(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 745 221**

(51) Int. Cl.:

C07C 67/08 (2006.01)
C07C 69/145 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.05.2014** **PCT/EP2014/059376**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **13.11.2014** **WO14180921**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2014** **E 14721898 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019** **EP 2994450**

(54) Título: **Procedimiento para la producción de acetato de deshidrolinalilo (II)**

(30) Prioridad:

08.05.2013 EP 13166963

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.02.2020

(73) Titular/es:

DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen, NL

(72) Inventor/es:

BONRATH, WERNER;
AQUINO, FABRICE y
TSCHUMI, JOHANNES

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 745 221 T3

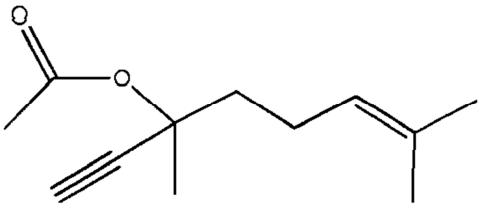
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 para la producción de acetato de deshidrolinalilo (II)

La presente invención se refiere a un procedimiento nuevo y mejorado para la producción de acetato de deshidrolinalilo (DLA), cuyo nombre IUPAC es éster 1-etinil-1,5-dimetil-hex-4-enílico de ácido acético, partiendo de deshidrolinalol (DLL), cuyo nombre IUPAC es 3,7-dimetiloct-6-en-1-in-3-ol, por acetilación.

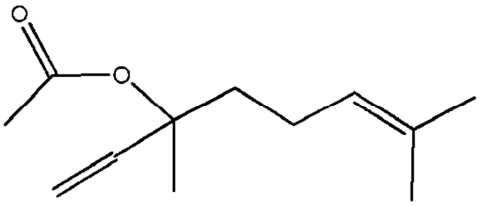
Acetato de deshidrolinalilo (compuesto de fórmula (I))



(I)

es un compuesto importante y valioso para el uso en el campo de las aplicaciones de sabores y fragancias.

También puede usarse DLA en la producción de acetato de linalilo (compuesto de fórmula (IV))



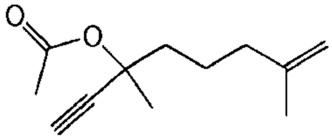
(IV)

,

que es también un compuesto importante y valioso para el uso en el campo de las aplicaciones de sabores y fragancias.

Hoy en día, el DLA se produce normalmente por acetilación de DLL usando ácido p-toluenosulfónico como un catalizador ácido «soluble orgánico». En la Patente Internacional WO 2011/086135 se describe un procedimiento para DLA por acetilación de DLL usando anhídrido acético, pero esta reacción se realiza en un microrreactor a una presión de 3 MPa (30 bar).

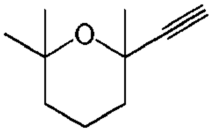
Durante esta reacción se forman cantidades significativas de subproductos, tales como acetato de D,L-iso-3,7-dimetil-7-octen-1-in-3-ilo (iso-DLA; compuesto de fórmula (V)),



(V)

,

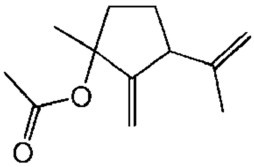
2,2,6-trimetil-6-etiniltetrahidropirano (ETTP; compuesto de fórmula (VI))



(VI)

,

y acetato de 3-isopropenil-1-metil-2-metilen-ciclopentilo (compuesto de fórmula (VI))



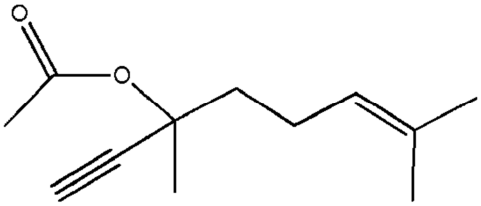
(VII)

.

El objetivo de la presente invención fue encontrar un procedimiento mejorado para la producción de DLA, sin las desventajas ya mencionadas del procedimiento de la técnica anterior (reducción especialmente de la cantidad de subproductos).

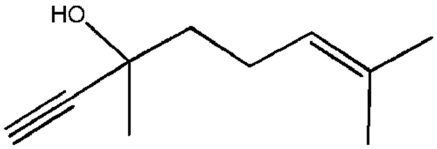
Sorprendentemente, se encontró que, en ausencia de catalizador, se obtiene DLA por acetilación de DLL con una cantidad significativamente menor de subproductos no deseados y con excelente selectividad y rendimiento.

Por lo tanto, la presente invención se relaciona con un procedimiento para la producción de DLA, que es el compuesto de fórmula (I)



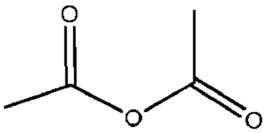
(I)

haciendo reaccionar DLL, que es el compuesto de fórmula (II)



(II)

con anhídrido acético, que es el compuesto de fórmula (III)



(III)

,

caracterizado por que el procedimiento se lleva a cabo en ausencia de catalizador y en donde el procedimiento se lleva a cabo a presión normal y en donde la relación de compuesto de fórmula (III) a compuesto de fórmula (II) es de 1,1 : 1 a 5 : 1.

Preferiblemente, el procedimiento según la presente invención se lleva a cabo normalmente a temperaturas elevadas.

Preferiblemente, el procedimiento según la presente invención se lleva a cabo a una temperatura mayor que 50 °C, preferiblemente mayor que 80 °C, más preferiblemente mayor que 100 ºC.

El procedimiento según la presente invención se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 100 °C a 160 °C.

Pueden añadirse DLL y anhídrido acético (Ac_2O) a la mezcla de reacción en cantidades equimolares. También es posible usar un ligero exceso de uno de los compuestos. Normalmente, el anhídrido acético se usa en un exceso con respecto a DLL.

El procedimiento según la presente invención se lleva a cabo normalmente sin disolvente. Pero también sería posible usar un disolvente inerte (o mezcla de disolventes inertes).

Preferiblemente, el procedimiento según la presente invención se lleva a cabo sin disolventes.

El material de partida (compuesto de fórmula (II) y el compuesto de fórmula (III)) pueden mezclarse entre sí antes de que empiece el procedimiento o puede añadirse uno de los materiales de partida al otro al tiempo que continúa el procedimiento.

Normalmente, el compuesto de fórmula (II) se pone en el recipiente de reacción y después se añade el compuesto de fórmula (III) durante un periodo de tiempo.

Después de la adición y mezcla de todos los materiales de partida se deja reaccionar la mezcla de reacción durante algún tiempo.

Normalmente, el tiempo de reacción para el procedimiento según la presente invención es entre 2 y 20 horas, preferiblemente entre 2 y 18 horas, más preferiblemente entre 2 y 15 horas.
Al final de la reacción, el anhídrido de acetato restante y el ácido acético (producto del procedimiento) se retiran de la disolución de reacción. Esto se hace normalmente por destilación (presión normal o a una presión reducida).

El DLA que se obtiene por el procedimiento según la presente invención puede usarse como tal (aplicaciones de sabores y fragancias) o puede usarse en la producción de otros compuestos útiles, especialmente acetato de linanilo (obtenido por hidrogenación de DLA).

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención. Si no se indica de otro modo, todas las partes se proporcionan relacionadas con el peso y la temperatura se proporciona en °C.

Ejemplos

Ejemplo 1

En un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 350 ml provisto de termómetro y condensador de reflujo se añadieron con agitación 164,3 g de DLL (1,06 mol) y 150 ml (1,6 mol) de Ac_2O.

Se calentó la disolución de reacción amarillenta a 110 °C (temperatura interna). Después de 14 horas. Después se destiló el Ac_2O y la mezcla de AcOH a 1,0 kPa (10 mbar) a una temperatura entre 90 ºC y 100 °C.

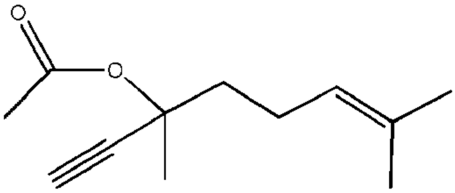
Se obtuvo DLA con un rendimiento del 70 %.

Se repitió la misma reacción con una cantidad de 250 ml de Ac_2O (tiempo de reacción 5 horas) y con una cantidad de 500 ml de Ac_2O (tiempo de reacción 5 horas).

Se obtuvo DLA con un rendimiento del 90 % (250 ml de Ac_2O) y 94,2 % (500 ml de Ac_2O).

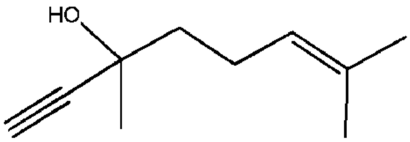
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de un compuesto de fórmula (I):



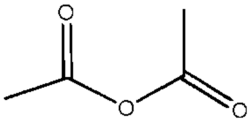
(I)

haciendo reaccionar el compuesto de fórmula (II)



(II)

con el compuesto de fórmula (III)



(III)

caracterizado por que el procedimiento se lleva a cabo en ausencia de catalizador y en donde el procedimiento se lleva a cabo a presión normal y en donde la relación de compuesto de fórmula (III) a compuesto de fórmula (II) es de 1,1 : 1 a 5 : 1.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en donde el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura entre 100 °C y 160 °C.

3. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el procedimiento se lleva a cabo sin disolvente.

4. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones procedentes, en donde al final de la reacción el anhídrido acético restante y el ácido acético se retiran de la disolución de reacción.