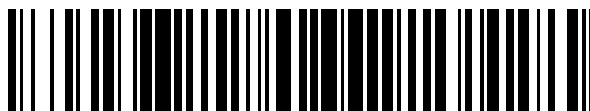


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 780 898**

51 Int. Cl.:

C07C 67/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2015** **E 15197129 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020** **EP 3029020**

54 Título: **Procedimiento de producción de 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo**

30 Prioridad:

02.12.2014 JP 2014244181

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

27.08.2020

73 Titular/es:

SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (100.0%)
6-1, Otemachi 2-chome Chiyoda-ku
Tokyo 100, JP

72 Inventor/es:

YAMASHITA, MIYOSHI y
KINSHO, TAKESHI

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 780 898 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 producción de 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo

Antecedentes de la invención**1. Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere a 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo (nombre genérico: senecioato de lavandulilo) como componente de feromona sexual del melazo de la vid (nombre científico: Planococcus ficus).

2. Descripción de la técnica relacionada

- 10 El melazo de la vid (nombre científico: Planococcus ficus) es conocido como uno de los insectos principales de las parras y daña los frutos de la parra, causando serios problemas tal como reducciones en el rendimiento y la calidad de los cultivos. En la actualidad, son usados insecticidas para controlar el melazo de la vid sin suficiente éxito. Debido a las preocupaciones sobre la salud ambiental y humana afectadas por el uso de insecticidas, existe una demanda por el desarrollo de procedimientos novedosos para control de plagas de insectos tal como la interrupción del apareamiento y el atrapamiento en masa por el uso de sustancias de feromonas sexuales.

- 15 La sustancia de feromona sexual que es secretada por las hembras del melazo de la vid y es usada para el comportamiento reproductivo es el 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo (nombre genérico: senecioato de lavandulilo), que ha sido informado por Diane M. Hinkens *et al.* (Tetrahedron Letters 42 (2001) 1619-1621).

- 20 El procedimiento existente de producción de 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo es ejemplificado por el procedimiento informado por Diane M. Hinkens *et al.* (Tetrahedron Letters 42 (2001) 1619-1621). En el procedimiento, se hace reaccionar haluro de senecioilo preparado por halogenación de ácido senecioico con 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ol en presencia de una base orgánica. Sin embargo, cuando el compuesto es producido a escala industrial por el procedimiento de Hinkens *et al.*, son formados subproductos durante la purificación por destilación para reducir el rendimiento. Para abordar el problema, el documento WO 2008/075468 desvela el
25 procedimiento en el que un 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo es tratado con calor en presencia de una sustancia alcalina y después es purificado por destilación.

Otro procedimiento de producción también es informado en el documento WO 2006/109570. En el procedimiento, un éster de sulfonato preparado a partir de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ol y un haluro de sulfonilo orgánico se hacen reaccionar con ácido senecioico en presencia de una sustancia alcalina.

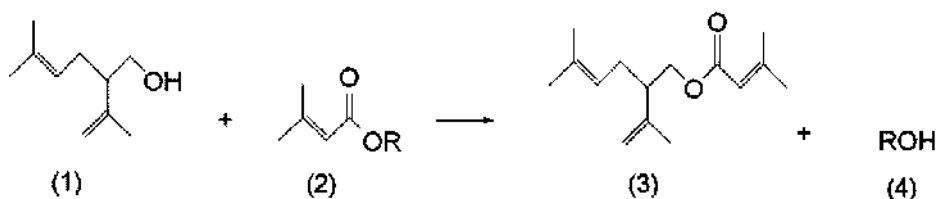
30 Sumario de la invención

- El procedimiento de producción descrito en el documento WO 2008/075468 desafortunadamente requiere una pluralidad de etapas de producción. Además, después de la reacción, es requerido que el 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo sea tratado con calor durante un período prolongado de tiempo en presencia de una sustancia alcalina tal como carbonato de sodio, por consiguiente demandando el procedimiento mucho tiempo. El
35 procedimiento de producción descrito en el documento WO 2006/109570 requiere una pluralidad de etapas de producción, y la reacción es complicada. Además, es usada una gran cantidad de sustancia alcalina sólida tal como carbonato de potasio o carbonato de sodio en la reacción del compuesto éster de sulfonato y ácido senecioico, y por consiguiente es requerida una gran cantidad de disolvente para mantener la agitación de la solución de reacción, resultando en una pequeña cantidad de producto por volumen del reactor. Es sabido que cuando una sustancia de
40 feromona sexual es mezclada con un isómero de esta tal como un isómero geométrico, un isómero de posición y un isómero óptico, la actividad de la misma puede ser suprimida. En el procedimiento de producción descrito en el documento WO 2006/109570, la reacción es llevada a cabo con calor durante un período prolongado de tiempo en presencia de una sustancia alcalina, y por consiguiente de 1,5 a 2,0% de 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo, que es un isómero de posición de 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo, desafortunadamente es producido como subproducto. Como es descrito con anterioridad, en los procedimientos de
45 producción existentes, grandes cantidades de isómeros son formados como subproductos, y la productividad es baja. Dichos procedimientos son problemáticos para la producción industrial en masa.

- En vista de las circunstancias anteriores, la presente invención ha sido realizada para resolver los problemas en los procedimientos convencionales. Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir
50 industrialmente 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo, que es, por ejemplo, una sustancia de feromona sexual del melazo de la vid.

Los inventores de la presente invención han estudiado intensivamente con el fin de resolver los problemas, y consecuentemente han descubierto que la transesterificación del senecioato de alquilo (2) en lugar de haluro de senecioilo, que es una causa de generación de un subproducto durante la destilación, con 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ol (1) puede producir de manera simple 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo a un alto rendimiento mientras que la producción de isómero como subproducto es suprimida y no es formado un subproducto durante la destilación. La reacción puede ser llevada a cabo sin un disolvente, de modo que se ha descubierto que la cantidad de producto por volumen del reactor es mejorada. Como resultado, la presente invención ha sido completada.

En un aspecto de la presente invención, es proporcionado un procedimiento de producción de 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo, que comprende una etapa de transesterificar 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ol representado por la Fórmula (1) con un senecioato de alquilo representado por la Fórmula General (2) en presencia de un catalizador, mientras es destilado un alcohol representado por la Fórmula General (4) formado como subproducto, para obtener 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo representado por la Fórmula (3).



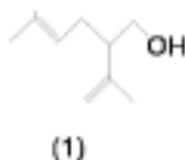
En lo anterior, R es un grupo alquilo lineal saturado o insaturado que tiene 1 a 6 átomos de carbono.

De acuerdo con la presente invención, 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo, que es, por ejemplo, una sustancia de feromona sexual del melazo de la vid, puede ser producido eficaz e industrialmente a bajo costo.

Descripción detallada de la invención

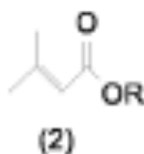
La presente invención es descrita en detalle a continuación.

El 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ol (1) mostrado a continuación puede ser producido por un procedimiento conocido.



Los ejemplos del procedimiento de producción de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ol (1) incluyen el procedimiento que comprende las etapas de someter bromuro de isopentenilo y éster del ácido senecioico a una reacción de condensación en amida de sodio para obtener un éster, y reducir el éster (Publicación examinada de la Solicitud de Patente Japonesa Núm. 39-7756); el procedimiento comprende las etapas de hacer reaccionar 2-metil-2-propenil toli sulfona con bromuro de isopentenilo para obtener un compuesto de alil sulfona con hidruro de tributilestaño en presencia de azobisisobutironitrilo (AIBN) para obtener un compuesto de estaño, e hidroximetilar el compuesto de estaño (Y. Ueno *et al.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1980, 683); el procedimiento comprende las etapas de disponer dimetilacrilato de 2-metil-buten-2-ilo con hidruro de sodio, y reducir el producto resultante con hidruro doble de litio y aluminio (Patente de los Estados Unidos Núm. 3.781.333); el procedimiento comprende las etapas de sililar un compuesto enona, y después someter a la reacción de Wittig para convertir el grupo sililo en alcohol (I. Fleming *et al.*, Tetrahedron Lett., 37, 38, 6929, 1996); el procedimiento comprende la etapa de disponer éter de diprenilo o éter de 1,1-dimetil-2-propenil prenilo en presencia de un compuesto de aluminio (Publicación no examinada de la Solicitud de Patente Japonesa Núm. 58-148832); y el procedimiento comprende las etapas de hacer reaccionar 3-metil-2-butenal dimetil acetal con 3-metil-1-buten-3-ol en presencia de un catalizador ácido para obtener lavandulal, y reducir el lavandulal (Publicación no examinada de la Solicitud de Patente Japonesa Núm. 2002-308815).

El senecioato de alquilo (2) mostrado a continuación es usado para la transesterificación.

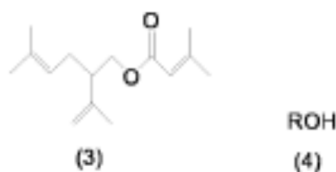


En la fórmula anterior, R representa un grupo alquilo lineal saturado o insaturado que tiene 1 a 6 átomos de carbono.

Los ejemplos específicos de senecioato de alquilo incluyen ésteres de alquilo saturado del ácido senecioico tal como senecioato de metilo, senecioato de etilo, senecioato de n-propilo y senecioato de n-butilo; y ésteres de alquilo insaturado del ácido senecioico tal como senecioato de vinilo y senecioato de isopropenilo. Entre estos, senecioato de metilo, senecioato de etilo, senecioato de vinilo y senecioato de isopropenilo son preferentes, y senecioato de metilo y senecioato de etilo son particularmente preferentes desde el punto de vista de la fácil disponibilidad y reactividad.

La cantidad de senecioato de alquilo a usar para la transesterificación es preferentemente 1,0 mol a 3,0 mol con relación a 1,0 mol de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ol (1), y es particularmente preferentemente 1,2 a 2,0 mol con relación a 1,0 mol de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ol (1) desde el punto de vista de la tasa reacción y eficacia económica.

Por la transesterificación, el 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo (3) mostrado a continuación es producido como compuesto objetivo, junto con el alcohol (4) mostrado a continuación como subproducto.



El alcohol formado como subproducto varía dependiendo del tipo de senecioato de alquilo usado. Los ejemplos del alcohol incluyen alcoholes saturados tal como metanol, etanol, n-propanol y n-butanol; y alcoholes insaturados tal como alcohol vinílico e isopropenol. El alcohol vinílico y el isopropenol son inestables y son convertidos inmediatamente en acetaldehído y acetona, respectivamente. Entre estos, el metanol, etanol, alcohol vinílico (acetaldehído después de la conversión) e isopropenol (acetona después de la conversión) son preferentes, y metanol y etanol son particularmente preferentes desde el punto de vista de la reactividad y separación por destilación.

Los ejemplos del catalizador a usar para la transesterificación incluyen un ácido tal como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido trifluoroacético, ácido metansulfónico, ácido bencensulfónico, ácido p-toluensulfónico y Amberlyst 15; una sal de metal alcalino de alcohol tal como metóxido de sodio, etóxido de sodio y t-butoxido de potasio; un carboxilato de metal tal como acetato de sodio, acetato de potasio, acetato de calcio, acetato de estaño, acetato de cinc y acetato de aluminio; un ácido de Lewis que contiene un átomo de aluminio, tal como tricloruro de aluminio, etóxido de cloroaluminio, etóxido de dicloroaluminio, metóxido de aluminio, etóxido de aluminio e isopropóxido de aluminio; un ácido de Lewis que contiene un átomo de cinc, tal como cloruro de cinc y bromuro de cinc; un ácido de Lewis que contiene un átomo de boro, tal como trifluoruro de boro, tricloruro de boro y tribromuro de boro; un ácido de Lewis que contiene un átomo de estaño, tal como tetracloruro de estaño, dicloruro de dibutilestaño, dimetóxido de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño, óxido de monobutilestaño y dicloruro de dibutilestaño; y un ácido de Lewis que contiene un átomo de titanio, tales como tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, metóxido de titanio (IV), etóxido de titanio (IV), isopropóxido de titanio (IV) y óxido de titanio (IV). Entre estos, un ácido de Lewis que contiene un átomo de titanio, un ácido de Lewis que contiene un átomo de estaño y un ácido de Lewis que contiene un átomo de aluminio son preferentes desde el punto de vista de reactividad y una cantidad pequeña de impureza; y metóxido de titanio (IV), etóxido de titanio (IV), isopropóxido de titanio (IV), dimetóxido de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, metóxido de aluminio, etóxido de aluminio e isopropóxido de aluminio son particularmente preferentes desde el punto de vista del rendimiento y la cantidad pequeña de impurezas.

La cantidad de catalizador a usar para la transesterificación es preferentemente 0,001 mol a 0,5 mol con relación a 1,0 mol de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ol (1), y es particularmente preferentemente 0,005 a 0,05 mol con relación a 1,0 mol de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ol (1) desde el punto de vista de la eficacia de costos y el rendimiento.

La transesterificación puede ser llevada a cabo comúnmente sin un disolvente. Sin embargo, puede ser usado un disolvente de manera suplementaria para facilitar la eliminación del alcohol formado como subproducto. El disolvente puede ser cualquier disolvente que no afecte adversamente la reacción, y los ejemplos preferentes del disolvente incluyen un disolvente de hidrocarburo tal como hexano, benceno, tolueno y xileno; y un disolvente de éter tal como tetrahidrofurano, éter di-n-butílico, éter dimetílico de etilenglicol y éter dietílico de etilenglicol.

La cantidad del disolvente no está particularmente limitada. La cantidad de disolvente es preferentemente de 50 ml a 200 ml con relación a 1,0 mol de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ol (1), y es particularmente preferentemente 50 ml a 100 ml con relación a 1,0 mol de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ol (1) desde el punto de vista de la eficacia de costos y reactividad.

La transesterificación es llevada a cabo normalmente con calor y es preferentemente llevada a cabo a una temperatura igual o mayor que el punto de ebullición del alcohol formado como subproducto. Por ejemplo, cuando senecioato de metilo es usado como el senecioato de alquilo, la transesterificación es llevada a cabo preferentemente de 65°C a 140°C bajo presión atmosférica, y es llevada a cabo particularmente preferentemente de 80°C a 120°C bajo presión atmosférica desde el punto de vista de la reactividad y una cantidad pequeña de impureza. Cuando senecioato de metilo es usado como el senecioato de alquilo, la transesterificación es llevada a cabo preferentemente de 80°C a 160°C bajo presión atmosférica, y es llevada a cabo particularmente preferentemente de 100°C a 140°C bajo presión atmosférica desde el punto de vista de la reactividad y una cantidad pequeña de impureza.

Durante la transesterificación, el alcohol formado como subproducto a medida que la reacción avanza es eliminado por destilación. Con el propósito de facilitar la eliminación del alcohol formado como subproducto, la reacción puede ser llevada a cabo bajo presión reducida.

La mezcla de reacción obtenida por la transesterificación puede ser purificada por destilación en el mismo reactor o el mismo aparato de destilación usado para la transesterificación, preferentemente no siendo sometida ni a tratamiento de terminación de la reacción ni a postratamiento para eliminación de una sustancia que afecta adversamente el compuesto objetivo, para así obtener 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo como compuesto objetivo con alta pureza y alto rendimiento.

Típicamente, la purificación por destilación es llevada a cabo bajo presión reducida, y el compuesto objetivo es destilado preferentemente a un punto de ebullición de 60 a 150°C/0,013 KPa a 0,013 KPa.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, la disminución del rendimiento debido a un subproducto formado durante la destilación no es observada a diferencia del documento WO 2008/075468, y 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo como compuesto objetivo puede ser producido con un buen rendimiento. El contenido de 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo, que es un isómero contenido por la fracción de 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo, varía dependiendo de las condiciones de destilación cuando el compuesto objetivo es aislado por destilación, pero puede ser suprimido preferentemente hasta 0,5% en peso o menos, más preferentemente 0,3% en peso o menos, aún más preferentemente 0,15% en peso o menos en la fracción aislada. El límite inferior del contenido del isómero es preferentemente 0% en peso, es decir, indetectable, pero el isómero normalmente está presente en una cantidad de más de 0% en peso.

Ejemplos

La presente invención es explicada a continuación específicamente con referencia a los Ejemplos. Sin embargo, no debe considerarse que la presente invención está limitada a o por los Ejemplos.

Ejemplo 1

En un reactor equipado con un agitador, una columna de destilación, un cabezal de destilación lateral, un condensador y un termómetro, son colocados 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ol (154,25 g: 1,0 mol), senecioato de metilo (136,97 g: 1,2 mol) e isopropóxido de titanio (IV) (2,84 g: 0,01 mol). La mezcla resultante es calentada a 100°C. El metanol formado como subproducto a medida que avanzaba la reacción es destilado a través del cabezal de destilación lateral. Una vez completa la destilación del metanol, la presión en el reactor es reducida gradualmente hasta 0,133 KPa, la temperatura en el reactor es elevada hasta 120°C, y el exceso de senecioato de metilo es destilado. La destilación al vacío posterior proporciona 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo como compuesto objetivo (punto de ebullición de 89-92°C/0,133 KPa, 223,59 g: 0,95 mol, rendimiento de 94,6%, pureza de 99,2%).

El contenido de 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo, que es un isómero contenido por la fracción de 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo, es de 0,09% como resultado del análisis por cromatografía de gases.

La estructura del 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo obtenido es identificada por un espectro de resonancia magnética nuclear ^1H , un espectro de resonancia magnética nuclear ^{13}C , un espectro de masa y un espectro IR. El isómero, 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo, es aislado por un sistema de cromatografía preparativa de gases por capilares, y la estructura es identificada por un espectro de resonancia magnética nuclear ^1H , un espectro de masa y un espectro IR.

<Datos espectrales de 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo>

Espectro de resonancia magnética nuclear, ^1H -RNM (500 MHz, CDCl_3): δ 1,59 (3H, s), 1,67 (3H, s), 1,70 (3H, s), 1,88 (3H, d), 2,00-2,25 (2H, m), 2,15 (3H, d), 2,41 (1H, tt), 4,06 (2H, td), 4,74 (1H, s), 4,82 (1H, s), 5,06 (1H, t) y 5,65 (1H, s).

^{13}C -RNM (126 MHz, CDCl_3): δ 17,79, 19,94, 20,17, 25,72, 27,34, 28,67, 46,14, 65,09, 112,23, 116,09, 121,73, 132,79, 145,08, 156,37 y 166,70.

Espectro de masa EI (70 eV): m/z 236 (M+), 136 (M+ - $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$), 121, 107, 95, 83, 69, 55, 41 y 29.

Espectro de absorción infrarrojo (película líquida): ν (cm^{-1}) 850, 891, 1006, 1077, 1145, 1226, 1269, 1347, 1377, 1447, 1650, 1719, 2915 y 2970.

<Datos espectrales de 3-metil-3-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo>

Espectro de resonancia magnética nuclear, ^1H -RNM (500 MHz, CDCl_3): δ 1,60 (3H, s), 1,68 (3H, s), 1,69 (3H, s), 1,80 (3H, d), 2,10-2,29 (2H, m), 2,40 (1H, tt), 3,01 (2H, s), 4,07 (2H, td), 4,73 (1H, s), 4,83 (1H, s), 4,84 (1H, s), 4,90 (1H, s) y 5,06 (1H, t).

Espectro de masa EI (70 eV): m/z 236 (M+), 136 (M+ - $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$), 121, 107, 93, 83, 69, 55, 41 y 29.

Espectro de absorción infrarrojo (película líquida): ν (cm^{-1}) 897, 1009, 1032, 1152, 1245, 1331, 1376, 1449, 1652, 1737, 2851, 2919, 2972 y 3078.

Ejemplo 2

La reacción es llevada a cabo del mismo modo que en el Ejemplo 1 excepto que la cantidad de isopropóxido de titanio (IV) es de 14,20 g (0,05 mol). Como resultado, 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo (punto de ebullición de 90-93°C/0,133 KPa, 183,88 g: 0,78 mol, rendimiento de 77,8%, pureza de 98,9%) es obtenido como el compuesto objetivo.

El contenido de 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo, que es un isómero contenido por la fracción de 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo, es de 0,11% como resultado del análisis por cromatografía de gases.

Ejemplo 3

La reacción es llevada a cabo del mismo modo que en el Ejemplo 1 excepto que senecioato de etilo 153,80 g: 1,2 mol) es usado en lugar de senecioato de metilo, y la temperatura de la reacción de la transesterificación es de 120°C. Como resultado, 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo (punto de ebullición de 93-94°C/0,133 KPa, 218,39 g: 0,92 mol, rendimiento de 92,4%, pureza de 98,4%) es obtenido como el compuesto objetivo.

El contenido de 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo, que es un isómero contenido por la fracción de 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo, es de 0,10% como resultado del análisis por cromatografía de gases.

Ejemplo 4

La reacción es llevada a cabo del mismo modo que en el Ejemplo 1 excepto que la cantidad de senecioato de metilo usada es de 228,28 g (2,0 mol). Como resultado, 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo (punto de ebullición de 90-94°C/0,133 KPa, 219,81 g: 0,93 mol, rendimiento de 93,0%, pureza de 99,0%) es obtenido como el compuesto objetivo.

El contenido de 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo, que es un isómero contenido por la fracción de 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo, es de 0,12% como resultado del análisis por cromatografía de gases.

Ejemplo 5

5 La reacción es llevada a cabo del mismo modo que en el Ejemplo 1 excepto que es usado tolueno (50,0 ml) como disolvente para la transesterificación. Como resultado, 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo (punto de ebullición de 87-90°C/0,133 KPa, 224,30 g: 0,95 mol, rendimiento de 94,9%, pureza de 99,1%) es obtenido como el compuesto objetivo.

El contenido de 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo, que es un isómero contenido por la fracción de 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo, es de 0,10% como resultado del análisis por cromatografía de gases.

Ejemplo 6

10 La reacción es llevada a cabo del mismo modo que en el Ejemplo 1 excepto que óxido de dibutilestaño (2,48 g: 0,01 mol) es usado en lugar de isopropóxido de titanio (IV). Como resultado, 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo (punto de ebullición de 90-93°C/0,133 KPa, 213,19 g: 0,90 mol, rendimiento de 90,2%, pureza de 99,0%) es obtenido como el compuesto objetivo.

15 El contenido de 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo, que es un isómero contenido por la fracción de 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo, es de 0,12% como resultado del análisis por cromatografía de gases.

Ejemplo 7

20 La reacción es llevada a cabo del mismo modo que en el Ejemplo 1 excepto que dicloruro de dibutilestaño (3,04 g: 0,01 mol) es usado en lugar de isopropóxido de titanio (IV). Como resultado, 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo (punto de ebullición de 90-93°C/0,133 KPa, 207,52 g: 0,87 mol, rendimiento de 87,8%, pureza de 98,8%) es obtenido como el compuesto objetivo.

El contenido de 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo, que es un isómero contenido por la fracción de 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo, es de 0,09% como resultado del análisis por cromatografía de gases.

Ejemplo 8

25 La reacción es llevada a cabo del mismo modo que en el Ejemplo 1 excepto que isopropóxido de aluminio (2,04 g: 0,01 mol) es usado en lugar de isopropóxido de titanio (IV). Como resultado, 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo (punto de ebullición de 90-93°C/0,133 KPa, 210,59 g: 0,89 mol, rendimiento de 89,1%, pureza de 98,6%) es obtenido como el compuesto objetivo.

30 El contenido de 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo, que es un isómero contenido por la fracción de 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo, es de 0,10% como resultado del análisis por cromatografía de gases.

Ejemplo comparativo 1

35 En un reactor equipado con un agitador, un condensador y un termómetro, son colocados 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ol (154,25 g: 1,0 mol), trietilamina (122,44 g: 1,21 mol) y tolueno (775,6 g). La mezcla resultante es enfriada a 5°C. Cloruro de metansulfonilo (137,46 g: 1,20 mol) es añadido gota a gota a lo anterior durante 2 horas, mientras es mantenida la solución de reacción a 20°C o menos. Una vez completa la adición gota a gota, la temperatura de la solución de reacción es aumentada hasta 25°C, y después la solución de reacción es agitada durante 1 hora. La reacción es detenida por la adición de agua (462,4 g) en la solución de reacción, y la fase de agua es eliminada. La fase orgánica es lavada con solución acuosa al 5% en peso de hidrógeno carbonato de sodio, seguido de agua (464,1 g). La fase orgánica es sometida a la eliminación del disolvente bajo presión reducida, y después proporciona metansulfonato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo (225,72 g: 0,98 mol, rendimiento de 98,0%, pureza de 97,8%).

45 En un reactor equipado con un agitador, un condensador y un termómetro, son colocados ácido seneciónico (111,13 g: 1,11 mol), carbonato de potasio (105,04 g: 0,76 mol), cloruro de tetrabutilamonio (11,39 g: 0,04 mol), agua (9,1 g) y tolueno (765,7 g). La mezcla resultante es agitada a 90-95°C durante 30 minutos. Después de la agitación, una solución de metansulfonato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo (230,33 g: 1,0 mol) en tolueno (797,1 g) es añadida gota a gota durante 10 horas. Una vez completa la adición gota a gota, la mezcla resultante es agitada de 90 a 95°C durante 6 horas. La reacción es detenida por la adición de agua (698,2 g) en la solución de reacción, y la fase de agua es eliminada. La fase orgánica es lavada con agua (465,8 g). La fase orgánica es sometida a eliminación del disolvente

bajo presión reducida, y después destilada bajo presión reducida para obtener metansulfonato de 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo (203,26 g: 0,86 mol, rendimiento de 86,2%, pureza de 95,5%).

El contenido de 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo, que es un isómero contenido por la fracción de 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo, es de 1,87% como resultado del análisis por cromatografía de gases.

5

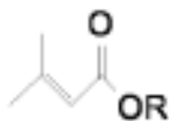
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo, que comprende una etapa de transesterificar 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ol representado por la Fórmula (1):



(1)

- 5 con senecioato de alquilo representado por la Fórmula General (2):

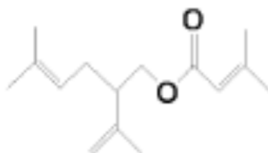


(2)

en la que R es un grupo alquilo lineal saturado o insaturado que tiene 1 a 6 átomos de carbono, en presencia de un catalizador, mientras es destilado un alcohol representado por la Fórmula General (4):



- 10 formado como un subproducto, para obtener el 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo representado por la Fórmula (3):



(3)

2. El procedimiento de producción de 3-metil-2-butenato de 2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-ilo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador es un ácido de Lewis que contiene un átomo de titanio, un átomo de estaño o un átomo de aluminio.