

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 999**

51 Int. Cl.:

C07C 45/66 (2006.01)
C07C 49/597 (2006.01)
C07C 67/333 (2006.01)
C07C 69/716 (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01)
B01J 27/18 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)
C07C 67/347 (2006.01)
C07C 51/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.04.2009 PCT/JP2009/056870**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.10.2009 WO2009125713**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.04.2009 E 09729798 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016 EP 2266943**

54 Título: **Método para la producción de 2-alquil-2-cicloalquen-1-ona**

30 Prioridad:

11.04.2008 JP 2008103714
13.05.2008 JP 2008126292

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.06.2017

73 Titular/es:

KAO CORPORATION (100.0%)
14-10, Nihonbashi-Kayabacho, 1-chome Chuo-Ku
Tokyo 103-8210, JP

72 Inventor/es:

MUROI, MAKIKO;
NAGASAWA, ATSUSHI;
MATSUMOTO, KUNSHI;
KAGAYA, MARIKO;
NISHIMURA, HIROTSUGU y
ATAKA, YOSHIHARU

74 Agente/Representante:

MARTÍN BADAJOZ, Irene

ES 2 614 999 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

Método para la producción de 2-alkil-2-cicloalquen-1-ona

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir 2-alkil-2-cicloalquen-1-onas, y a un procedimiento para producir (3-oxo-2-alkilcicloalquil)acetatos de alkilo que son útiles como materiales de perfume, usando las 2-alkil-2-cicloalquen-1-onas.

10

Antecedentes de la invención

Las 2-alkil-2-cicloalquen-1-onas son sustancias útiles como producto intermedio para la síntesis de sustancias fisiológicamente activas o materiales de perfume. Hasta ahora, se han producido las 2-alkil-2-cicloalquen-1-onas sometiendo en primer lugar las 2-(1-hidroalquil)cicloalcanonas a reacción de deshidratación para sintetizar 2-(alkiliden)cicloalcanonas, y sometiendo luego las 2-(alkiliden)cicloalcanonas a reacción de isomerización.

15

Se conoce generalmente que la reacción de deshidratación anterior se lleva a cabo en presencia de un ácido. Por ejemplo, los documentos de patente 1 y 2 divulgan la reacción de deshidratación que usa ácido oxálico o ácido fosfórico. Además, el documento de patente 3 divulga la reacción de deshidratación que usa un ácido sólido.

20

Por otra parte, se ha notificado un ejemplo de la reacción de isomerización que usa un catalizador metálico. Por ejemplo, el documento de patente 4 divulga la reacción de isomerización que usa un catalizador metálico del grupo del platino.

25

Además, se conoce un método en el que se llevan a cabo la reacción de deshidratación y la reacción de isomerización solo en una etapa. Por ejemplo, documento de patente 1 divulga un método en el que la reacción de deshidratación y la reacción de isomerización se llevan a cabo en una etapa en condiciones de reflujo de n-butanol usando cloruro de hidrógeno o bromuro de hidrógeno. El documento de patente 5 divulga un método en el que las reacciones se llevan a cabo usando haluros de hidrógeno o ácidos sulfónicos en presencia de un disolvente inerte al tiempo que se elimina agua del sistema de reacción. El documento de patente 6 divulga un método en el que las reacciones se llevan a cabo usando ácidos sulfónicos en presencia de un disolvente de alto punto de ebullición al tiempo que se eliminan agua y 2-alkil-2-cicloalquen-1-ona del sistema de reacción.

30

La reacción de deshidratación y la reacción de isomerización pueden llevarse a cabo por separado entre sí. En este caso, la reacción de deshidratación puede realizarse en presencia de un ácido tal como se describe en los documentos de patente 1 a 3, mientras que la reacción de isomerización puede realizarse en presencia de un catalizador metálico tal como se describe en el documento de patente 4. Sin embargo, cuando se llevan a cabo estas reacciones por separado, un procedimiento de este tipo tiende no solo a necesitar un número aumentado de etapas, sino que también se vuelve insatisfactorio en el rendimiento del producto deseado.

40

En los métodos descritos en los documentos de patente 1, 5 y 6 en los que la reacción de deshidratación y la reacción de isomerización se llevan a cabo en una etapa usando un ácido, el ácido utilizable en estas reacciones se limita a un ácido fuerte que tiene una alta corrosividad contra un recipiente de reacción usado en las mismas. Como resultado, en estos métodos, se requiere que las instalaciones de producción usadas en los mismos tengan resistencia a la corrosión. Además, 2-(alkiliden)cicloalcanonas como producto intermedio de reacción o 2-alkil-2-cicloalquen-1-onas como producto de reacción tienden a ser susceptibles a polimerización o descomposición, lo que inevitablemente dará como resultado un escaso rendimiento del producto de reacción deseado. Además, tiende a producirse un problema tal que se produce como subproducto una gran cantidad de aguas residuales debido a la neutralización, tratamiento de lavado con agua, etc., tras la finalización de las reacciones.

50

Documento de patente 1: JP-A 56-147740

Documento de patente 2: JP-A 2004-217620

55

Documento de patente 3: JP-A 2004-203844

Documento de patente 4: JP-B 58-42175

60

Documento de patente 5: JP-A 5-92934

Documento de patente 6: JP-A 2001-261608

Sumario de la invención

65

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir una 2-alkil-2-cicloalquen-1-ona representada por la siguiente fórmula general (2) sometiendo una 2-(1-hidroxi-alkil)cicloalcan-1-ona representada por la siguiente fórmula general (1) a deshidratación e isomerización en coexistencia de un ácido y un catalizador metálico del grupo del platino.



en las que n es un número entero de 1 o 2; y R¹ y R² son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono con la condición de que R¹ y R² pueden formar un anillo de ciclopentano o un anillo de ciclohexano a través de un átomo de carbono adyacente a los mismos.

Descripción detallada de la invención

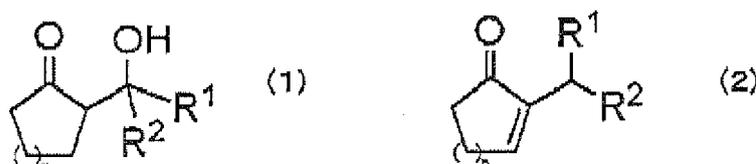
La presente invención se refiere a un procedimiento para producir una 2-alkil-2-cicloalquen-1-ona con un alto rendimiento y una alta pureza, y a un procedimiento para producir un (3-oxo-2-alkilcicloalquil)acetato de alquilo que es útil como material de perfume, usando la 2-alkil-2-cicloalquen-1-ona.

Los presentes inventores han encontrado que cuando se somete una 2-(1-hidroxi-alkil)-cicloalcan-1-ona a deshidratación e isomerización en coexistencia de un ácido y un catalizador metálico del grupo del platino, es posible sintetizar el compuesto deseado con un alto rendimiento y una alta pureza.

Además, los presentes inventores han encontrado que cuando se somete la 2-(1-hidroxi-alkil)-cicloalcan-1-ona a deshidratación e isomerización en coexistencia de un ácido y un catalizador metálico del grupo del platino así como en una atmósfera de gas hidrógeno en la que la concentración del gas hidrógeno varía con el tiempo, es posible sintetizar el compuesto pretendido con un alto rendimiento y una alta pureza.

Por tanto, la presente invención se refiere a los siguientes aspectos [1] a [3].

[1] Un procedimiento para producir una 2-alkil-2-cicloalquen-1-ona representada por la siguiente fórmula general (2) (a continuación en el presente documento denominada de vez en cuando simplemente "compuesto (2)"), que incluye la etapa de someter una 2-(1-hidroxi-alkil)cicloalcan-1-ona representada por la siguiente fórmula general (1) (a continuación en el presente documento denominada de vez en cuando simplemente "compuesto (1)") a deshidratación e isomerización en coexistencia de un ácido y un catalizador metálico del grupo del platino;



en las que n es un número entero de 1 o 2; y R¹ y R² son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono con la condición de que R¹ y R² pueden formar un anillo de ciclopentano o un anillo de ciclohexano a través de un átomo de carbono adyacente a los mismos.

[2] El procedimiento para producir el compuesto (2), en el que la etapa de deshidratación e isomerización incluye una etapa (A) y una etapa (B) que va a realizarse posteriormente a la etapa (A),

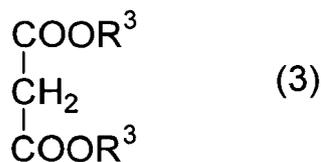
Etapa (A): someter el compuesto (1) a deshidratación e isomerización en una atmósfera en la que la concentración de un gas hidrógeno es de desde el 5 hasta el 45% en volumen; y

Etapa (B): someter el compuesto (1) a deshidratación e isomerización en una atmósfera en la que la concentración de gas hidrógeno es del 1% en volumen o mayor, y es menor, en un 2% en volumen o más, que la concentración del gas hidrógeno en la atmósfera usada en la etapa (A).

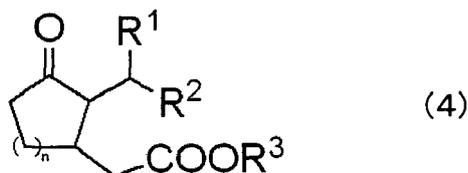
[3] Un procedimiento para producir un (3-oxo-alkilcicloalquil)acetato de alquilo representado por la siguiente fórmula general (4), que comprende las etapas de:

preparar el compuesto (2) mediante el procedimiento definido anteriormente y hacerlo reaccionar con un diéster del ácido malónico representado por la siguiente fórmula general (3); y

hacer reaccionar el producto resultante de reacción con agua:



5 en la que R^3 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono con la condición de que los dos grupos R^3 pueden ser iguales o diferentes entre sí; y



10 en la que n , R^1 , R^2 y R^3 son los mismos que se definieron anteriormente.

[Compuestos (1) y (2)]

15 En el procedimiento para producir el compuesto (2) según la presente invención, se usa el compuesto (1) como material de partida del mismo.

20 En las fórmulas generales anteriores (1) y (2), R^1 y R^2 son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono con la condición de que R^1 y R^2 pueden formar un anillo de ciclopentano o un anillo de ciclohexano a través de un átomo de carbono adyacente a los mismos. R^1 y R^2 son cada uno preferiblemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de cadena lineal o ramificado, y más preferiblemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de cadena lineal.

25 Los ejemplos del grupo alquilo como R^1 y R^2 incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo isopropilo, diversos grupos butilo, diversos grupos pentilo, diversos grupos hexilo, diversos grupos heptilo y diversos grupos octilo.

30 La cláusula " R^1 y R^2 pueden formar un anillo de ciclopentano o un anillo de ciclohexano a través de un átomo de carbono adyacente a los mismos" tal como se usa en el presente documento significa que " R^1 puede unirse a R^2 a través del átomo de carbono, o R^2 puede unirse a R^1 a través del átomo de carbono, para formar un anillo de 5 miembros o un anillo de 6 miembros". Mientras tanto, los átomos de hidrógeno unidos al átomo de carbono pueden estar sustituidos, por ejemplo, por un grupo hidrocarburo tal como un grupo alquilo o alqueno que tiene de 1 a 5 átomos de carbono.

35 Los ejemplos específicos del compuesto (1) incluyen 2-(1-hidroxiopropil)-ciclopentanona, 2-(1-hidroxi-butil)-ciclopentanona, 2-(1-hidroxi-pentil)-ciclopentanona, 2-(1-hidroxi-hexil)-ciclopentanona, 2-(1-hidroxi-1-metilbutil)-ciclopentanona, 2-(1-hidroxi-2-metilbutil)-ciclopentanona, 2-(1-hidroxiciclopentil)-ciclopentanona, 2-(1-hidroxiciclohexil)-ciclopentanona, 2-(1-hidroxiopropil)-ciclohexanona, 2-(1-hidroxi-butil)-ciclohexanona, 2-(1-hidroxi-pentil)-ciclohexanona, 2-(1-hidroxi-hexil)-ciclohexanona, 2-(1-hidroxi-1-metilbutil)-ciclohexanona, 2-(1-hidroxi-2-metilbutil)-ciclohexanona, 2-(1-hidroxiciclopentil)-ciclohexanona y 2-(1-hidroxiciclohexil)-ciclohexanona. Entre estos compuestos (1), se prefieren 2-(1-hidroxiopropil)-ciclopentanona, 2-(1-hidroxi-butil)-ciclopentanona, 2-(1-hidroxi-pentil)-ciclopentanona y 2-(1-hidroxi-hexil)-ciclopentanona, y se prefiere especialmente 2-(1-hidroxi-pentil)-ciclopentanona.

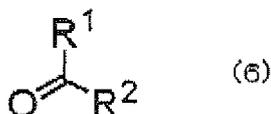
40 Los ejemplos específicos del compuesto (2) incluyen 2-propil-2-ciclopenten-1-ona, 2-butil-2-ciclopenten-1-ona, 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona, 2-hexil-2-ciclopenten-1-ona, 2-(1-metilbutil)-2-ciclopenten-1-ona, 2-(2-metilbutil)-2-ciclopenten-1-ona, 2-ciclopentil-2-ciclopenten-1-ona, 2-ciclohexil-2-ciclopenten-1-ona, 2-propil-2-ciclohexen-1-ona, 2-butil-2-ciclohexen-1-ona, 2-pentil-2-ciclohexen-1-ona, 2-hexil-2-ciclohexen-1-ona, 2-(1-metilbutil)-2-ciclohexen-1-ona, 2-(2-metilbutil)-2-ciclohexen-1-ona, 2-ciclopentil-2-ciclohexen-1-ona y 2-ciclohexil-2-ciclohexen-1-ona. Entre estos compuestos (2), se prefieren 2-propil-2-ciclopenten-1-ona, 2-butil-2-ciclopenten-1-ona, 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona y 2-hexil-2-ciclopenten-1-ona, y se prefiere especialmente 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona.

50 [Método para producir el compuesto (1)]

El compuesto (1) puede producirse por métodos conocidos. Por ejemplo, el compuesto (1) puede producirse haciendo reaccionar una cicloalcanona que tiene 5 o 6 átomos de carbono con un aldehído o una cetona representado por la siguiente fórmula (6).

55

En la presente invención, el compuesto (1) producido por el método anterior puede usarse como tal sin purificarse, pero también puede purificarse, antes de su uso, por destilación, etc., cuando se deteriora la actividad catalítica del catalizador usado en el método.



en la que R^1 y R^2 son los mismos que se definieron anteriormente.

[Procedimiento para producir el compuesto (2)]

En la presente invención, el compuesto (2) se produce sometiendo el compuesto (1) a reacción de deshidratación e isomerización en coexistencia de un ácido y un catalizador metálico del grupo del platino.

<Ácido>

En la presente invención, como ácido, puede usarse un ácido inorgánico, un ácido orgánico y un ácido sólido, etc.

(Ácido inorgánico y ácido orgánico)

El ácido inorgánico y el ácido orgánico usados en la presente invención pueden ser ácidos inorgánicos y orgánicos habituales. Los ejemplos específicos del ácido incluyen ácidos inorgánicos tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido ortofosfórico y ácidos fosfóricos condensados tales como ácido metafosfórico, ácido pirofosfórico y ácido tripolifosfórico; y ácidos orgánicos tales como ácido acético, ácido oxálico, ácido cítrico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido málico.

Entre estos ácidos, desde el punto de vista de la supresión de la corrosión de metales, se prefieren aquellos ácidos que tienen una primera constante de disociación de ácido (pKa) de 0 o más y preferiblemente de 0,5 o más tal como se mide a 25°C. Más específicamente, como ácidos preferidos, pueden mencionarse ácido fosfórico (primera pKa: 2,15), ácidos fosfóricos condensados tales como ácido pirofosfórico (primera pKa: 0,8) y ácido tripolifosfórico, y ácidos orgánicos tales como ácido acético (primera pKa: 4,56), ácido oxálico (primera pKa: 1,04), ácido cítrico (primera pKa: 2,87), ácido maleico (primera pKa: 1,75), ácido fumárico (primera pKa: 2,85) y ácido málico (primera pKa: 3,24).

Además, desde el punto de vista del punto de ebullición, se prefieren más ácido fosfórico, ácidos fosfóricos condensados tales como ácido pirofosfórico y ácido tripolifosfórico, y ácidos orgánicos tales como ácido oxálico, ácido cítrico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido málico, y se prefieren especialmente ácido fosfórico y ácido oxálico.

La constante de disociación de ácido (pKa) tal como se usa en la presente invención se describe, por ejemplo, en "Chemical Handbook", The Chemical Society of Japan (3.ª edición revisada, publicada por Maruzen K.K. el 25 de junio de 1984).

Estos ácidos pueden estar soportados sobre un portador. Los ejemplos del portador incluyen sílice y carbón activado. Entre estos portadores, se prefiere carbón activado. El ácido puede estar soportado sobre el portador mediante el método en el que el portador está impregnado con el ácido, y el método en el que se añade ácido fosfórico y penetra en un material de madera (tal como serrín y astillas de madera) a una alta temperatura al tiempo que se suprime la generación de alquitrán para erosionar las fibras del material de madera, y luego el material de madera así tratado se somete a una reacción de carbonización a una temperatura de desde 500 hasta 700°C en condiciones libres de aire para obtener un carbón activado que soporta ácido fosfórico (también denominado "ácido fosfórico-carbón activado"). Entre estos portadores que soportan ácido, se prefiere especialmente el carbón activado que soporta ácido fosfórico.

Un ácido de este tipo soportado sobre el portador puede manipularse de la misma manera que el ácido sólido mencionado a continuación, y se separa y elimina fácilmente de la mezcla de reacción.

Estos ácidos pueden usarse solos o en combinación de dos o más cualesquiera de los mismos.

(Ácido sólido)

Como ácido sólido, pueden usarse ácidos sólidos convencionalmente conocidos. Los ejemplos específicos del ácido sólido incluyen sólidos metálicos inorgánicos tales como alúmina activada, sulfato de zirconio, fosfatos metálicos, dihidrogenotripolifosfato de aluminio y óxido de titanio; resinas de intercambio catiónico; óxido compuesto de sílice-titanio, óxido compuesto de sílice-óxido de calcio, óxido compuesto de sílice-magnesita y zeolita.

El ácido sólido usado en la presente invención satisface preferiblemente una condición tal que una cantidad (mmol/g) de sitios de ácido del ácido sólido a partir del cual se desorbe NH_3 a una temperatura de desde 100 a 250°C es mayor que una cantidad (mmol/g) de sitios de ácido del ácido sólido a partir del cual se desorbe NH_3 a una temperatura superior a 250°C, tal como se mide por un método de desorción a temperatura programada (TPD) de amoníaco. La cantidad de sitios de ácido del ácido sólido a partir del cual se desorbe NH_3 a una temperatura de desde 100 hasta 250°C es preferiblemente de 0,3 mmol/g o más, mientras que la cantidad de sitios de ácido del ácido sólido a partir del cual se desorbe NH_3 a una temperatura superior a 250°C es preferiblemente menor de 0,3 mmol/g.

La cantidad de sitios de ácido del ácido sólido mediante TPD de amoníaco se determina como una cantidad relativa basada en una cantidad (0,99 mmol/g) de sitios de ácido de zeolita; JRC-Z5-25H como catalizador de referencia recomendado por The Catalysis Society of Japan, que se mide en un pico alto (pico en un lado de alta temperatura entre dos clases de picos observados). El pico se detecta mediante determinación cuantitativa de amoníaco usando un fragmento $m/e=16$ del amoníaco en un espectro de masas.

La TDP (desorción a temperatura programada) puede medirse mediante un método habitual generalmente usado para la misma. Por ejemplo, la medición de TDP puede llevarse a cabo después de realizar secuencialmente un pretratamiento, un tratamiento de absorción de NH_3 y un tratamiento de vacío en las siguientes condiciones.

Pretratamiento: Se eleva la temperatura hasta 200°C en atmósfera de helio durante 20 min, y se mantiene a la misma temperatura durante 1 h;

tratamiento de absorción de NH_3 : Se absorbe NH_3 a 50°C bajo 2,7 kPa durante 10 min;

tratamiento de vacío: Tratado a 50°C durante 4 h; y

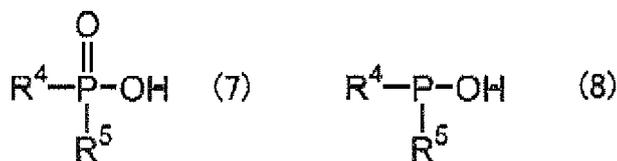
medición de TDP: Mientras fluye un gas helio a una velocidad de 50 ml/min, se eleva la temperatura hasta 600°C a una velocidad de 5°C/min.

Como ácido sólido que tiene tal distribución de sitios de ácido, se usan preferiblemente, por ejemplo, aquellos ácidos sólidos que tienen al menos una de la siguiente estructura (A), la siguiente estructura (B) y el siguiente átomo metálico (C). Entre estos ácidos sólidos, se prefieren los ácidos sólidos que tiene la estructura (A) y el átomo metálico (C), los ácidos sólidos que tienen la estructura (B) y el átomo metálico (C), y los ácidos sólidos que tienen la estructura (A), la estructura (B) y el átomo metálico (C).

- Estructura (A): Estructura en la que se elimina un hidrógeno de al menos un grupo OH contenido en un ácido fosfórico inorgánico.

- Estructura (B): Estructura en la que se elimina un hidrógeno de al menos un grupo OH contenido en un ácido fosfórico inorgánico representado por la siguiente fórmula general (7) u (8).

- Átomo metálico (C): Uno o más átomos metálicos seleccionados del grupo que consiste en aluminio, galio y hierro.



en las que R^4 y R^5 se seleccionan cada uno de R^{10} , OR^{10} , OH y H con la condición de que al menos uno de R^4 y R^5 es R^{10} o OR^{10} , en el que R^{10} es un grupo orgánico que tiene de 1 a 22 átomos de carbono, preferiblemente un grupo orgánico que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, y más preferiblemente un grupo orgánico que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

Como estructura (A), pueden mencionarse las estructuras derivadas del ácido ortofosfórico, ácidos fosfóricos condensados tales como ácido metafosfórico y ácido pirofosfórico, etc. Entre estas estructuras, desde el punto de vista de un buen rendimiento, se prefiere la estructura (A) derivada del ácido ortofosfórico.

Los ejemplos del ácido fosfórico orgánico representado por la fórmula general (7) u (8) en la estructura (B) incluyen ácido fosfónico, monoésteres del ácido fosfónico, ácido fosfínico, monoésteres del ácido fosfórico, diésteres del ácido fosfórico, monoésteres del ácido fosforoso y diésteres del ácido fosforoso. Entre estas estructuras, se prefiere la estructura (B) derivada del ácido fosfónico.

R¹⁰ es preferiblemente un grupo orgánico que tiene preferiblemente de 1 a 15 átomos de carbono y más preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos del grupo orgánico como R¹⁰ incluyen un grupo alquilo tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo isopropilo, diversos grupos butilo, diversos grupos pentilo, diversos grupos hexilo y diversos grupos octilo; y un grupo arilo tal como un grupo fenilo y un grupo 3-metilfenilo.

Como átomo metálico (C), se prefiere aluminio desde el punto de vista de un buen rendimiento y/o bajos costes. Mientras tanto, con el propósito de mejorar la selectividad y otros rendimientos, el átomo metálico (C) puede contener una pequeña cantidad de un átomo metálico distinto de aluminio, galio y hierro. Además, no se requiere particularmente que un átomo metálico completo (C) contenido en el catalizador esté unido a la estructura (A) o (B), y solo una parte del átomo metálico (C) puede estar presente en forma de un óxido metálico o un hidróxido metálico.

El ácido sólido puede producirse mediante un método de precipitación, un método de impregnación de un óxido metálico o un hidróxido metálico con un ácido fosfórico inorgánico y un ácido fosfórico orgánico, un método de sustitución de un grupo ácido fosfórico inorgánico contenido en un gel de fosfato de aluminio inorgánico por un grupo ácido fosfórico orgánico, etc. Entre estos métodos, se prefiere el método de precipitación.

Tras la producción del ácido sólido, puede permitirse que un portador que tiene una gran área de superficie coexista con el mismo para obtener un catalizador soportado. Los ejemplos del portador incluyen sílice, alúmina, sílice/alúmina, titanía, zirconia, tierra de diatomeas y carbón activado. Cuando el portador se usa en una cantidad excesiva, el catalizador soportado resultante tiende a deteriorarse en la actividad catalítica debido a un bajo contenido del componente activo. Por tanto, el contenido del portador en el catalizador es preferiblemente del 90% en peso o menos.

El ácido sólido puede estar en forma de o bien un polvo o bien un producto moldeado. Además, los ácidos sólidos pueden tener la misma composición o pueden usarse en combinación de dos o más clases de los mismos que son diferentes en composición entre sí.

Los ácidos inorgánicos, ácido orgánico y ácidos sólidos anteriores pueden usarse respectivamente solos o en combinación de dos o más de los mismos. Cuando se usa únicamente el ácido sólido, puede omitirse la etapa de neutralización.

La cantidad del ácido usada es preferiblemente del 0,0001% en masa o más basándose en el material de partida desde el punto de vista de una buena reactividad. Por otra parte, desde el punto de vista de suprimir la aparición de polimerización entre compuestos que contienen dobles enlaces producidos y, de ese modo, aumentar el rendimiento del producto pretendido, la cantidad del ácido usada es preferiblemente el 25% en masa o más. Desde los puntos de vista anteriores, la cantidad del ácido usada es más preferiblemente de desde el 0,001 hasta el 12% en masa y todavía más preferiblemente de desde el 0,01 hasta el 6% en masa.

<Catalizador metálico del grupo del platino>

El catalizador metálico del grupo del platino usado en la presente invención contiene uno o más componentes metálicos seleccionados del grupo que consiste en osmio (Os), rutenio (Ru), iridio (Ir), rodio (Rh), platino (Pt) y paladio (Pd) pertenecientes a elementos de los grupos 8 a 10 en los periodos 5.º y 6.º de la tabla periódica como componentes principales. Entre estos componentes metálicos, desde el punto de vista de la actividad catalítica, etc., se prefieren Pt y Pd, y se prefiere más Pd. Estos componentes metálicos pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos. El término "que contiene los componentes metálicos como componentes principales" tal como se usa en el presente documento significa que los componentes metálicos están contenidos preferiblemente en una cantidad del 50% en moles o más, más preferiblemente del 70% en moles o más, todavía más preferiblemente del 90% en moles o más, y adicionalmente todavía más preferiblemente del 95% en moles o más en los componentes metálicos del catalizador.

El catalizador metálico del grupo del platino también puede contener otros componentes metálicos o puede contener un cocatalizador solo en una cantidad auxiliar. Los ejemplos de los otros componentes metálicos incluyen elementos de los grupos 4 a 11 en el 4.º período de la tabla periódica tales como Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Cu, así como W, Ag y Au.

El catalizador puede formarse para dar una configuración apropiada tal como un tipo soportado, un tipo Raney, a tipo homogéneo, un tipo de polvo y un tipo de gránulo cuando se usa en el procedimiento.

El catalizador de tipo soportado es un catalizador de un tipo tal que los componentes metálicos están soportados sobre un portador con el fin de mejorar las propiedades físicas del mismo tales como durabilidad. El catalizador de tipo soportado puede prepararse por métodos conocidos tales como un método de precipitación, un método de intercambio iónico, un método de evaporación hasta sequedad, un método de secado por pulverización y un método de amasado. Los ejemplos del portador incluyen carbono (carbón activado), alúmina, sílice, sílice-alúmina, sulfato de

bario y carbonato de calcio. Entre estos portadores, se prefieren carbono (carbón activado), sílice, alúmina y sílice-alúmina.

5 Los ejemplos específicos del catalizador de paladio usado como catalizador incluyen paladio sobre carbono, paladio sobre alúmina, paladio sobre sulfato de bario y paladio sobre carbonato de calcio. Entre estos catalizadores que soportan paladio, se prefieren paladio sobre carbono y paladio sobre alúmina porque tienen una alta actividad para la reacción y pueden recuperarse fácilmente de la mezcla de reacción tras la finalización de la reacción, y se prefiere especialmente paladio sobre carbono desde los puntos de vistas de una buena disponibilidad, facilidad de manipulación y una alta actividad para la reacción.

10 La cantidad de los componentes metálicos soportados sobre el portador en el catalizador de tipo soportado es habitualmente de desde el 0,1 hasta el 70% en masa basándose en la cantidad total del portador y de los componentes metálicos soportados sobre el mismo desde el punto de vista de una buena actividad catalítica.

15 El catalizador de tipo Raney es un catalizador metálico esponjoso poroso, y puede prepararse por el método descrito, por ejemplo, en Teruo KUBOMATSU y Shinichiro KOMATSU "Raney Catalysts", Kyoritsu-Shuppan (1971), etc.

20 Cuando se usa el catalizador de tipo homogéneo, por ejemplo, puede añadirse gota a gota al sistema de reacción una disolución acuosa que contiene una sal metálica de un ácido tal como ácido nítrico y ácido clorhídrico, o una disolución acuosa mixta de diversas sales metálicas.

Mientras tanto, como catalizador anterior, también pueden usarse productos comercialmente disponibles.

25 La cantidad de catalizador metálico del grupo del platino usada en el procedimiento anterior puede optimizarse según el tipo de la reacción.

30 En el caso de la reacción de tipo discontinuo, desde los puntos de vista de una buena reactividad y economía, el catalizador metálico del grupo del platino se usa preferiblemente en una cantidad de desde el 0,0002 hasta el 3% en masa, más preferiblemente desde el 0,002 hasta el 2% en masa y todavía más preferiblemente desde 0,005 hasta el 1% en masa en cuanto a una cantidad de metal basándose en el compuesto (1) como material de partida.

35 El ácido y el catalizador metálico del grupo del platino pueden usarse en formas separadas respectivas o pueden usarse como un catalizador integrado que tiene una configuración. Por ejemplo, si el catalizador metálico del grupo del platino está soportado sobre un portador de ácido, no se requiere añadir por separado un ácido adicional al mismo.

40 El ácido y el catalizador metálico del grupo del platino pueden usarse también en un lecho suspendido o bien en un lecho fijo.

La reacción de lecho fijo que usa el ácido soportado por portador o el ácido sólido es eficaz para la producción en masa del compuesto deseado porque no se requiere ninguna etapa de separación del catalizador, etc., del producto de reacción final.

45 Incluso en la reacción en lecho suspendido, en la medida en que se usa el ácido sólido en la misma, el catalizador, etc., puede separarse fácilmente por filtración, etc., de la disolución de reacción, de manera que el catalizador así separado puede reciclarse adecuadamente. La reacción puede llevarse a cabo en una fase líquida o bien en una fase de vapor, y por un método discontinuo o bien por un método continuo.

50 <Reacciones de deshidratación e isomerización>

El catalizador metálico del grupo del platino puede activarse por un gas reductor tal como un gas hidrógeno. Por tanto, las reacciones de deshidratación e isomerización pueden llevarse a cabo en presencia del gas reductor o bajo un flujo del gas reductor.

55 La reacción de deshidratación e isomerización incluye preferiblemente la siguiente etapa (A) y la siguiente etapa (B) que van a realizarse posteriormente a la etapa (A).

60 Etapa (A): someter el compuesto (1) a deshidratación e isomerización en una atmósfera en la que la concentración del gas hidrógeno es de desde el 5 hasta el 45% en volumen; y

etapa (B): someter el compuesto (1) a deshidratación e isomerización en una atmósfera en la que la concentración del gas hidrógeno es del 1% en volumen o mayor, y es menor, en un 2% en volumen o más, que la concentración del gas hidrógeno en la atmósfera usada en la etapa (A).

65 (Concentración de gas hidrógeno)

La concentración del gas hidrógeno usado en la primera etapa (A) es de desde el 5 hasta el 45% en volumen y preferiblemente desde el 5 hasta el 40% en volumen desde el punto de vista de activar bien el catalizador metálico del grupo del platino. En algunos casos, la concentración del gas hidrógeno usado en la primera etapa (A) es preferiblemente de desde el 15 hasta el 45% en volumen y más preferiblemente desde el 15 hasta el 40% en volumen.

Por otra parte, la concentración del gas hidrógeno usado en la última etapa (B) es del 1% en volumen o mayor, y es menor, en un 2% en volumen o más, que la concentración del gas hidrógeno usado en la etapa (A), preferiblemente el 1,5% en volumen o mayor, y es menor, en un 2% en volumen o más, que la concentración del gas hidrógeno usado en la etapa (A), y más preferiblemente el 2% en volumen o mayor, y es menor, en un 3% en volumen o más, que la concentración del gas hidrógeno usado en la etapa (A), desde el punto de vista de suprimir la producción de subproductos del compuesto (9) mencionado a continuación.

Además, en algunos casos, la concentración del gas hidrógeno usado en la última etapa (B) es preferiblemente del 5% en volumen o mayor, y es menor, en un 2% en volumen o más, que la concentración del gas hidrógeno usado en la etapa (A), más preferiblemente el 5% en volumen o mayor, y es menor, en un 5% en volumen o más, que la concentración del gas hidrógeno usado en la etapa (A), y todavía más preferiblemente el 5% en volumen o mayor, y es menor, en un 8% en volumen o más, que la concentración del gas hidrógeno usado en la etapa (A).

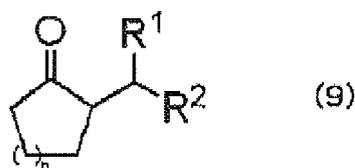
La concentración del gas hidrógeno usado en la etapa (A) o (B) puede mantenerse constante o puede variar siempre que la concentración del gas hidrógeno se encuentre dentro del intervalo especificado anteriormente.

El gas hidrógeno se usa preferiblemente en forma de un gas mezclado con un gas inerte.

La reacción de deshidratación e isomerización se lleva a cabo más preferiblemente en una atmósfera de un gas mezclado compuesto por un gas reductor tal como un gas hidrógeno y un gas inerte o bajo flujo del gas mezclado. Los ejemplos del gas inerte preferido incluyen un gas nitrógeno, un gas argón y un gas helio. Entre estos gases inertes, se prefiere más un gas nitrógeno.

Desde el punto de vista de suprimir la producción de subproductos del compuesto (9) mencionado a continuación, la concentración del gas reductor usado en la atmósfera anterior es preferiblemente del 80% o menos, más preferiblemente del 50% o menos y todavía más preferiblemente el 30% o menos, mientras que la concentración del gas reductor usado bajo el flujo de gas anterior puede optimizarse adecuadamente dependiendo de una cantidad de flujo del gas.

En la reacción de deshidratación e isomerización que usa el gas reductor, se reduce un doble enlace de una parte del producto intermedio y/o del producto de reacción para producir una 2-alkilcicloalcan-1-ona representada por la siguiente fórmula general (9) (a continuación en el presente documento denominada de vez en cuando simplemente "compuesto (9)").



en la que R^1 y R^2 son los mismos que se definieron anteriormente.

(Condiciones de reacción de la deshidratación e isomerización)

La temperatura de reacción usada en la reacción de deshidratación e isomerización de la presente invención es preferiblemente de desde 70 hasta 300°C. La temperatura de reacción es más preferiblemente de desde 90 hasta 200°C, todavía más preferiblemente desde 100 hasta 170°C y de manera especialmente preferible desde 130 hasta 160°C, desde los puntos de vista de completar la reacción durante un corto período de tiempo e impedir la polimerización y descomposición del compuesto (2) para mejorar el rendimiento del mismo.

Se permite que la reacción de deshidratación e isomerización se realice a presiones normales. Sin embargo, cuando la reacción de deshidratación e isomerización se lleva a cabo a presión reducida, es posible eliminar por destilación eficazmente el agua producida del sistema de reacción sin eliminar por destilación el material de partida y el producto de reacción, permitiendo de ese modo que la reacción se realice de una forma más eficaz. La presión de reacción se ajusta preferiblemente al intervalo de desde 20 hasta 200 kPa y más preferiblemente desde 50 hasta 150 kPa dependiendo de la temperatura de reacción usada. En el procedimiento de la presente invención, la reacción de deshidratación e isomerización se lleva a cabo preferiblemente mientras se elimina por destilación el agua producida del sistema de reacción.

Desde el punto de vista de producir el compuesto (2) con un alto rendimiento y una alta pureza, el tiempo de reacción usado en la reacción de deshidratación e isomerización se controla de tal modo que el tiempo de reacción de la etapa (A) sea preferiblemente desde el 5 hasta el 50%, más preferiblemente desde el 10 hasta el 40% y todavía más preferiblemente desde el 10 hasta el 35% del tiempo de reacción total de las etapas (A) y (B).

<Disolvente>

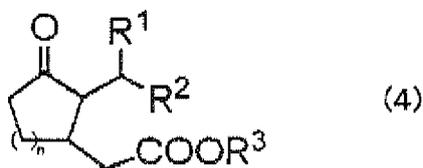
El procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo o bien en presencia de un disolvente, o bien en una condición libre de disolvente. El procedimiento de la presente invención se lleva a cabo ventajosamente en una condición libre de disolvente desde el punto de vista de una buena productividad y economía. El disolvente usado en el procedimiento de la presente invención no está particularmente limitado, y puede ser un disolvente orgánico inerte. Los ejemplos del disolvente orgánico inerte incluyen alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, isobutanol, terc-butanol, n-butanol, 2-butanol, isopentanol, pentanol, hexanol, 2-etilbutanol, heptanol, 2-heptanol, octanol, 2-octanol, ciclopentanol, ciclohexanol, etilenglicol, propilenglicol, monoetil éter de etilenglicol, monopropil éter de etilenglicol, monoetil éter de propilenglicol, dietilenglicol, monometil éter de dietilenglicol, alcohol bencílico y feniletanol; cetonas tales como metiletilcetona, metilisopropilcetona, metilpropilcetona, metilisobutilcetona, metil-n-butilcetona, metil-n-amilcetona, metilisoamilcetona, etilbutilcetona, metil-n-hexilcetona, dipropilcetona, diisobutilcetona, ciclopentanona y ciclohexanona; éteres tales como éter isopropílico, éter n-butílico, 1,4-dioxano, éter isoamílico, éter n-hexílico, tetrahidropiran-2-metilfurano, dietil éter de dietilenglicol, metil fenil éter y etil fenil éter; ésteres tales como formiato de n-metilo, formiato de n-propilo, formiato de n-butilo, acetato de metilo, acetato de isopropilo, acetato de n-butilo, acetato de n-amilo, acetato de n-hexilo, acetato de ciclohexilo, propionato de etilo, propionato de n-butilo, butirato de metilo, butirato de n-butilo, isovalerato de metilo, lactato de etilo, benzoato de metilo, benzoato de propilo, ftalato de dimetilo, oxalato de dietilo, succinato de dimetilo, glutarato de dimetilo y adipato de dimetilo; e hidrocarburos tales como n-hexano, n-octano, n-decano, ligroína, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, isopropilbenceno, amilbenceno, t-butilbenceno, p-cimeno, tetralina y decalina. Estos disolventes pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos.

La cantidad del disolvente usado en el procedimiento de la presente invención es preferiblemente de desde 0,1 hasta 5 veces y más preferiblemente desde 0,3 hasta 2 veces en masa basándose en el compuesto (1) como material de partida.

En el procedimiento para producir el compuesto (2), es posible impedir la polimerización de la 2-(alquiliden)cicloalcanona como producto de reacción intermedio y la 2-alkil-2-cicloalquen-1-ona como producto de reacción final, de manera que el compuesto (2) puede producirse con un alto rendimiento y una alta pureza. Además, es posible producir el compuesto pretendido usando el ácido y el catalizador metálico del grupo del platino que tiene una baja corrosividad y una baja toxicidad, reutilizar el ácido y el catalizador metálico del grupo del platino y obtener el compuesto deseado en una condición libre de disolvente.

[Procedimiento para producir el compuesto (4)]

Cuando se usa el compuesto (2) obtenido por el procedimiento de producción anterior como material de partida, es posible producir un (3-oxo-alkilcicloalquil)acetato de alkilo representado por la siguiente fórmula general (4) que es útil como material de perfume o sustancia fisiológicamente activa (a continuación en el presente documento denominado de vez en cuando simplemente "compuesto (4)"), por ejemplo, por el método descrito en el documento JP-A 56-147740.



en la que R¹ y R² son los mismos que se definieron anteriormente; y R³ es un grupo alkilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alkilo de cadena lineal o ramificado que tiene de 1 a 3 átomos de carbono.

Más específicamente, el compuesto (2) se hace reaccionar en primer lugar con un diéster de ácido malónico representado por la siguiente fórmula general (3) en presencia de una base para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula general (11) (a continuación en el presente documento denominado de vez en cuando simplemente "compuesto (11)").

La cantidad de compuesto (3) que va a hacerse reaccionar con el compuesto (2) como material de partida es preferiblemente de desde 1 hasta 5 veces y preferiblemente desde 1,2 hasta 2 veces de moles del compuesto (2) usado.

dar partículas que tenían un tamaño de 60 de malla o menos y entonces se calcinaron a 250°C durante 3 h para obtener un ácido sólido: EtP-AlPO₄.

5 Se midió el ácido sólido así obtenido para determinar el contenido de metal, fósforo y carbono en el mismo usando un espectrofotómetro de emisión ICP ("ICPS1000III" disponible de Shimadzu Corp.) y un analizador de elementos CHN ("2400-2" disponible de Perkin Elmer Co., Ltd.). Como resultado, se confirmó que el ácido sólido tenía un contenido en metal del 16%, un contenido en fósforo del 19% y un contenido en carbono del 2,5%, y la proporción molar (x) del ácido fosfórico orgánico en el mismo era de 0,17.

10 Además, se midió la cantidad de sitios de ácido del ácido sólido resultante mediante un método de desorción a temperatura programada (TPD) de amoniaco en las siguientes condiciones;

15 [aparato de medición: "Multi-Task TPD" disponible de Bel Japan, Inc.; condiciones de medición: (pretratamiento) se calentó el ácido sólido hasta 200°C en atmósfera de helio durante 20 min y se mantuvo durante 1 h; (tratamiento de adsorción de NH₃) se adsorbió NH₃ sobre el ácido sólido a 50°C a 2,7 kPa durante 10 min; (tratamiento de vacío) se trató el ácido sólido a vacío a 50°C durante 4 h; (medición de TDP) mientras fluía un gas helio a una velocidad de 50 ml/min, se calentó el ácido sólido hasta 600°C a una velocidad de aumento de la temperatura de 5°C/min; se determinó la cantidad de sitios de ácido del ácido sólido como una cantidad relativa basada en la cantidad (0,99 mmol/g) de sitios de ácido de zeolita; JRC-Z5-25H como un catalizador de referencia recomendado por The Catalysis Society of Japan, que se midió en un pico alto (pico en un lado de alta temperatura entre dos clases de picos observados)]. Como resultado, se confirmó que la cantidad de sitios de ácido del ácido sólido a partir del cual se desorbió el amoniaco a una temperatura de desde 100 a 250°C fue de 0,74 mmol/g, y la cantidad de sitios de ácido del ácido sólido a partir del cual se desorbió el amoniaco a una temperatura superior a 250°C fue de 0,06 mmol/g.

25 EJEMPLO I-1

30 Se cargó un matraz separable de tres bocas de 200 ml (hecho de vidrio) equipado con un aparato de deshidratación con 100,0 g (0,499 mol) de 2-(1-hidroxipentil)-ciclopentan-1-ona (pureza: 85%) obtenida según el método descrito en el ejemplo de síntesis 1, 1,93 g de un carbón activado que soporta ácido fosfórico (H₃PO₄/C; disponible de Taihei Chemical Industrial Co., Ltd.; polvo, producto hidratado al 22,1%; contenido en fósforo: 0,012 (análisis elemental)), y 7,25 g de Pd/C al 5% (disponible de Evonik Degussa Japan Co., Ltd.; polvo, producto hidratado al 58,6%). Se mezcló el contenido del matraz entre sí bajo calentamiento en una atmósfera que contenía hidrógeno y nitrógeno a una proporción en volumen (hidrógeno:nitrógeno) de 1:4 a 140°C a 101 kPa (presión habitual).

35 Tras 10 h desde el inicio de la reacción, se obtuvieron 17,47 g de una fracción. Como resultado de someter el producto de reacción final obtenido a determinación cuantitativa mediante CG, se confirmó que se produjeron 67,1 g (0,441 mol) de 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona (compuesto A mostrado en la tabla 1), y se produjeron como subproducto 5,3 g (0,035 mol) de 2-pentilciclopentan-1-ona (compuesto B mostrado en la tabla 1). Además, se confirmó que el rendimiento de 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona era del 89%. En la tabla 1 se muestran colectivamente los resultados incluyendo los de los otros subproductos.

40 EJEMPLO I-2

45 Se cargó un matraz separable de cuatro bocas de 200 ml (hecho de vidrio) equipado con un aparato de deshidratación con 50,0 g (0,238 mol) de 2-(1-hidroxipentil)-ciclopentan-1-ona (pureza: 81%) obtenida según el método descrito en el ejemplo de síntesis 1, 0,77 g (0,16 mmol) de ácido fosfórico al 2% (preparado por dilución de ácido fosfórico al 85% disponible de Kishida Chemical Co., Ltd., con agua sometida a intercambio iónico) y 4,9 g de Pd/C al 5% (disponible de N.E. ChemCat Corp.; polvo, producto hidratado al 49%; pH = 5,8). Se mezcló el contenido del matraz entre sí bajo calentamiento en una atmósfera que contenía hidrógeno y nitrógeno a una proporción en volumen (hidrógeno:nitrógeno) de 1:7 a 150°C a 101 kPa.

50 Tras 12 h desde el inicio de la reacción, se obtuvieron 8,58 g de una fracción. Como resultado de someter el producto de reacción final obtenido a determinación cuantitativa mediante CG, se confirmó que se produjeron 30,6 g (0,201 mol) de 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona, y se produjeron como subproducto 2,9 g (0,019 mol) de 2-pentilciclopentan-1-ona. Además, se confirmó que el rendimiento de 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona era del 84%. En la tabla 1 se muestran colectivamente los resultados incluyendo los de los otros subproductos.

55 EJEMPLO I-3

60 Se cargó un matraz separable de cuatro bocas de 200 ml equipado con un aparato de deshidratación con 50,4 g (0,240 mol) de 2-(1-hidroxipentil)-ciclopentan-1-ona (pureza: 81%) obtenida según el método descrito en el ejemplo de síntesis 1, 0,18 g (1,56 mmol) de ácido fosfórico al 85% y 4,9 g de Pd/C al 5% (forma: polvo; producto hidratado al 49%; pH = 5,8). Se mezcló el contenido del matraz entre sí bajo calentamiento en una atmósfera que contenía hidrógeno y nitrógeno a una proporción en volumen (hidrógeno:nitrógeno) de 1:7 a 150°C a 101 kPa.

65

Tras 11 h desde el inicio de la reacción, se obtuvieron 8,32 g de una fracción. Como resultado de someter el producto de reacción final obtenido a determinación cuantitativa mediante CG, se confirmó que se produjeron 28,8 g (0,189 mol) de 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona y 1,5 g (0,010 mol) de 2-pentilciclopentan-1-ona. Además, se confirmó que el rendimiento de 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona era del 79%. En la tabla 1 se muestran colectivamente los resultados incluyendo los de los otros subproductos.

EJEMPLO I-4

Se filtró el producto de reacción final obtenido en el ejemplo I-3 para separar el catalizador del mismo. Se mezcló el catalizador así separado con 43,3 g (0,206 mol) de 2-(1-hidroxipentil)-ciclopentan-1-ona (pureza: 81%) obtenida según el método descrito en el ejemplo de síntesis 1, y se mezcló la mezcla resultante bajo calentamiento en las mismas condiciones que en el ejemplo I-3.

Tras 9,5 h desde el inicio de la reacción, se obtuvieron 5,35 g de una fracción. Como resultado del análisis del producto de reacción final obtenido, se confirmó que se produjeron 26,5 g (0,174 mol) de 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona y 2,5 g (0,016 mol) de 2-pentilciclopentan-1-ona. Además, se confirmó que el rendimiento de 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona era el 85%. En la tabla 1 se muestran colectivamente los resultados incluyendo los de los otros subproductos. A partir de los resultados mostrados en la tabla 1, se reconoció que incluso cuando se usó el catalizador reciclado, se produjo 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona con el rendimiento comparable.

EJEMPLO I-5

Se cargó un matraz separable de cuatro bocas de 200 ml equipado con un aparato de deshidratación con 50,8 g (0,243 mol) de 2-(1-hidroxipentil)-ciclopentan-1-ona (pureza: 81%) obtenida según el método descrito en el ejemplo de síntesis 1, 0,13 g del ácido sólido (forma: polvo) obtenido en el ejemplo de producción 1 y 5,03 g de Pd/C al 5% (polvo; producto hidratado al 49%; pH = 5,8). Se mezcló el contenido del matraz entre sí bajo calentamiento en una atmósfera que contenía hidrógeno y nitrógeno a una proporción en volumen (hidrógeno:nitrógeno) de 1:7 a 150°C a 101 kPa.

Tras 15,5 h desde el inicio de la reacción, se obtuvieron 7,81 g de una fracción. Como resultado de someter el producto de reacción final obtenido a determinación cuantitativa mediante CG, se confirmó que se produjeron 31,4 g (0,206 mol) de 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona y 1,5 g (0,010 mol) de 2-pentilciclopentan-1-ona. Además, se confirmó que el rendimiento de 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona era del 85%. En la tabla 1 se muestran colectivamente los resultados incluyendo los de los otros subproductos.

EJEMPLO COMPARATIVO I-1

(Etapa de reacción de deshidratación)

Se cargó un matraz separable de cuatro bocas de 200 ml equipado con un aparato de deshidratación con 50,06 g (0,238 mol) de 2-(1-hidroxipentil)-ciclopentan-1-ona (pureza: 81%) obtenida según el método descrito en el ejemplo de síntesis 1 y 0,13 g del ácido sólido (forma: polvo) obtenido en el ejemplo de producción 1. Se mezcló el contenido del matraz entre sí bajo calentamiento en una atmósfera que contenía hidrógeno y nitrógeno a una proporción en volumen (hidrógeno:nitrógeno) de 1:7 a 150°C a 101 kPa.

Tras 8 h desde el inicio de la reacción, se obtuvieron 4,80 g de una fracción. Como resultado de someter el producto de reacción final obtenido a determinación cuantitativa mediante CG, se confirmó que estaban contenidos en el mismo 30,0 g (0,197 mol) de 2-pentilidenciclopentan-1-ona.

(Etapa de filtración)

Se retiró el ácido sólido del producto de reacción final resultante por filtración para obtener 43,0 g de un filtrado. Como resultado, se confirmó que el filtrado contenía 29,3 g (0,193 mol) de 2-pentilidenciclopentan-1-ona.

(Etapa de reacción de isomerización)

Se cargó un matraz separable de cuatro bocas de 200 ml equipado con un aparato de deshidratación con 43,0 g del filtrado obtenido en la etapa anterior y 4,17 g de Pd/C al 5% (polvo; producto hidratado al 49%; pH = 5,8). Se mezcló el contenido del matraz entre sí bajo calentamiento en una atmósfera que contenía hidrógeno y nitrógeno a una proporción en volumen (hidrógeno:nitrógeno) de 1:7 a 150°C a 101 kPa.

Tras 9,5 h desde el inicio de la reacción, como resultado de someter el producto de reacción final obtenido a determinación cuantitativa mediante CG, se confirmó que se produjeron 24,9 g (0,164 mol) de 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona y 1,5 g (0,010 mol) de 2-pentilciclopentan-1-ona. Además, se confirmó que el rendimiento de 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona a partir de 2-(1-hidroxipentil)-ciclopentan-1-ona a través de las tres etapas incluyendo la etapa de reacción de deshidratación, etapa de filtración y etapa de reacción de isomerización anteriores era del 71%. En la

tabla 1 se muestran colectivamente los resultados incluyendo los de los otros subproductos.

TABLA 1

	Ejemplos					Ejemplo comparativo I-1	
	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	Reacción de deshidratación ³⁾	Reacción de isomerización ³⁾
	Reacciones de deshidratación e isomerización ³⁾						
Ácido							
Clase	H ₃ PO ₄ /C	H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄	EtP-AIPO ₄	EtP-AIPO ₄	-
Cantidad ¹⁾	0,06% ⁸⁾	0,04%	0,38%	0,14% ⁴⁾	0,26%	0,26%	-
Catalizador metálico del grupo del platino							
Clase	Pd/C al 5%	Pd/C al 5%	Pd/C al 5%	Pd/C al 5%	Pd/C al 5%	-	Pd/C al 5%
Cantidad ^{1), 2)}	3%	5%	5%	5% ⁴⁾	5%	-	5%
Tiempo de reacción (h)	10	12	11	9,5	15,5	8	9,5
Composición del producto de reacción final (% en moles) ¹⁾							
Compuesto A ⁵⁾	89	84	79	85	85		71
Compuesto B ⁶⁾	7	5	4	8	4		4
Otros subproductos de bajo punto de ebullición	1	2	2	0	2		4
Resto ⁷⁾	3	9	15	7	9		21
Rendimiento del compuesto A ¹⁾	89	84	79	85	85		71

Nota 1) Basada en la cantidad de 2-(1-hidroxipentil)-ciclopentan-1-ona (material de partida) cargada.

- 5 2) Incluir el peso de un portador.
 3) Condiciones de reacción: temperatura: 150°C; en una atmósfera que contiene un gas mezclado H₂-N₂ (H₂:N₂ = 1:7); presión: 101 kPa
- 10 4) Se recicló el catalizador usado en el ejemplo I-3. Las cantidades del ácido y catalizador se determinaron a partir valores analizados de componentes de fósforo y paladio, respectivamente.
- 5) Compuesto A: 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona.
- 15 6) Compuesto B: 2-pentilciclopentan-1-ona.
- 7) Resto: subproductos de alto punto de ebullición.
- 8) Contenido de P calculado en términos de H₃PO₄.

20 EJEMPLO I-6

En una atmósfera de nitrógeno, se disolvieron 208 g (1,56 mol) de malonato de dimetilo (disponible de Aldrich Corp.) en 63 g de metanol anhidro (disponible de Aldrich Corp.), y se enfrió la disolución resultante hasta 0°C y luego se mezcló con 6,5 g (0,035 mol) de metóxido de sodio (disponible de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.; disolución en metanol al 30%). Después, se añadieron gota a gota 183,48 g (1,01 mol) de 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona (pureza: 84%) a la mezcla resultante a 0°C, seguido de agitación de la mezcla. Tras la finalización de la reacción, se neutralizó el catalizador y se retiró de la mezcla de reacción, y después se sometió la mezcla de reacción a destilación a presión reducida para eliminar por destilación el metanol y malonato de dimetilo sin reaccionar de la misma para obtener 283,48 g de un producto de adición de Michael (producto de adición 1,4).

30 Se cargó el producto de adición de Michael (producto de adición 1,4) así obtenido en un reactor equipado con un aparato de destilación y se calentó hasta 215°C, seguido de adición gota a gota de agua al mismo. Mientras se eliminaban por destilación el dióxido de carbono y metanol generados, se sometió el contenido del reactor a la reacción de goteo a 215°C durante 4 h. Tras la finalización de la reacción, se obtuvieron 203,27 g de un producto de reacción en bruto.

35 Se rectificó el producto de reacción en bruto así obtenido para obtener (3-oxo-2-pentilciclopentil)acetato de metilo (148,71 g). Como resultado, se confirmó que el (3-oxo-2-pentilciclopentil)acetato de metilo así obtenido tenía un olor a jazmín afrutado y por tanto era un excelente material de perfume.

40 EJEMPLO I-7

Se cargó un reactor SUS de 113 l con 66 kg (332 mol) de 2-(1-hidroxipentil)-ciclopentan-1-ona (pureza: 85%) obtenida según el método descrito en el ejemplo de síntesis 1, 0,52 kg de un carbón activado que soporta ácido fosfórico (H₂PO₄/C; polvo, producto hidratado al 8,7%; contenido en fósforo: 0,010 (análisis elemental)) y 4,26 kg de Pd/C al 5% (disponible de Evonik Degussa Co., Ltd.; polvo, producto hidratado al 53,6%). Se mezcló el contenido del reactor entre sí bajo calentamiento en una atmósfera que contenía hidrógeno y nitrógeno a una proporción en volumen (hidrógeno:nitrógeno) de 1:8 a 140°C a 101 kPa.

50 Tras 10 h desde el inicio de la reacción, se obtuvieron 10,8 kg de una fracción. Como resultado de someter el producto de reacción final obtenido a determinación cuantitativa mediante CG, se confirmó que se produjeron 45,5 kg (299 mol) de 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona, y se produjeron como subproducto 2,0 kg (13 mol) de 2-pentilciclopentan-1-ona. Además, se confirmó que el rendimiento de 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona era del 90%.

55 En una atmósfera de nitrógeno, se disolvieron 667 g (5,1 mol) de malonato de dimetilo (disponible de Aldrich Corp.) en 200 g de metanol anhidro (disponible de Aldrich Corp.), y se enfrió la disolución resultante hasta 10°C y luego se mezcló con 21,5 g (0,18 mol) de metóxido de sodio (disponible de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.; disolución en metanol al 28%). Después, se añadieron gota a gota 500 g (3,1 mol) de 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona (pureza: 95%) a la mezcla resultante a 10°C, seguido de agitación de la mezcla. Tras la finalización de la reacción, se neutralizó el catalizador y se retiró de la mezcla de reacción, y después se sometió la mezcla de reacción a destilación a presión reducida para eliminar por destilación el metanol y malonato de dimetilo sin reaccionar de la misma para obtener 871,6 g de un producto de adición de Michael en bruto.

65 Se cargó el producto de adición de Michael en bruto así obtenido en un reactor equipado con un aparato de destilación y se calentó hasta 185°C, seguido de adición gota a gota de agua al mismo. Mientras se eliminaba por destilación el dióxido de carbono y metanol generados, se sometió el contenido del reactor a la reacción de goteo a

185°C durante 11 h. Tras la finalización de la reacción, se obtuvieron 668,8 g de un producto de reacción en bruto.

Se rectificó el producto de reacción en bruto (250,0 g) así obtenido para obtener (3-oxo-2-pentilciclopentil)acetato de metilo (192,1 g; rendimiento basado en 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona: 73%). Como resultado, se confirmó que el (3-oxo-2-pentilciclopentil)acetato de metilo así obtenido tenía un olor a jazmín afrutado y por tanto era un excelente material de perfume.

EJEMPLO II-1

(1) Etapa (A)

Se cargó un matraz separable de cuatro bocas de 200 ml (hecho de vidrio) equipado con un aparato de deshidratación con 50 g (0,247 mol) de 2-(1-hidroxipentil)-ciclopentan-1-ona (pureza: 84%) obtenido según el método descrito en el ejemplo de síntesis 1, 0,20 g del ácido sólido (forma: polvo) obtenido en el ejemplo de producción 1 y 5,1 g (peso seco: 2,6 g) de Pd/C al 5% (disponible de N.E. ChemCat Corp.; polvo de carbono-Pd, producto hidratado al 49%; pH = 5,8). Entonces, bajo una corriente de un gas mezclado que tenía una concentración de hidrógeno del 25% en volumen y una concentración de nitrógeno del 75% en volumen a un caudal de 0,2 N-ml/min por 1 g de 2-(1-hidroxipentil)-ciclopentan-1-ona pura como material de partida, se calentó la disolución de reacción hasta 140°C bajo mezclado. Tras alcanzar la temperatura de 140°C, se llevó a cabo la reacción durante 3 h.

(2) Etapa (B)

Posteriormente a la etapa (A), bajo una corriente de un gas mezclado que tiene una concentración de hidrógeno del 12,5% en volumen y una concentración de nitrógeno del 87,5% en volumen a un caudal de 0,2 N-ml/min por 1 g de 2-(1-hidroxipentil)-ciclopentan-1-ona pura como material de partida, se llevó a cabo la reacción a una temperatura de desde 140 hasta 147°C (temperatura promedio: 146°C) durante 12 h.

Tras la finalización de la etapa (B), como resultado de someter el producto de reacción final a determinación cuantitativa mediante CG, se confirmó que se produjeron 0,219 mol de 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona, y se produjeron como subproducto 0,012 mol de 2-pentilciclopentan-1-ona. Además, se confirmó que el rendimiento de 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona era del 88,6%. En la tabla 2 se muestran colectivamente los resultados incluyendo los de los otros subproductos.

EJEMPLO II-2

(1) Etapa (A)

Se cargó un matraz separable de cuatro bocas de 200 ml (hecho de vidrio) equipado con un aparato de deshidratación con 50 g (0,244 mol) de 2-(1-hidroxipentil)-ciclopentan-1-ona (pureza: 83%) obtenida según el método descrito en el ejemplo de síntesis 1, 0,20 g del ácido sólido (forma: polvo) obtenido en el ejemplo de producción 1 y 5,1 g (peso seco; 2,6 g) de Pd/C al 5% (disponible de N.E. ChemCat Corp.). Entonces, bajo una corriente de un gas mezclado que tenía una concentración de hidrógeno del 40% en volumen y una concentración de nitrógeno del 60% en volumen a un caudal de 0,2 N-ml/min por 1 g de 2-(1-hidroxipentil)-ciclopentan-1-ona pura como material de partida, se calentó la disolución de reacción hasta 140°C bajo mezclado. Tras alcanzar la temperatura de 140°C, se llevó a cabo la reacción durante 3 h.

(2) Etapa (B)

Posteriormente a la etapa (A), bajo una corriente de un gas mezclado que tenía una concentración de hidrógeno del 12,5% en volumen y una concentración de nitrógeno del 87,5% en volumen a un caudal de 0,2 N-ml/min por 1 g de 2-(1-hidroxipentil)-ciclopentan-1-ona pura como material de partida, se llevó a cabo la reacción a una temperatura de desde 140 hasta 147°C (temperatura promedio: 146°C) durante 10 h.

Tras la finalización de la etapa (B), como resultado de someter el producto de reacción final a determinación cuantitativa mediante CG, se confirmó que se produjeron 0,209 mol de 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona, y se produjeron como subproducto 0,018 mol de 2-pentilciclopentan-1-ona. Además, se confirmó que el rendimiento de 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona era del 85,6%. En la tabla 2 se muestran colectivamente los resultados incluyendo los de los otros subproductos.

EJEMPLO COMPARATIVO II-1

(1) Etapa (A)

Se cargó un matraz separable de cuatro bocas de 200 ml (hecho de vidrio) equipado con un aparato de deshidratación con 50 g (0,242 mol) de 2-(1-hidroxipentil)-ciclopentan-1-ona (pureza: 82%) obtenida según el

método descrito en el ejemplo de síntesis 1, 0,20 g del ácido sólido (forma: polvo) obtenido en el ejemplo de producción 1 y 5,1 g (peso seco: 2,6 g) de Pd/C al 5% (disponible de N.E. ChemCat Corp.). Entonces, bajo una corriente de un gas que tenía una concentración de hidrógeno del 100% en volumen a un caudal de 0,2 N-ml/min por 1 g de 2-(1-hidroxipentil)-ciclopentan-1-ona pura como material de partida, se calentó la disolución de reacción hasta 140°C bajo mezclado. Tras alcanzar la temperatura de 140°C, se llevó a cabo la reacción durante 2 h.

(2) Etapa (B)

Posteriormente a la etapa (A), bajo una corriente de un gas mezclado que tenía una concentración de hidrógeno del 50% en volumen y una concentración de nitrógeno del 50% en volumen a un caudal de 0,2 N-ml/min por 1 g de 2-(1-hidroxipentil)-ciclopentan-1-ona pura como material de partida, se llevó a cabo la reacción a 140°C durante 3 h. Además, bajo una corriente de un gas mezclado que tenía una concentración de hidrógeno del 20% en volumen y una concentración de nitrógeno del 80% en volumen, se llevó a cabo la reacción a 147°C durante 3 h.

Tras la finalización de la etapa (B), como resultado de someter el producto de reacción final a determinación cuantitativa mediante CG, se confirmó que se produjeron 0,200 mol de 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona, y se produjeron como subproducto 0,031 mol de 2-pentilciclopentan-1-ona. Además, se confirmó que el rendimiento de 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona era del 82,8%. En la tabla 2 se muestran colectivamente los resultados incluyendo los de los otros subproductos.

EJEMPLO COMPARATIVO II-2

(1) Etapa (A)

Se cargó un matraz separable de cuatro bocas de 200 ml (hecho de vidrio) equipado con un aparato de deshidratación con 50 g (0,244 mol) de 2-(1-hidroxipentil)-ciclopentan-1-ona (pureza: 83%) obtenida según el método descrito en el ejemplo de síntesis 1, 0,20 g del ácido sólido (forma: polvo) obtenido en el ejemplo de producción 1 y 5,1 g (peso seco: 2,6 g) de Pd/C al 5% (disponible de N.E. ChemCat Corp.). Entonces, bajo una corriente de un gas mezclado que tenía una concentración de hidrógeno del 50% en volumen y una concentración de nitrógeno del 50% en volumen a un caudal de 0,2 N-ml/min por 1 g de 2-(1-hidroxipentil)-ciclopentan-1-ona pura como material de partida, se calentó la disolución de reacción hasta 140°C bajo mezclado. Tras alcanzar la temperatura de 140°C, se llevó a cabo la reacción durante 3 h.

(2) Etapa (B)

Posteriormente a la etapa (A), bajo una corriente de un gas mezclado que tenía una concentración de hidrógeno del 12,5% en volumen y una concentración de nitrógeno del 87,5% en volumen a un caudal de 0,2 N-ml/min por 1 g de 2-(1-hidroxipentil)-ciclopentan-1-ona pura como material de partida, se llevó a cabo la reacción a una temperatura de desde 140°C hasta 147°C (temperatura promedio: 145°C) durante 9 h.

Tras la finalización de la etapa (B), como resultado de someter el producto de reacción final a determinación cuantitativa mediante CG, se confirmó que se produjeron 0,205 mol de 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona, y se produjeron como subproducto 0,022 mol de 2-pentilciclopentan-1-ona. Además, se confirmó que el rendimiento de 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona era del 84,3%. En la tabla 2 se muestran colectivamente los resultados incluyendo los de los otros subproductos.

EJEMPLO COMPARATIVO II-3

Se cargó un matraz separable de cuatro bocas de 200 ml equipado con un aparato de deshidratación con 50,8 g (0,243 mol) de 2-(1-hidroxipentil)-ciclopentan-1-ona (pureza: 81%) obtenida según el método descrito en el ejemplo de síntesis 1, 0,13 g del ácido sólido (forma: polvo) obtenido en el ejemplo de producción 1 y 5,0 g (peso seco: 2,6 g) de Pd/C al 5% (disponible de N.E. ChemCat Corp.). A continuación, bajo una corriente de un gas mezclado que tenía una concentración de hidrógeno del 12,5% en volumen y una concentración de nitrógeno del 87,5% en volumen a un caudal de 0,2 N-ml/min por 1 g de 2-(1-hidroxipentil)-ciclopentan-1-ona pura como material de partida, se calentó la disolución de reacción hasta 150°C bajo mezclado.

Tras 15,5 h desde el inicio de la reacción en la que la temperatura alcanzó 150°C, se obtuvieron 7,81 g de una fracción. Como resultado de someter el producto de reacción final obtenido a determinación cuantitativa mediante CG, se confirmó que se produjeron 31,4 g (0,206 mol) de 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona, y se produjeron como subproducto 1,5 g (0,010 mol) de 2-pentilciclopentan-1-ona. Además, se confirmó que el rendimiento de 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona era del 85,0%. En la tabla 2 se muestran colectivamente los resultados incluyendo los de los otros subproductos.

EJEMPLO II-3

(1) Etapa (A)

Se cargó un matraz separable de cuatro bocas de 2000 ml (hecho de vidrio) equipado con un aparato de deshidratación con 1395 g (6,95 mol) de 2-(1-hidroxipentil)-ciclopentan-1-ona (pureza: 85%) obtenida según el método descrito en el ejemplo de síntesis 1, 3,6 g del ácido sólido (forma: polvo) obtenido en el ejemplo de producción 1 y 133,3 g (peso seco: 41,9 g) de Pd/C al 5% (disponible de Evonik Degussa Japan Co., Ltd.; polvo, producto hidratado al 68,6%). Entonces, bajo una corriente de un gas mezclado que tenía una concentración de hidrógeno del 12,5% en volumen y una concentración de nitrógeno del 87,5% en volumen a un caudal de 0,2 N-ml/min por 1 g de 2-(1-hidroxipentil)-ciclopentan-1-ona pura como material de partida, se calentó la disolución de reacción hasta 140°C bajo mezclado. Tras alcanzar la temperatura de 140°C, se llevó a cabo la reacción durante 7 h.

(2) Etapa (B)

Posteriormente a la etapa (A), bajo una corriente de un gas mezclado que tenía una concentración de hidrógeno del 7,5% en volumen y una concentración de nitrógeno del 92,5% en volumen a un caudal de 0,2 N-ml/min por 1 g de 2-(1-hidroxipentil)-ciclopentan-1-ona pura como material de partida, se llevó a cabo la reacción a 150°C durante 7 h.

Tras la finalización de la etapa (B), como resultado de someter el producto de reacción final a determinación cuantitativa mediante CG, se confirmó que se produjeron 6,13 mol de 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona, y se produjeron como subproducto 0,30 mol de 2-pentilciclopentan-1-ona. Además, se confirmó que el rendimiento de 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona era del 88,1%. En la tabla 2 se muestran colectivamente los resultados incluyendo los de los otros subproductos.

EJEMPLO COMPARATIVO II-4

(1) Etapa (A)

Se cargó un matraz separable de cuatro bocas de 2000 ml (hecho de vidrio) equipado con un aparato de deshidratación con 1395 g (6,95 mol) de 2-(1-hidroxipentil)-ciclopentan-1-ona (pureza: 85%) obtenida según el método descrito en el ejemplo de síntesis 1, 3,6 g del ácido sólido (forma: polvo) obtenido en el ejemplo de producción 1 y 133,3 g (peso seco: 41,9 g) de Pd/C al 5% (disponible de Evonik Degussa Japan Co., Ltd.; polvo, producto hidratado al 49%). Entonces, bajo una corriente de un gas mezclado que tenía una concentración de hidrógeno del 12,5% en volumen y una concentración de nitrógeno del 87,5% en volumen a un caudal de 0,2 N-ml/min por 1 g de 2-(1-hidroxipentil)-ciclopentan-1-ona pura como material de partida, se calentó la disolución de reacción hasta 140°C bajo mezclado. Tras alcanzar la temperatura de 140°C, se llevó a cabo la reacción durante 7 h.

(2) Etapa (B)

Posteriormente a la etapa (A), bajo una corriente de un gas de nitrógeno únicamente a un caudal de 0,2 N-ml/min por 1 g de 2-(1-hidroxipentil)-ciclopentan-1-ona pura como material de partida, se llevó a cabo la reacción a 150°C durante 15 h.

Tras la finalización de la etapa (B), como resultado de someter el producto de reacción final a determinación cuantitativa mediante CG, se confirmó que se produjeron 3,43 mol de 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona, y se produjeron como subproducto 0,14 mol de 2-pentilciclopentan-1-ona. Además, se confirmó que el rendimiento de 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona era del 49,3%. En la tabla 2 se muestran colectivamente los resultados incluyendo los de los otros subproductos.

TABLA 2

	Ejemplos			Ejemplos comparativos			Ejemplo II-3	Ejemplo comparativo II-4
	II-1	II-2	II-1	II-2	II-3	II-3		
Catalizador de ácido								
Clase	ETP-AIPO ₄							
Cantidad de catalizador ¹⁾ (% en masa)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3
Catalizador metálico del grupo del platino								
Clase	Pd/C							
Cantidad de catalizador ¹⁾ (% en masa)	5	5	5	5	5	5	3	3
Temperatura de reacción (°C)	140-147	140-147	140-147	140-147	150	140-150	140-150	140-150
Tiempo de reacción (h)	15	13	8	12	15,5	14	22	22
Concentración de gas hidrógeno								
Etapas (A) (% en volumen)	25	40	100	50	12,5	12,5	12,5	12,5
Etapas (B) (% en volumen)	12,5	12,5	50	20	12,5	7,5	7,5	0
Resultados de la reacción								
Rendimiento ²⁾ (% en moles)	88,6	85,6	82,8	84,3	85,0	88,1	88,1	49,3
Cantidad de productos saturados ³⁾ (% en moles)	5,0	7,4	12,9	8,9	3,8	4,3	4,3	2,1
Cantidad de otros subproductos ⁴⁾ (% en moles)	6,4	7,0	4,3	6,9	11,2	7,5	7,5	48,7

Las notas para la tabla 2 se muestran a continuación.

1) Cantidad de catalizador = (masa de catalizador secado)/(masa de material de partida) x 100

5 2) Rendimiento = (moles de 2-pentil-2-ciclopenten-1-ona en el producto de reacción)/(moles de 2-(1-hidroxipentil)-ciclopentan-1-ona en el material de partida) x 100

3) Cantidad de productos saturados = (moles de 2-pentilciclopentan-1-ona en el producto de reacción)/(moles de 2-(1-hidroxipentil)-ciclopentan-1-ona en el material de partida) x 100

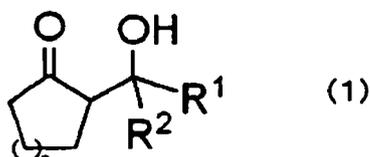
10 4) Cantidad de otros subproductos = (moles de subproductos distintos de 2-pentilciclopentan-1-ona en el producto de reacción)/(moles de 2-(1-hidroxipentil)-ciclopentan-1-ona en el material de partida) x 100

15 **Aplicabilidad industrial**

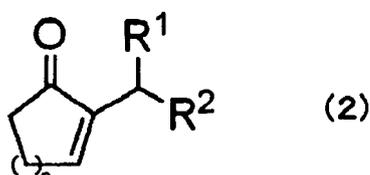
Según la presente invención, se proporcionan un procedimiento para producir 2-alkil-cicloalquen-1-onas con un alto rendimiento y una alta pureza, y un procedimiento para producir (3-oxo-2-alkilcicloalquil)acetatos de alkilo que son útiles como materiales de perfume, usando las 2-alkil-2-cicloalquen-1-onas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir una 2-alkil-2-cicloalquen-1-ona representada por la siguiente fórmula general (2), que comprende la etapa de someter una 2-(1-hidroxi-alkil)cicloalcan-1-ona representada por la siguiente fórmula general (1) a deshidratación e isomerización en coexistencia de un ácido y un catalizador metálico del grupo del platino:



- en la que n es un número entero de 1 o 2; y R¹ y R² son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono con la condición de que R¹ y R² pueden formar un anillo de ciclopentano o un anillo de ciclohexano a través de un átomo de carbono adyacente a los mismos; y

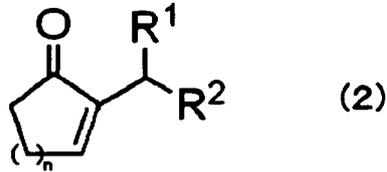


en la que n, R¹ y R² son los mismos que se definieron anteriormente.

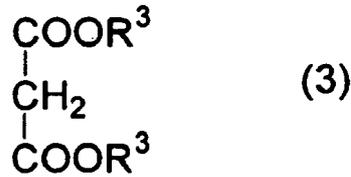
2. Procedimiento para producir una 2-alkil-2-cicloalquen-1-ona según la reivindicación 1, en el que el ácido tiene un exponente de disociación de ácido (pKa) de 0 o más tal como se mide a 25°C en una primera fase del procedimiento.
3. Procedimiento para producir una 2-alkil-2-cicloalquen-1-ona según la reivindicación 1, en el que el ácido es un ácido sólido.
4. Procedimiento para producir una 2-alkil-2-cicloalquen-1-ona según la reivindicación 3, en el que la cantidad (mmol/g) de sitios de ácido del ácido sólido a partir del cual se desorbe NH₃ a una temperatura de desde 100 hasta 250°C es mayor que la cantidad (mmol/g) de sitios de ácido del ácido sólido a partir del cual se desorbe NH₃ a una temperatura superior a 250°C, tal como se mide por un método de desorción a temperatura programada (TPD) de amoniaco.
5. Procedimiento para producir una 2-alkil-2-cicloalquen-1-ona según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la etapa de deshidratación e isomerización comprende una etapa (A) y una etapa (B) que va a realizarse después de la etapa (A),
- etapa (A): someter la 2-(1-hidroxi-alkil)cicloalcan-1-ona a deshidratación e isomerización en una atmósfera en la que la concentración del gas hidrógeno es de desde el 5 hasta el 45% en volumen; y
- etapa (B): someter la 2-(1-hidroxi-alkil)cicloalcan-1-ona a deshidratación e isomerización en una atmósfera en la que la concentración del gas hidrógeno es del 1% en volumen o mayor, y es menor, en un 2% en volumen o más, que la concentración del gas hidrógeno en la atmósfera usada en la etapa (A).
6. Procedimiento para producir una 2-alkil-2-cicloalquen-1-ona según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el catalizador metálico del grupo del platino es un catalizador que contiene Pd.
7. Procedimiento para producir una 2-alkil-2-cicloalquen-1-ona según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que las reacciones de las etapas (A) y (B) se llevan a cabo a una temperatura de desde 0 a 300°C.
8. Procedimiento para producir una 2-alkil-2-cicloalquen-1-ona según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el tiempo de reacción de la etapa (A) es de desde el 5 hasta el 50% del tiempo de reacción total de las etapas (A) y (B).
9. Procedimiento para producir un (3-oxo-alkilcicloalquil)acetato de alquilo representado por la siguiente fórmula general (4), que comprende las etapas de:

preparar la 2-alkuil-2-cicloalquen-1-ona representada por la siguiente fórmula general (2) por el procedimiento definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, y luego hacerla reaccionar con un diéster del ácido malónico representado por la siguiente fórmula general (3); y

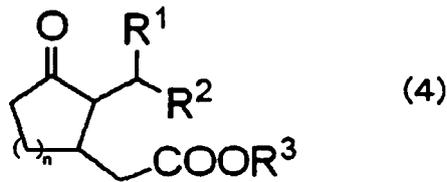
5 hacer reaccionar el producto de reacción resultante con agua:



10 en la que n, R¹ y R² son los mismos que se definieron anteriormente;



15 en la que R³ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono con la condición de que los dos grupos R³ pueden ser iguales o diferentes entre sí; y



en la que n, R¹, R² y R³ son los mismos que se definieron anteriormente.