

RAN 6003/81



1964

302225

302225

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE DERIVADOS ALDEHIDOS GAMMA, DELTA-INSATURADOS", a favor de la firma suiza F. HOFFMANN-LA ROCHE & CO. A.G., domiciliada en Basilea (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere, en general, a una nueva clase de compuestos y a un procedimiento para producirlos. Más particularmente, el invento se refiere a nuevos derivados de aldehidos gamma, delta-insaturados y a un procedimiento para la fabricación de tales derivados.

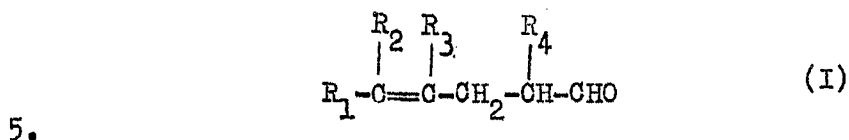
5.

Los compuestos de este invento son derivados producidos mediante la acetalización y/o hidrogenación catalítica de aldehidos gamma, delta-insaturados de la fórmula



302225

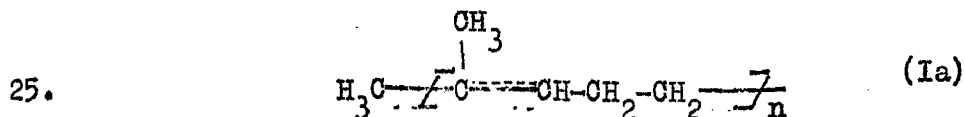
general



10. donde R_1 representa un radical hidrocarburo o un radical hidrocarburo oxigenado; R_2 representa un grupo alquílico inferior, pudiendo R_1 y R_2 , tomados juntos, representar un radical carbocíclico; R_3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico inferior; y R_4 representa un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarburo inferior.

15. Representantes de los radicales hidrocarburos que, en la fórmula I, se designan con el símbolo R_1 son los radicales hidrocarburos alifáticos saturados que tienen de 1 a 16 átomos de carbono y los radicales hidrocarburos alifáticos insaturados que tienen de 2 a 16 átomos de carbono. En una

20. modalidad preferida del invento, el símbolo R_1 representa un grupo alquílico o alquénflico con cadena recta o ramificada, como un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo o un grupo de la fórmula





302225

donde n representa un número entero por valor de 1 a 3 y la línea de trazos representa una ligadura doble optativa.

- Complementariamente, el símbolo R_1 , tal como aparece en la fórmula I, representa grupos alquílicos y alquenílicos,
5. del tipo mencionado antes, que tienen substituyentes oxigenados. Así, por ejemplo R_1 representa un radical hidrocarburo que tiene grupos hidroxilo libres, esterificados y eterificados, grupos oxo o grupos carboxílicos libres o esterificados. Los grupos hidroxilo esterificados incluyen, por ejemplo, los grupos
 10. aciloxi cuyo radical acílico se deriva de un ácido carboxílico aromático o alifático inferior, como el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido propiónico, el ácido butírico, etc., o el ácido benzoico. Los grupos hidroxilo eterificados incluyen, por ejemplo, los grupos de alcoxi inferior, como radicales
 15. metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, etc.; o grupos ariloxi, como un radical fenoxi. A título de ejemplo de grupos carboxílicos esterificados cabe mencionar los grupos carbaloxi cuyo componente alquílico se deriva de un alcohol inferior, como metanol, etanol, propanol, etc. Ejemplos complementarios
 20. de los grupos representados por el símbolo R_1 en la fórmula I son los radicales hidrocarburos aromáticos o aralifáticos, como los radicales fenilo, bencilo, fenetilo, etc., así como los derivados de esos radicales hidrocarburos que tienen substituyentes oxigenados. Estos últimos derivados incluyen los radicales
 25. aromáticos y aralifáticos que contienen grupos hidroxilo libres,



302225

eterificados o esterificados o grupos carboxílicos libres o esterificados del tipo que se ha mencionado antes.

- El símbolo R_2 que aparece en la fórmula I representa un grupo alquílico que tiene, por ejemplo, de 1 a 8 átomos de carbono, como etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, etc.
5. Un grupo preferido de los compuestos del invento contiene, sin embargo, un grupo metílico como substituyente R_2 . El símbolo R_3 que aparece en la fórmula I representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico que tiene, por ejemplo, de 1 a 3 átomos
10. de carbono, como un grupo etilo o propilo. Los compuestos preferidos de este invento contienen un grupo metílico como substituyente alquílico R_3 .

- Representantes de los radicales hidrocarburos inferiores, que en la fórmula I se designan por mediación del símbolo
15. R_4 , son los grupos de alquilo, cicloalquilo, arilo y aralquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, como los radicales metilo, etilo, propilo, ciclohexilo, alilo, pentilo, fenilo, bencilo, etc.

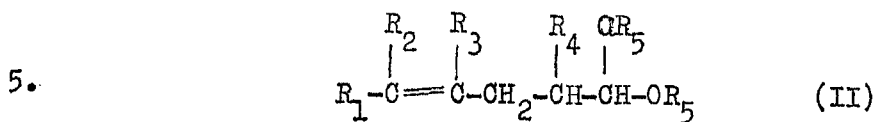
- Complementariamente, R_1 y R_2 de la fórmula I, cuando
20. se toman juntos representan una estructura cíclica, como un radical carbocíclico de 5 o 6 miembros. Por ejemplo, R_1 y R_2 tomados juntos representan un grupo tetrametilénico o pentametilénico.

- En la práctica de este invento, los aldehidos de partida de la fórmula I, en una primera etapa del procedimiento,
- 25.

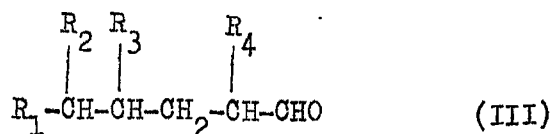


302225

o bien se acetalizan para producir un acetal gamma,delta-insaturado de la fórmula siguiente:



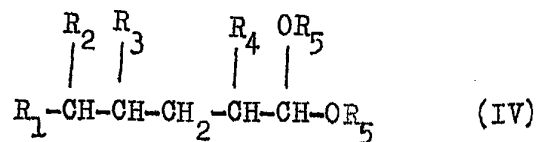
10. o bien se hidrogenan catalíticamente para dar un aldehido de la fórmula siguiente:

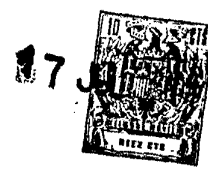


15.

En una etapa subsiguiente, optativa, del procedimiento, pueden hidrogenarse los acetales de la fórmula II o acetalizarse los aldehidos de la fórmula III, para obtener un compuesto de la fórmula

20.





312225

- En las fórmulas II, III y IV, los símbolos R_1 , R_2 y R_3 tienen el mismo significado que en la fórmula I. El símbolo R_5 que aparece en las fórmulas II y IV representa un grupo alquílico inferior, por ejemplo un grupo alquílico que
5. tiene de 1 a 6 átomos de carbono; o bien un grupo alquénílico inferior, por ejemplo un grupo alquénílico que tiene de 2 a 6 átomos de carbono; tomados juntos, los dos símbolos R_5 representan un grupo alquilénico inferior, como un grupo alquilénico C_2-C_4 .
 10. Los compuestos preferidos de la fórmula IV contienen como sustituyentes R_5 grupos de alquilo inferior, como grupos metilo, etilo, propilo, butilo, etc. El grupo alquilénico inferior que está representado por los símbolos R_5 y R_6 incluye radicales de etileno, trimetileno, tetrametileno, etc.
 15. La acetalización de los aldehídos de la fórmula I o de la fórmula III puede efectuarse de manera conocida. En general, la acetalización se realiza en presencia de iones de hidrógeno, con separación del agua que se forma. La necesaria concentración de iones de hidrógeno puede establecerse, por
 20. ejemplo, con el uso de catalizadores ácidos, como ácidos minerales anhidros; de ácido p-toluensulfónico; de cambiadores de cationes como ácidos sulfónicos de resina fenólica; de cloruro de amonio; de cloruro de zinc; de clorhidrato de piridina; de hidrosulfato sódico; de cloruro férrico; de eterato de trifluo-
 - 25.



302225

- ruro bórico; etc. El agua que se forma durante el curso de la reacción puede eliminarse de la mezcla reaccional mediante destilación azeotrópica o mediante la adición de un agente aceptor de agua, como un éster de ácido ortosilícico, un éster de ácido ortofórmico, 2,2-dimetoxi-propano o sulfito de dimetilo.
5. La acetalización se efectúa preferentemente haciendo reaccionar el aldehído de la fórmula I o III con un alcohol, en especial un alcohol primario inferior (de preferencia un alcohol o alquénol inferior con 6 átomos de carbono a lo sumo), en
10. mezcla con éster etílico de ácido ortofórmico. Para producir un dimetil-acetal o un dipropil-acetal, se ha comprobado que es aconsejable usar un exceso del alcohol reactivo, es decir, del metanol o del propanol, respectivamente, para evitar la formación del dietil-acetal. Así, por ejemplo, en la prepa-
15. ración de un dimetil-acetal, o dipropil-acetal, se prefiere usar un gran exceso de alcohol, verbigracia de unos 10 a unos 20 moles de alcohol por mol de aldehído. La acetalización del aldehído empleando un glicol, y particularmente empleando etilenglicol u otro alquilenglicol de C_2-C_4 , se efectúa con
20. gran rapidez, aún en ausencia de agente aceptor de agua.

En la etapa de hidrogenación de este procedimiento puede usarse cualquier catalizador que se utilice normalmente para la hidrogenación selectiva de la ligadura olefínica de las olefinas carboniladas. Aptos para usar como catalizador

25. son, por ejemplo, el paladio o el níquel Raney. Empleando un



302225

catalizador de esta índole, los aldehidos gamma,delta-insaturados de la fórmula I se convierten en los aldehidos de la fórmula III que están saturados en la posición gamma,delta.

Si es preciso, se detiene la reacción hidrogenadora en cuanto

5. la mezcla reaccional haya absorbido la cantidad teórica calculada de hidrógeno. Si se desea, esta cantidad usada de hidrógeno puede ser suficiente para hidrogenar también cualquier otra ligadura olefínica que se halle en el aldehido. En un método preparativo preferido, se usa acetona como disolvente para la reacción hidrogenadora y una mezcla finamente dividida de óxido de platino e hidróxido de paladio, sobre carbón, como catalizador.
- 10.

La hidrogenación de los acetales de la fórmula II se efectua facilmente. Como es bien sabido que un grupo acetálico

15. es muy resistente a la reacción de los agentes reductores, pueden usarse como catalizador de hidrogenación, además del paladio y del níquel Raney, catalizadores que sean menos selectivos en su actividad. En todos los demás aspectos, la hidrogenación de un compuesto acetálico de la fórmula II puede
20. efectuarse de la manera convencional, a presión atmosférica, o superior.

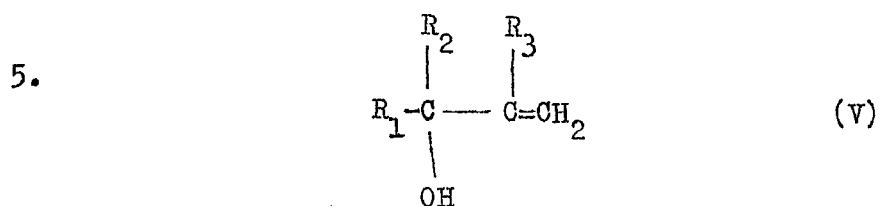
Los aldehidos de la fórmula I que se usan como material de partida en la práctica de este invento pueden prepararse mediante la reacción, catalizada con ácido, de un alcohol

- 25.



302225

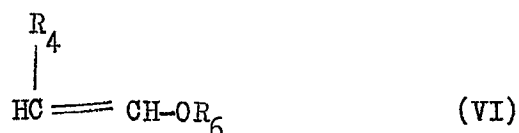
alílico terciario de la fórmula



10. donde los símbolos R_1 , R_2 y R_3 tienen el mismo significado que en la fórmula I,

con un éter enólico de aldehído de la fórmula

15



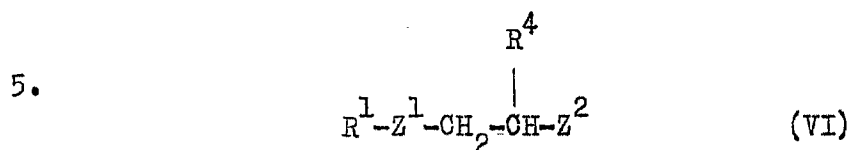
20. donde R_4 tiene el mismo significado que en la fórmula I y R_6 representa un grupo alquílico inferior.

25. Esta reacción se desarrolla con desdoblamiento de un mol del alcohol representado por la fórmula R_6OH , donde el símbolo R_6 tiene el mismo significado que en la fórmula VI.

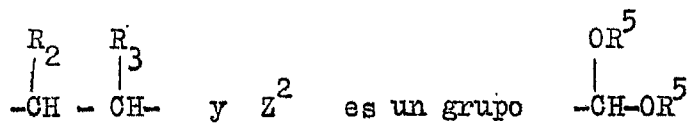


302225

Los nuevos compuestos de este invento pueden representarse por medio de la fórmula general



10. donde Z^1 es un grupo $\overset{\overset{R^2}{|}}{C} = \overset{\overset{R^3}{|}}{C}$ o un grupo



15. o (cuando Z^1 es $\overset{\overset{R^2}{|}}{CH} - \overset{\overset{R^3}{|}}{CH}$) también un grupo $-CHO$, donde R^1, R^2, R^3, R^4 y R^5 tienen el significado expuesto antes.

20. Los compuestos de la fórmula V preferidos son aquellos en los cuales R^1 es un grupo hidrocarburo de C_1-C_{16} o un grupo hidrocarburo de C_1-C_{16} oxigenado, R^2 es un grupo alquílico inferior de C_1-C_8 , que puede estar unido al grupo R^1 para formar un anillo carbocíclico de 5 o 6 miembros, R^3 es hidrógeno o un grupo alquílico inferior de C_1-C_3 , R^4 es hidrógeno

25. o un grupo hidrocarburo inferior de C_1-C_8 y los símbolos R^5



302225

son grupos alquílicos o alqueniílicos inferiores que tienen a lo sumo 6 átomos de carbono y que pueden estar unidos entre sí para formar un grupo alquilénico de C_2-C_4 .

Los nuevos compuestos de la fórmula V tienen propiedades valiosas y particularmente útiles. A causa de su fina y, a veces, inusitada fragancia, estos compuestos son útiles como odorantes en la preparación de perfumes y otros preparados olorosos. En general, estos compuestos se caracterizan por una nota de flores naturales. Los acetales de las fórmulas II y 10. IV son especialmente útiles para perfumar jabones y otros preparados cosméticos.

Para más plena comprensión de la naturaleza y los objetos de este invento, cabe referirse a los ejemplos que siguen, los cuales se dan meramente como ilustraciones del 15. invento y no implican sentido limitativo.

EJEMPLO 1.

A una mezcla de 28 g de 5-metil-4-hexen-1-al y 37 g de éster etílico de ácido ortofórmico se añadió una solución de 140 mg de ácido p-toluensulfónico en 280 cc de metanol. La reacción fue exotérmica y la temperatura de la mezcla reaccional llegó a 33°C. Al cabo de 2 horas de reposo, se trató la mezcla reaccional con 1,4 g de acetato sódico y se la concentró a 35 mm de presión en baño de 50°C. La destilación del residuo 25.



309225

en vacío dió el 1,1-dimetoxi-5-metil-4-hexeno, de punto de ebullición 89°C a 35 mm; $n_D^{20} = 1,4294$. El compuesto tiene un olor verde frutal característico.

5. EJEMPLO 2.

- Una mezcla de 112 g de 5-metil-4-hexen-1-al, 62 g de etilenglicol y 0,2 g de ácido p-toluensulfónico se destiló a 50 mm de presión en un baño a 100°C, con lo que se separó una parte importante de agua contenida en la mezcla. Luego se redujo la presión hasta 12 mm y se obtuvo así el 1,1-etilendioxi-5-metil-4-hexen-1-(1,3-dioxolan-2-il)-4-metil-3-penteno en forma de aceite incoloro, que se purificó mediante destilación repetida. Este compuesto tiene un punto de ebullición de 80°C a 12 mm; $n_D^{20} = 1,4512$; su olor se parece al del metil-1-hexanal, pero es mucho más fino.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 3.

- Se mezclaron 63 g de 2,5-dimetil-4-hexen-1-al con 640 cc de metanol, 75 g de éster etílico de ácido ortofosforico y 1,5 cc de eterato de trifluoruro bórico. Al cabo de 30 minutos se trató la mezcla con 3 cc de trietilamina, y a presión de 13 mm, se destiló primeramente, en baño de 50°C, un destilado previo. Luego, en baño a 100°C, se obtuvo el 1,1-dimetoxi-2,5-dimetil-4-hexeno, que fue purificado mediante redestilación. Este compuesto, de punto de ebullición 77°C a 13 mm y $n_D^{20} = 1,4343$, tiene un olor verde áspero, frutal.
- 20.
- 25.



302225

EJEMPLO 4.

Se mezclaron 63 g de 2,5-dimetil-4-hexen-1-al con 46 g de etanol, 75 g de éster etílico de ácido ortofórmico y 1,7 cc de eterato de trifluoruro bórico. La temperatura de la mezcla reaccional subió, exotérmicamente, hasta 60°C, Al cabo de 2 horas se neutralizó la mezcla con 3,4 cc de trietilamina y, a 14 mm, se separó primeramente, en baño de 50°C, un destilado previo. Luego, en baño de 120°C, se destiló el 1,1-dietoxi-2,5-dimetil-4-hexeno. El compuesto, de punto de ebullición 92°C a 14 mm y $n_D^{20} = 1,4321$, tiene un olor semejante al del 1,1-dimetoxi-2,5-dimetil-4-hexeno, pero es marcadamente más fino.

EJEMPLO 5.

Se mezclaron 63 g de 2,5-dimetil-4-hexen-1-al con 650 cc de alcohol n-propílico y 75 g de éster etílico de ácido ortofórmico. Se inició la reacción mediante la adición de 1,5 cc de eterato de trifluoruro bórico. Al cabo de 2 horas se evaporaron primeramente, en baño de 120°C, 300 cc de la mezcla reaccional y luego se neutralizó la porción restante con 3 cc de trietilamina. A continuación se separó, a presión de 13 mm, un destilado previo en baño de 100°C y después, empleando un baño de 140 a 150°C, se destiló el 1,1-di-n-propoxi-2,5-dimetil-4-hexeno. El compuesto así obtenido tenía un punto de ebullición de 113 a 114°C a 13 mm y



302225

$n_D^{20} = 1,4358$; su olor era más fino y más floral que el del 1,1-dietoxi-2,5-dimetil-4-hexeno.

EJEMPLO 6.

5. 63 g de 2,5-dimetil-4-hexen-1-al se mezclaron con 700 cc de n-butanol y 75 g de éster etílico de ácido ortofórmico. Luego se añadieron a la mezcla 1,5 cc de eterato de trifluoruro bórico y se la dejó en reposo por un período de 2 horas, durante cuyo tiempo la temperatura de la mezcla subió, exotermicamente, hasta 33°C. Luego se destiló, a 13 mm y en un baño de 70°C, un destilado previo de 350 cc. La parte de la mezcla reaccional que quedó fue neutralizada después con 3 cc de trietilamina. Se separó a 13 mm y en un baño de 100°C un segundo destilado previo y a continuación se destiló en alto vacío el 1,1-di-n-butoxi-2,5-dimetil-4-hexeno. Este compuesto, con punto de ebullición de 70°C a 0,015 mm y $n_D^{20} = 1,4392$, tenía un olor tenue de flores frescas.

EJEMPLO 7.

20. Se preparó primeramente una mezcla de 126 g de 2,5-dimetil-4-hexen-1-al, 62 g de etilenglicol y 0,18 g de ácido p-toluensulfónico. De esta mezcla se destiló agua a 50 mm en un baño de 100°C. Luego se aumentó la temperatura del baño hasta 130°C y se destiló el 1,1-etilendioxi-2,5-dimetil-4-hexeno que así había formado. El compuesto presentó un punto



302225

de ebullición de 120°C a 50 mm y $n_D^{20} = 1,4531$. Tenía olor verde frutal, con una fina nota secundaria como de cacao.

EJEMPLO 8.

5. Se destiló primeramente en un baño de 120°C a 13 mm y luego en alto vacío, una mezcla de 180 g de 5,9-dimetil-4,8-decadien-1-al, 62 g de etilenglicol y 0,25 g de ácido p-toluensulfónico. Se obtuvo así 1,1-etilendioxi-5,9-dimetil-4,8-decadieno, con punto de ebullición de 91°C a 0,02 mm y $n_D^{20} = 1,4738$. Este compuesto tiene un olor tierno agradable, reminiscente del que presenta el 5,9-dimetil-4,8-decadien-1-al, pero mucho más fino y suave.

EJEMPLO 9.

15. Se trataron con 0,8 cc de éterato de trifluoruro bórico 38 g de 4-ciclohexiliden-1-butanal en 23 g de etanol y 38 g de éster etílico de ácido ortofórmico. La deseada reacción de acetalización se desarrolló exotérmicamente hasta una temperatura de 57°C. El 1,1-dietoxi-4-ciclohexiliden-butano que así se formó fue obtenido por destilación en alto vacío. El compuesto, con punto de ebullición de 87°C a 0,08 mm y $n_D^{20} = 1,4602$, tenía un olor original de flores frescas.



302225

EJEMPLO 10.

5. 56 g de 2-pentil-5-isobutil-4-hexen-1-al en 23 g de etanol y 38 g de éster etílico de ácido ortofórmico se trataron con 1 cc de eterato de trifluoruro bórico, y se sometieron a elaboración final al cabo de 2 horas. Se obtuvo así 1,1-dietoxi-2-pentil-5-isobutil-4-hexeno, con punto de ebullición de 98°C a 0,08mm y $n_D^{20} = 1,4452$, que tiene un olor debilmente graso.

EJEMPLO 11.

10. Se mantuvo a 13 mm en un baño de 120°C una mezcla de 46 g de 5-metil-7-acetoxi-4-hepten-1-al, 15,5 g de etilenglicol y 60 mg de ácido p-toluensulfónico. Luego se recuperó mediante destilación en alto vacío el 1,1-etilendioxi-5-metil-15. -7-acetoxi-4-hepteno que se había formado así. Este compuesto, con punto de ebullición de 92°C a 0,05 mm y $n_D^{20} = 1,4628$, tiene un ténue olor fresco.

EJEMPLO 12.

20. 42,5 g de 5,9-dimetil-9-metoxi-4-decen-1-al en 20 g de etanol y 30 g de éster etílico de ácido ortofórmico se trataron con 1 cc de eterato de trifluoruro bórico y se sometieron a elaboración final después de un período de unas 2 horas. Se obtuvo así 1,1-dietoxi-5,-dimetil-9-metoxi-4-deceno, con punto de ebullición de 105°C a 0,07 mm y $n_D^{20} = 1,4476$, que tiene un 25. olor humoso, débilmente graso y floral.



302225

EJEMPLO 13.

Se mezclaron 28 g de 5-metil-4-hexen-1-al con 140 cc de acetona. Luego se trató la mezcla con 2,8 g de carbón paladiado al 5% (mezcla finamente dividida de óxido de paladio e hidróxido de paladio, aplicada sobre carbón). Seguidamente se agitó la mezcla por un período de 15 horas en atmósfera de hidrógeno. Durante la reacción se absorbieron alrededor de 5,5 litros de hidrógeno. Luego se filtró la mezcla reaccional bajo atmósfera de nitrógeno gaseoso para eliminar de ella el catalizador y se destiló la acetona en un baño de 50°C a 100 mm. El 5-metil-1-hexanal bruto así obtenido fue purificado mediante destilación. Este compuesto, con punto de ebullición de 84°C a 100 mm y $n_D^{20} = 1,4104$, tiene un intenso olor como de fruta.

15.

EJEMPLO 14.

Se disolvieron 31,5 g de 2,5-dimetil-4-hexen-1-al en 150 cc de acetona, se trataron con 3,1 g de catalizador de carbón paladiado, idéntico al descrito en el ejemplo 13, y se sacudió la mezcla en atmósfera de hidrógeno. En el curso de una hora se absorbieron aproximadamente 2,5 litros de hidrógeno. Luego se añadieron a la mezcla 3,1 g más de catalizador de carbón paladiado, bajo atmósfera de nitrógeno gaseoso, y se prosiguió la hidrogenación por un período de 8 horas. Durante

25.



302225

este tiempo se absorbieron 3 litros más de hidrógeno. Se obtuvo así 2,5-dimetil-1-hexanal, con punto de ebullición de 47°C a 13 mm y $n_D^{20} = 1,4142$, que tiene un olor fino y frutal.

5. EJEMPLO 15.

Por el procedimiento descrito en el ejemplo 14, se hidrogenaron 45 g de 5,9-dimetil-4,8-decadien-1-al en 220 cc de acetona. Se absorbieron alrededor de 11 litros de hidrógeno. Después de la elaboración final ordinaria y de destilación en alto vacío, se obtuvo 5,9-dimetil-1-decanal puro, Este compuesto, con punto de ebullición de 55°C a 0,05 mm y $n_D^{20} = 1,4348$, tiene un olor muy persistente típicamente aldehídico, con una nota nueva e interesante.

15. EJEMPLO 16.

Por el método que se ha descrito en el ejemplo 14, se hidrogenaron dos veces, empleando 3,8 g de catalizador de carbón paladiado, 38 g de 4-ciclohexiliden-1-butanal en 200 cc de acetona. Se absorbiéron alrededor de 5,5 litros de hidrógeno. Después de la elaboración final ordinaria y de destilación en alto vacío, se obtuvo el deseado 5-ciclohexil-1-butanal en forma de un aceite incoloro. Este compuesto, con punto de ebullición de 55°C a 0,15 mm y $n_D^{20} = 1,4595$, tiene un olor complejo, verde frutal y debilmente aldehídico.



302225

EJEMPLO 17.

- De la manera que se ha descrito en el ejemplo 13, se hidrogenaron, en presencia de 2,5 g de catalizador de carbón paladiado al 5%, 25 g de 5,9-dimetil-9-hidroxi-4-decen-1-al en 150 cc de acetona. Se absorbieron alrededor de 3 litros de hidrógeno. Se obtuvo así, después de la elaboración final ordinaria y de destilación en alto vacío, el 5,9-dimetil-9-hidroxi-1-decanal, en forma de un aceite incoloro. Este compuesto tiene un punto de ebullición de 99°C a 0,04 mm y $n_D^{20} = 1,4573$ y un olor débil, pero agradable, de flores frescas.

EJEMPLO 18.

- De la manera que se ha descrito en el ejemplo 13 se hidrogenaron, en presencia de 2,6 g de catalizador de carbón paladiado al 5%, 26,5 g de 5,9-dimetil-9-metoxi-4-decen-1-al en 150 cc de acetona. Se absorbieron alrededor de 3 litros de hidrógeno. Después de la elaboración final acostumbrada, se obtuvo 5,9-dimetil-9-metoxi-1-decanal, con punto de ebullición de 78°C a 0,03 mm y $n_D^{20} = 1,4442$. El compuesto tiene un olor fino y floral.

EJEMPLO 19.

- a) Procediendo según el método del ejemplo 1, 32 g de 2,5-dimetil-1-hexanal, producido tal como se ha expuesto en el



302225

ejemplo 14, se elaboraron con 37 g de éster etílico de ácido ortofórmico, 280 cc de metanol y 140 mg de ácido p-toluensulfónico. Se obtuvo así 1,1-dimetoxi-2,5-dimetil-hexano, con punto de ebullición de 72°C a 13 mm y $n_D^{20} = 1,4154$, que tiene un

5. olor verde floral, ligeramente frutoso.

b) Se obtuvo el mismo compuesto mediante la hidrogenación de 1,1-dimetoxi-2,5-dimetil-4-hexeno por el procedimiento descrito en el ejemplo 13. El 1,1-dimetoxi-2,5-dimetil-4-hexeno de partida se produjo tal como se ha expuesto en el

10. ejemplo 3.



302225

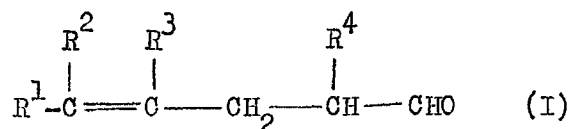
N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente suiza N° 8954/63 del 18 de julio de 1963.

5.

1. Un procedimiento para la fabricación de derivados de aldehidos gamma,delta-insaturados, caracterizado porque consiste en someter un aldehido gamma,delta-insaturado de la fórmula general

10.



15.

donde R^1 es un grupo hidrocarburo o un grupo hidrocarburo oxigenado; R^2 es un grupo alquílico inferior, que puede estar unido al grupo R^1 para formar un anillo carbocíclico; R^3 es hidrógeno o un grupo alquílico inferior; y R^4 es hidrógeno o un grupo hidrocarburo inferior,

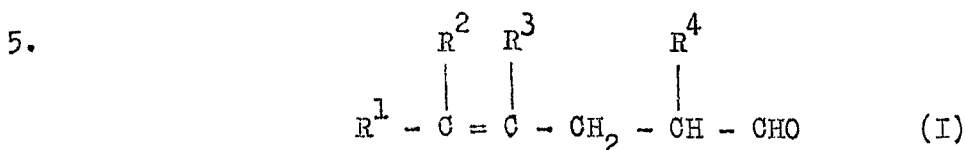
20.

a acetalización y/o hidrogenación catalítica.



302225

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por usarse como material de partida un aldehído gamma,delta-insaturado de la fórmula general



10. donde R¹ representa un grupo hidrocarburo de C₁-C₁₆ o un grupo hidrocarburo de C₁-C₁₆ oxigenado, R² representa un grupo alquílico inferior de C₁-C₈, que puede estar unido al grupo R¹ para formar un anillo carbocíclico de 5 o 6 miembros,
15. R³ representa hidrógeno o un grupo alquílico inferior de C₁-C₃ y R⁴ es hidrógeno o un grupo hidrocarburo inferior de C₁-C₈.

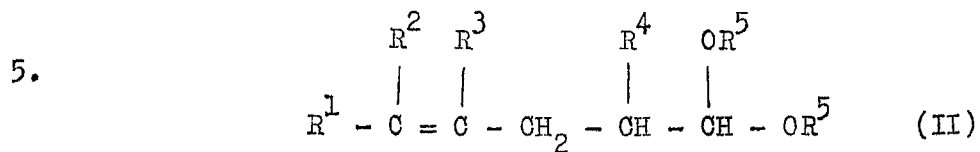
3. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las
20. reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por usarse, para la reacción de acetalización, un alcohol o alquenol inferior con 6 átomos de carbono a lo sumo o un alquilenglicol de C₂-C₄.

4. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de
25. las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por acetalizarse el



302225

aldehido de partida para obtener un compuesto de la fórmula general

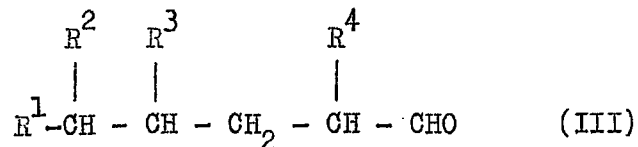


10. donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 tienen el significado expuesto en la reivindicación 2 y los símbolos R^5 son grupos de alquilo o alqueniilo inferior con 6 átomos de carbono a lo sumo, que pueden estar unidos entre si para formar un grupo alquilénico de C_2-C_4 .

15.

5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por hidrogenarse catalíticamente el aldehido de partida, para obtener un compuesto de la fórmula general

20.



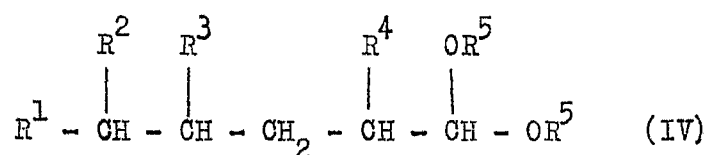
25. donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 tienen el significado que se ha expuesto en la reivindicación 2.

17 JUL



302225

5. 6. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado por el hecho de que el aldehído de partida, por el orden que se desee, se acetaliza y se hidrogena catalíticamente, para obtener un compuesto de la fórmula general



10. donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 tienen el significado expuesto en las reivindicaciones 2 y 4, respectivamente.
15. 7. Un procedimiento para la fabricación de derivados de aldehídos gamma, delta-insaturados.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 24 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras, acompañadas de la documentación reglamentaria.

Madrid, a 17 de julio de 1964.

p. a.

JAIME ISERN

P. P.