C a una velocidad de aumento de la temperatura de 40 °C/min y se mantuvo a 230 °C durante 20 min.

[3] Medición de la pureza del producto en bruto de 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal

Se usó un aparato de cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) "CLASS-VP" disponible en Shimadzu Corporation (columna de análisis: "TSKgel ODS-80Ts QA" (4,6 mm x 250 mm) disponible en Tosoh Corp.), y un eluyente que contenía acetonitrilo y una solución acuosa al 0,1% de ácido fosfórico a una proporción en volumen de 40/60. Un valor de pH y un caudal de una muestra se ajustaron a 2,5 y 1,0 ml/min, respectivamente, y la temperatura de un horno para columna se ajustó a 40 °C. Usando un detector UV, la pureza de la muestra se midió usando una longitud de onda de medición de 252 nm y controlando una cantidad de la muestra inyectada a 20 µl, y se calculó a partir del valor medido de esta manera por un procedimiento de porcentaje en área. La muestra se preparó como se indica a continuación. Es decir, se pesaron con precisión 0,8 g de un líquido de muestra a medir y se pusieron en un matraz de medición de 50 ml, y después se diluyeron con acetonitrilo. Después, se recogieron 5 ml de la solución obtenida con una pipeta entera, se cargaron en un matraz de medición de 50 ml, y después se diluyeron con acetonitrilo para preparar una solución de muestra. La solución de muestra preparada de esta manera se sometió a los análisis respectivos.

45 EJEMPLO 1

[Etapa (1)]

En una atmósfera de gas nitrógeno, un matraz separable de 20 l equipado con un agitador, un tubo de refrigeración y un termómetro se cargó con 1737 g de anhídrido acético y 5 g de un complejo de trifluoruro de boro y éter dietílico. Mientras se mantenía una temperatura del líquido de la solución mixta obtenida en el intervalo de 0 °C a 20 °C, se añadieron gota a gota 1073 g de metacroleína (pureza: 94,7%) a la misma, y la mezcla resultante se agitó durante 2 h. La mezcla se mezcló con 8184 g de 1,2-metilendioxbenceno, y después se añadieron gota a gota 62 g de un complejo de trifluoruro de boro y éter dietílico a la misma seguido de agitación de la mezcla resultante a 40 °C durante 3 h. Después de la finalización de la reacción, la mezcla de reacción resultante se lavó con agua para extraer una fase orgánica de la misma. La fase orgánica extraída de esta manera se realizó por destilación para retirar el 1,2-metilendioxbenceno sin reaccionar de la misma, obteniendo así una solución de residuo. La solución de residuo obtenida de esta manera en una cantidad de 3231 g se realizó por destilación (de 179 °C a 190 °C/de 3 a 5 torr) para obtener 2857 g de un producto en bruto de 1-acetoxi-3-(3,4-metilendioxfenil)-1-propeno (pureza: 94,9%)

en forma de una fracción principal.

[Etapa (2)]

5 (Reacción de transesterificación)

El producto en bruto obtenido de esta manera se mezcló con 3183 g de metanol y 24,1 g de carbonato potásico, y la mezcla resultante se agitó a una temperatura de 35 °C a 55 °C durante 2 h. Después de la finalización de la reacción, la solución de reacción obtenida se mezcló con 22,6 g de una solución acuosa al 85% en peso de ácido fosfórico, y la mezcla resultante se agitó y después se sometió a destilación a presión reducida para retirar el metanol sin reaccionar de la misma. La mezcla de reacción obtenida de esta manera se lavó con agua para obtener 2385 g de un producto en bruto de 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal (pureza: 93,0%).

(Purificación por destilación)

15

A continuación, 722 g del producto en bruto obtenido de esta manera de 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal se sometieron a purificación por destilación usando un rectificador equipado con un matraz de 1 l (material de empaquetamiento: "SULZER PACKING EX"; ϕ 25 mm x 1100 mm de altura). Una fracción inicial se retiró por destilación del producto en bruto a una proporción de reflujo de 10 (de 139 °C a 152 °C/6 torr) para obtener 183 g de un destilado en forma de la fracción inicial. A continuación, desde el momento en el que la pureza de 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal alcanzó el 98,5%, una fracción principal se retiró por destilación del producto en bruto a una proporción de reflujo de 1 (de 152 °C a 154 °C/6 torr), obteniendo así 440 g de 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal en forma de un producto final (pureza: 99,6%). El contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxfenilbenceno en el 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal obtenido de esta manera fue 150 ppm, y el contenido de ácido acético en el mismo fue 5 ppm.

El producto final obtenido de esta manera se dejó en reposo al aire a temperatura ambiente (de 23 °C a 27 °C) y se midió para obtener el grado de coloración (índice de la APHA) y una pureza con el paso del tiempo para examinar la estabilidad del mismo en condiciones ambientales de vida habituales (usando luz de interior durante el día y luz de lámpara fluorescente durante la noche). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

30

EJEMPLO 2

El procedimiento de la etapa (1) a través de la reacción de transesterificación de la etapa (2) del Ejemplo 1 se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, obteniendo así 2330 g de un producto en bruto de 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal (pureza: 95,2%). 678 g del producto en bruto obtenido se sometieron a destilación a una proporción de reflujo de 8 (de 100 °C a 147 °C/5 torr) para retirar por destilación 118 g de una fracción inicial del mismo, y después se sometieron a destilación a una proporción de reflujo de 0,5 (de 148 °C a 149 °C/5 torr) para retirar por destilación una fracción principal del mismo, obteniendo así 520 g de 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal en forma de un producto final (pureza: 99,3%). La pureza de 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal en el momento de la transición entre la fracción inicial y la fracción principal fue del 98,0%. El contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxfenilbenceno en el producto final obtenido de esta manera fue 330 ppm, y el contenido de ácido acético en el mismo fue 1 ppm o menos. El grado de coloración y la estabilidad del producto final obtenido de esta manera se examinaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

45

EJEMPLO 3

[Etapa (1)]

50

En una atmósfera de gas nitrógeno, un matraz separable de 20 l equipado con un agitador, un tubo de refrigeración y un termómetro se cargó con 1835 g de anhídrido acético y 4,3 g de un complejo de trifluoruro de boro y éter dietílico. Mientras se mantenía una temperatura del líquido de la solución mixta obtenida en el intervalo de 0 °C a 20 °C, se añadieron gota a gota 1048 g de metacroleína (pureza: 94,4%) a la misma, y la mezcla resultante se agitó durante 2 h. La mezcla se mezcló con 8833 g de 1,2-metilendioxfenilbenceno, y después se añadieron gota a gota 52 g de un complejo de trifluoruro de boro y éter dietílico a la misma y después se agitó la mezcla resultante a 40 °C durante 3 h. Después de la finalización de la reacción, la mezcla de reacción resultante se lavó con agua para extraer una fase orgánica de la misma. La fase orgánica extraída de esta manera se realizó por destilación para retirar el 1,2-metilendioxfenilbenceno sin reaccionar de la misma, obteniendo así una solución de residuo. 3007 g de la

55

solución de residuo obtenida se sometió a destilación (de 174 °C a 185 °C/de 3 a 4 torr) usando un evaporador de película fina para obtener 2660 g de un producto en bruto de 1-acetoxi-3-(3,4-metilendioxfenil)-1-propeno (pureza: 97,0%) en forma de una fracción principal.

5 [Etapa (2)]

(Reacción de transesterificación)

El producto en bruto obtenido de esta manera se mezcló con 3220 g de metanol y 22,0 g de carbonato potásico, y la mezcla resultante se agitó a una temperatura de 35 °C a 55 °C durante 2 h. Después de la finalización de la reacción, la solución de reacción obtenida se mezcló con 20,6 g de una solución acuosa al 85% en peso de ácido fosfórico. La mezcla resultante se realizó por destilación a presión reducida para retirar el metanol sin reaccionar de la misma. La mezcla de reacción obtenida de esta manera se lavó con agua para obtener 2167 g de un producto en bruto de 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal (pureza: 95,1%).

15

(Purificación por destilación)

A continuación, 792 g del producto en bruto obtenido de esta manera de 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal se sometieron a purificación por destilación usando un rectificador equipado con un matraz de 1 l (material de empaquetamiento: "SULZER PACKING EX"; ϕ 25 mm x 1100 mm de altura) a una proporción de reflujo de 10 (presión: de 7 a 15 torr; temperatura: de 109 °C a 157 °C) para extraer 215 g de una fracción inicial del mismo. Después, el producto en bruto se sometió a destilación a una proporción de reflujo de 1 (de 156 °C a 157 °C/7 torr) para retirar por destilación una fracción principal del mismo, obteniendo así 460 g de 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal en forma de la fracción principal, es decir, en forma de un producto final (pureza: 99,7%). La pureza de 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal en el momento de transición entre la fracción inicial y la fracción principal fue del 98,5%. El contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxbenceno en el producto final obtenido de esta manera fue 68 ppm, y el contenido de ácido acético en el mismo fue 6 ppm. Adicionalmente, el grado de coloración y la estabilidad del producto final obtenido de esta manera se examinaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

30

EJEMPLO 4

El procedimiento de la etapa (1) a través de la reacción de transesterificación de la etapa (2) del Ejemplo 1 se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, obteniendo así 2195 g de un producto en bruto de 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal (pureza: 96,1%). El producto en bruto obtenido de esta manera en una cantidad de 630 g se sometió a purificación por destilación a una proporción de reflujo de 8 para retirar por destilación 59 g de una fracción inicial del mismo, y después se sometió a destilación a una proporción de reflujo de 0,5 para retirar por destilación una fracción principal del mismo, obteniendo así 58,3 g de 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal en forma de la fracción principal, es decir, en forma de un producto final (pureza: 97,0%). La pureza de 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal en el momento de la transición entre la fracción inicial y la fracción principal fue del 95,0%. El contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxbenceno en el producto final obtenido fue 2800 ppm, y el contenido de ácido acético en el mismo fue 3 ppm. El grado de coloración y la estabilidad del producto final obtenido de esta manera se examinaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

45 **EJEMPLO 5**

El procedimiento de la etapa (1) a través de la reacción de transesterificación de la etapa (2) del Ejemplo 1 se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, obteniendo así 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal que tenía un contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxbenceno por debajo de su límite de detección inferior y un contenido en ácido acético de 1 ppm o menos (como un destilado 3). La fracción obtenida de esta manera se mezcló con 2500 ppm de 1-acetil-3,4-metilendioxbenceno para medir el grado de coloración (APHA) y la pureza del mismo. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

EJEMPLO 6

55

[Etapa (3)]

Un matraz de tres bocas de 300 ml equipado con un agitador y un termómetro se cargó con 22,1 g de metacroleína (300 mmol; pureza: 95,0%), 36,8 g (360 mmol) de anhídrido acético y 171,2 g (1410 mmol) de 1,2-

metilendioxi-benceno seguido de la mezcla del contenido del matraz entre sí. Mientras se mantuvo una temperatura interna del matraz en el intervalo de 5 °C a 45 °C, a la mezcla resultante se le añadieron lentamente 0,97 g (6,0 mmol) de cloruro de hierro (III) (anhídrido), y se agitó la mezcla durante 5 h. Después de la finalización de la reacción, el producto de reacción obtenido se mezcló con 200 ml de agua y se agitó durante 10 min. Después, tras separar una fase acuosa de la mezcla de reacción, la fase orgánica resultante se mezcló de nuevo con 200 ml de agua y se agitó durante 10 min. Después de separar de nuevo una fase acuosa, la fase orgánica resultante se sometió a destilación para retirar el 1,2-metilendioxi-benceno sin reaccionar de la misma, obteniendo así una solución de residuo. Como resultado del análisis de la solución de residuo por HPLC, se confirmó que el rendimiento de 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxi-fenil)-1-propeno fue de 54,9 g (rendimiento en base a la cantidad usada de metacroleína: 78,1%).

[Etapa (2)]

Después, el producto en bruto obtenido de 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxi-fenil)-1-propeno se sometió al mismo procedimiento de destilación que en la etapa (2) del Ejemplo 2 para retirar por destilación una fracción principal del mismo, obteniendo así 27,0 g de 2-metil-3-(3,4-metilendioxi-fenil)propanal en forma de la fracción principal, es decir, en forma de un producto final (pureza: 99,1%). El contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxi-benceno en el producto final obtenido de esta manera fue 1150 ppm, y el contenido de ácido acético en el mismo fue 18 ppm. Además, el grado de coloración y la estabilidad del producto final se examinaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

El procedimiento de la etapa (1) a través de la reacción de transesterificación de la etapa (2) del Ejemplo 1 se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, obteniendo así 2288 g de un producto en bruto que contenía 2-metil-3-(3,4-metilendioxi-fenil)propanal (pureza: 93,3%). 764 g del producto en bruto obtenido fuera de su cantidad total se realizaron por purificación por destilación a una proporción de reflujo de 10 para retirar por destilación 263 g de una fracción inicial del mismo, y después se sometieron a destilación a una proporción de reflujo de 1,0 para obtener 400 g de una fracción principal (99,8%). La pureza de 2-metil-3-(3,4-metilendioxi-fenil)propanal en el momento de la transición entre la fracción inicial y la fracción principal fue del 99,0%. El contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxi-benceno en la fracción principal obtenida de esta manera estaba por debajo del límite de detección inferior (10 ppm o menos). Además, el grado de coloración y la estabilidad del producto obtenido de esta manera se examinaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1. El cambio en el grado de coloración del producto con el paso del tiempo fue considerablemente grande y, por lo tanto, no fue posible mantener una calidad suficiente del mismo.

EJEMPLO COMPARATIVO 2

El procedimiento de la etapa (1) a través de la reacción de transesterificación de la etapa (2) del Ejemplo 2 se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 2, obteniendo así 2305 g de un producto en bruto de 2-metil-3-(3,4-metilendioxi-fenil)propanal (pureza: 95,3%). 619 g del producto en bruto obtenido fuera de su cantidad total se realizaron por purificación por destilación a una proporción de reflujo de 5 para retirar por destilación 59 g de una fracción inicial del mismo, y después se sometió a destilación a una proporción de reflujo de 0,5 para obtener 36,4 g de una fracción principal (96,1%). La pureza de 2-metil-3-(3,4-metilendioxi-fenil)propanal en el momento de la transición entre la fracción inicial y la fracción principal fue del 92,0%. El contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxi-benceno en la fracción principal obtenida de esta manera fue 3880 ppm. Además, el grado de coloración y la estabilidad del producto obtenido de esta manera se examinaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1. Aunque el cambio en el grado de coloración del producto con el paso del tiempo fue pequeño, no fue posible conseguir una fragancia satisfactoria.

EJEMPLO DE REFERENCIA 1

Un producto disponible en el mercado de 2-metil-3-(3,4-metilendioxi-fenil)propanal producido a través de heliotropina a partir de safrol como materia prima (disponible en ACROS ORGANICS Inc.; 95,60%) ya mostraba un índice de la APHA del grado de 300 o más cuando se desembaló. El producto disponible en el mercado no contenía 1-acetil-3,4-metilendioxi-benceno, pero contenía 2,6-di-terc-butil-4-metil fenol (BHT:antioxidante) en una cantidad de 1500 ppm (porcentaje en área según se midió por cromatografía de gases).

Además, las composiciones de 2-metil-3-(3,4-metilendioxi-fenil)propanal obtenidas en los Ejemplos y los Ejemplos

Comparativos respectivos se evaluaron por un perfumista de acuerdo con las siguientes clasificaciones. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

(Evaluación de la fragancia)

5

- A: Fragancia sin olor ácido, y prácticamente útil como perfume.
 B: Se produjo sin olor, y prácticamente inútil como perfume.

(Evaluación de la diferencia en la fragancia del producto disponible en el mercado (ACROS ORGANICS Inc.))

10

- A: Fragancia más fresca y clara diferente de la del producto disponible en el mercado.
 B: Fragancia similar a la del producto disponible en el mercado.
 -: No se realizó evaluación.

15

TABLA 1-1

	Ejemplos					
	1	2	3	4	5	6
Compuesto 1* ¹ (ppm)	150	330	68	2800	2500	1150
BHT* ² (ppm)	0	0	0	0	0	0
Cambio en el índice de la APHA (tiempo transcurrido)						
0 h	15	15	20	10	45	20
24 h	50	25	50	10	40	-
48 h	60	30	60	15	40	-
72 h	60	35	70	15	40	-
198 h	75	60	75	20	50	-
560 h	80	65	80	30	70	-
704 h	70	70	80	40	80	50
Pureza de HLF* ³ (%)						
0 h	99,6	99,3	99,7	97,0	99,7	99,1
704 h	99,5	99,2	99,5	97,1	99,5	98,9
Tasa residual de HLF (%)* ⁴	99,9	100,0	99,8	100,1	99,8	99,8
Evaluación de la fragancia						
Fragancia	A	A	A	A	A	A
Diferencia* ⁵	A	A	A	A	A	A
Nota *1: Compuesto 1: 1-acetil-3,4-(metilendioxi)benceno *2: BHT: 2,6-di-t-butil-4-metil fenol *3: HLF: 2-metil-3-(3,4-metilendioxi)fenil)propanal *4: Tasa residual de HLF (%) = [Pureza de HLF (%; 704 h)/pureza de HLF (%; 0 h)] x 100 (%) *5: Diferencia en la fragancia de la de un producto disponible en el mercado.						

TABLA 1-2

	Ejemplos Comparativos		Ejemplo de Referencia 1
	1	2	Reactivo
Compuesto 1* ¹ (ppm)	0	3880	1500
BHT* ² (ppm)	0	0	
Cambio en el índice de la APHA (tiempo transcurrido)			
0 h	20	10	>300
24 h	90	10	
48 h	90	10	
72 h	90	20	
198 h	100	20	
560 h	100	30	
704 h	100	30	
Pureza de HLF* ³ (%)			
0 h	99,8	96,1	
704 h	99,4	96,0	
Tasa residual de HLF (%)* ⁴	99,6	99,9	

Evaluación de la fragancia			
Fragancia	-	B	-
Diferencia ^{*5}	-	-	-

[APLICABILIDAD INDUSTRIAL]

El 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal producido por los procedimientos de producción de la presente invención
5 apenas sufre una coloración o descomposición no deseable, y muestra una fragancia más fresca y pura diferente de la de los compuestos convencionales producidos a partir de safrol o heliotropina como material de partida y, por lo tanto, es útil como un componente para perfumes y cosméticos.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de mantenimiento de una calidad de 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal, que comprende:
- 5 incorporar de 50 a 3000 ppm de 1-acetil-3,4-metilendioxbenceno en el 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal.
2. El procedimiento de mantenimiento de una calidad de 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal se produce a partir de 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)-1-propeno.
- 10
3. Un procedimiento para producir 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal, que comprende las etapas de:
- 15
- (1) hacer reaccionar 1,2-metilendioxbenceno y 2-metil-3,3-diacetoxipropeno entre sí para producir 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)-1-propeno; y
- (2) someter el 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)-1-propeno obtenido a una reacción de hidrólisis o a una reacción de transesterificación con un alcohol y a continuación someter la mezcla de reacción resultante a una purificación por destilación, para ajustar así un contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxbenceno como subproducto en el 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal, de 50 a 3000 ppm.
- 20
4. Un procedimiento para producir 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal, que comprende las etapas de:
- 25
- (3) hacer reaccionar 1,2-metilendioxbenceno, metacroleína y anhídrido acético entre sí para producir 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)-1-propeno; y
- (2) someter el 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)-1-propeno obtenido a una reacción de hidrólisis o a una reacción de transesterificación con un alcohol y a continuación someter la mezcla de reacción resultante a una purificación por destilación, para ajustar así un contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxbenceno como subproducto en el 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal, de 50 a 3000 ppm.
- 30
5. El procedimiento para producir 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal de acuerdo con la reivindicación 3 ó 4, en el que un rendimiento de conversión del 1-acetoxi-2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)-1-propeno en la reacción de hidrólisis o la reacción de transesterificación en la etapa (2) está controlada al 98% o más.
- 35
6. El procedimiento para producir 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal de acuerdo con la reivindicación 3 ó 4, en el que la purificación por destilación en la etapa (2) se realiza controlando una temperatura del líquido en un alambique de destilación a 210 °C o menor.
- 40
7. Un procedimiento para producir 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal que tiene un contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxbenceno de 50 a 3000 ppm, que comprende la etapa de añadir 1-acetil-3,4-metilendioxbenceno a 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal que tiene un contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxbenceno de menos de 50 ppm.
- 45
8. 2-Metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal que tiene un contenido de 1-acetil-3,4-metilendioxbenceno de 50 a 3000 ppm.
9. 2-Metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal de acuerdo con la reivindicación 8, en el que un contenido de ácido acético es 40 ppm o menos.
- 50
10. 2-Metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal de acuerdo con la reivindicación 8 ó 9, en el que el 2-metil-3-(3,4-metilendioxfenil)propanal tiene una pureza del 95% o más.