



30 5225

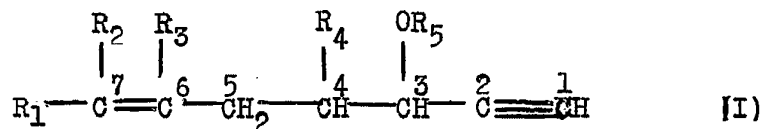
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ALCOHOLES SECUNDARIOS Y ESTERES", a favor de la firma suiza F. HOFFMANN-LA ROCHE Y CIE. S.A., residente en BAILES (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a los compuesto de la fórmula general:



5. en la que R_1 representa un radical hidrocarburo que lleva eventualmente una agrupación que contiene oxígeno, R_2 representa una agrupación alquímica inferior, R_3 representa un átomo de



30 5235

hidrógeno o una agrupación alquímica inferior,
 R_4 representa un átomo de hidrógeno o un radical
hidrocarburo inferior y R_5 representa un átomo de
hidrógeno o el radical acilo de un ácido carboxí-
lico alifático inferior o aromático, pudiendo

5. R_1 y R_2 juntos formar además un ciclo,
a sus derivados 1,2-dihidrogenados o 1,2-tetrahidrogenados,
a sus derivados hexahidrogenados y asimismo a un procedimien-
to para la preparación de tales compuestos.

Como ejemplos de agrupaciones R_1 , cabe citar los radica-
les hidrocarburos saturados o insaturados que contienen

10. 1 a 10 átomos de carbono, en particular las agrupaciones
alquímicas inferiores o alquénicas inferiores de cadena
lineal o ramificada, como metilo, etilo, propilo, isopropilo,
butilo, isobutilo, 4-metil-pentilo o 4-metil-penten-(3)-ilo,

15. lo mismo que las agrupaciones alquímicas y alquénicas del
tipo mencionado antes con substituyentes que contengan oxí-
geno, como las agrupaciones hidroxílicas libres, esterifica-
das o eterificadas, las agrupaciones oxo o las agrupaciones
carboxílicas libres o esterificadas. A título de ejemplos

20. de agrupaciones hidroxílicas esterificadas, cabe citar las
agrupaciones aciloxi cuyo radical acilo se deriva de un
ácido carboxílico alifático inferior o aromático, como el
ácido fórmico, el ácido acético, el ácido propiónico, el
ácido butírico o el ácido benzoico. A título de ejemplos

25. de agrupaciones hidroxílicas eterificadas, cabe citar par-
ticularmente las agrupaciones de alcoxi inferior, como
metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, etc., o las agrupacio-



nes ariloxi, como fenoxi, etc. Otras agrupaciones R_1 son, por ejemplo, los radicales hidrocarburos aromáticos o aralifáticos, en particular fenilo, bencilo o fenetilo, lo mismo que los derivados de tales agrupaciones con substituyentes que contengan oxígeno del tipo que se ha indicado antes.

5.

A título de ejemplos de agrupaciones R_2 , cabe citar las agrupaciones alquílicas inferiores que contiene 1 a 6 átomos de carbono, como etilo, propilo, etc., particularmente metilo. R_3 representa con preferencia un átomo de hidrógeno o una agrupación metilo.

10.

A título de ejemplos de radicales hidrocarburos inferiores R_4 , cabe citar las agrupaciones alquílicas, alquenílicas, cicloalquílicas, arílicas o aralquílicas que contienen 1 a 8 átomos de carbono, como metilo, etilo, propilo, alilo, ciclohexilo, pentilo, fenilo o bencilo.

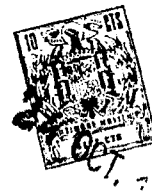
15.

Como se ha indicado antes, los radicales R_1 y R_2 pueden formar juntos un ciclo. A título de ejemplos de tales ciclos, cabe citar particularmente los ciclos carbocíclicos de 5 o 6 miembros. Así, R_1 y R_2 juntos pueden representar, por ejemplo, una agrupación tetrametilénica o pentametilénica.

20.

Los radicales acílicos de ácidos carboxílicos alifáticos inferiores o aromáticos representados por el símbolo R_5 se derivan preferentemente de ácidos monocarboxílicos que contienen 1 a 8 átomos de carbono, por ejemplo de ácido alcanmonocarboxílicos de cadena lineal o ramificada, como el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido propiónico,

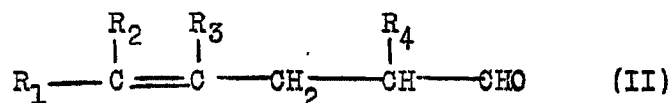
25.



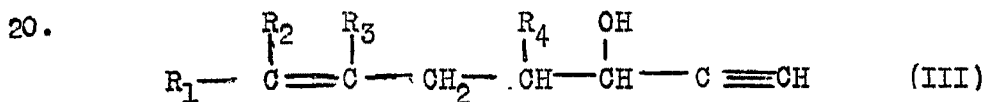
- el ácido butírico, el ácido isobutírico, etc.; de ácidos carboxílicos aromáticos, en particular de ácidos bencenocarboxílicos que llevan eventualmente substituyentes amínicos o hidroxílicos, como el ácido benzoico, el ácido antranílico o el ácido salicílico; o de ácidos monocarboxílicos aralifáticos, como el ácido fenilacético.
- 5.

De preferencia, el número de los átomos de carbono presentes en los compuestos de la fórmula general I no sobrepasa de 18 en total.

10. El procedimiento para la preparación de los compuestos de la fórmula general I anterior se caracteriza por someterse a etinilación un aldehído de la fórmula general



15. en la que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 tienen el mismo significado que antes, y, si a mano viene, por transformarse por hidrogenación el alcohol obtenido, representado por la fórmula general



- en la que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 tienen el mismo significado que antes,
25. en el derivado 1,2-dihidrogenado o 1,2-tetrahidrogenado, o en el derivado hexahidrogenado, y/o esterificarlo con



un compuesto que dé el radical acílico R_5 .

5. La transformación mediante etinilación, de los aldehídos de partida insaturados en las posiciones gamma, delta en acetilencarbinoles secundarios de la fórmula general III puede realizarse por los métodos conocidos de adición de acetileno a los aldehídos. La reacción del compuesto aldehídico con el compuesto acetilénico se efectúa ventajosamente en amoníaco líquido, si conviene bajo presión, con adición de sodio o litio. La etinilación puede efectuarse también mediante reacción del aldehído con un compuesto Grignard de acetileno.
- 10.

15. Los acetilencarbinoles de la fórmula general III obtenidos pueden transformarse luego, mediante hidrogenación, en derivados 1,2-dihidrogenados o 1,2-tetrahidrogenados, o en derivados hexahidrogenados, y/o pueden esterificarse con un compuesto que dé el radical acílico R_5 . En el caso de una hidrogenación y una esterificación, estas dos operaciones pueden efectuarse sucesivamente, por el orden que se quiera.

20. Transformando, mediante hidrogenación parcial. la ligadura triple acetilénica en una ligadura doble etilénica, pueden convertirse los acetilencarbinoles de la fórmula general III en los vinilcarbinoles correspondientes. Esta transformación, mediante hidrogenación parcial, en derivados 1,2-dihidrogenados puede efectuarse con hidrógeno activado catalíticamente, en presencia de catalizadores de hidrogenación conocidos de acción selectiva, por ejemplo del catalizador de carbonato de calcio paladiado al 5%, parcialmente
- 25.



305005

- desactivado con plomo (Lindlar, Helvetica Chimica Acta 35, 446, 1952), con adición de quinoleina. Para evitar la sobrehidrogenación, se utiliza con ventaja una cantidad equimolecular de hidrógeno. También pueden emplearse otros catalizadores, como carbón paladiado que contenga 4% de metal y esté desactivado por absorción de quinoleina. Además, puede utilizarse paladio coloidal o hierro níquel para esta hidrogenación parcial.
- 5.

- Mediante la hidrogenación completa de la ligadura triple acetilénica se obtienen, a partir de los acetilencarbinoles de la fórmula general III, los etilcarbinoles correspondientes. Para preparar estos derivados 1,2-tetrahidrogenados valiéndose de hidrógeno activado, cabe utilizar, por ejemplo, paladio en ácido acético glacial, níquel Raney o el catalizador de Lindlar citado antes, sin adición de quinoleina. Con esta operación no se hidrogena la ligadura doble en posición 6,7. Como disolvente puede utilizarse, por ejemplo, el éter de petróleo o el metanol. Los derivados 1,2-tetrahidrogenados se obtienen también de manera correspondiente a partir de derivados 1,2-dihidrogenados (o sea de vinilcarbinoles).
- 10.
- 15.
- 20.

- Cuando se transforma, mediante hidrogenación completa, la agrupación etinilica en agrupación etílica y se hidrogena también la ligadura doble en posición 6,7, se obtienen derivados hexahidrogenados. Para conseguir estos productos de hidrogenación, pueden emplearse, por ejemplo, catalizadores de metales preciosos en alcohol de 95° o níquel Raney. Para la hidrogenación en autoclave, se
- 25.



30 5285

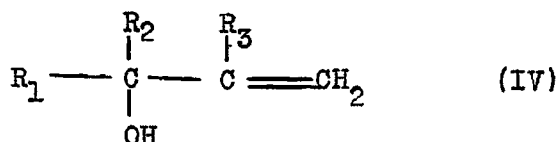
- utilizarán, por ejemplo, catalizadores de níquel. En general es ventajoso saturar primeramente por completo la ligadura triple e hidrogenar luego la ligadura doble en las posiciones 6,7. La utilización, como disolvente, de
5. óxido de paladio/hidróxido de paladio distribuido muy finamente sobre carbón, lo mismo que de éter de petróleo, ha demostrado ser particularmente ventajosa para la hidrogenación catalítica de la ligadura doble en las posiciones 6,7.
- De la manera que aquí se ha descrito pueden convertirse también los ésteres de los acetilencarbinóles de la fórmula general III en sus derivados 1,2-dihidrogenados o 1,2-tetrahidrogenados o respectivamente en sus derivados hexahidrogenados. Para obtener ésteres hidrogenados, puede ser ventajoso en ciertos casos esterificar primeramente
10. el acetilencarbinol obtenido después de la operación etiniladora e hidrogenar luego el éster obtenido. Este modo de proceder es ventajoso, por ejemplo, en los casos en que las condiciones de hidrogenación son pasibles de causar una escisión parcial del grupo 3-hidroxílico. Por este
15. motivo, puede estar también indicado en ciertos casos que los carbinóles hidrogenados se preparen esterificando primeramente el acetilencarbinol de la fórmula general III, hidrogenando luego catalíticamente el éster obtenido y reconvirtiendo por último, mediante saponificación, el éster
20. hidrogenado en el carbinol libre.
- 25.

La esterificación de los acetilencarbinóles de la fórmula general III, o respectivamente de sus derivados 1,2-dihidrogenados, 1,2-tetrahidrogenados o hexahidrogena-

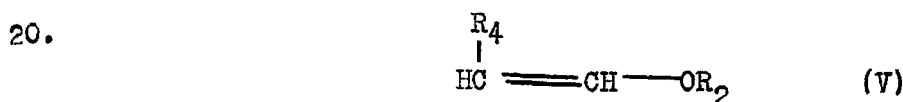


- dos, puede efectuarse de la manera ordinaria, por reacción del carbinol con un compuesto que dé el radical acílico R₅, por ejemplo mediante reacción con el anhídrido de ácido correspondiente (como el anhídrido acético, el anhídrido propiónico, etc.), en presencia de un catalizador de esterificación ácido (por ejemplo ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido p-toluensulfónico); o bien mediante reacción con el haluro (en particular el cloruro) de ácido correspondiente, por ejemplo el cloruro de benzoilo, en presencia de una base terciaria (por ejemplo piridina, picolina, etc.). Para la preparación de los acetatos, puede utilizarse también como agente de esterificación el ceteno.

- Los aldehidos de partida de la fórmula general II pueden obtenerse mediante la reacción, catalizada con ácido, de un alcohol alílico terciario de la fórmula general



con un éter enólico aldehídico de la fórmula general



(en estas fórmula general IV y V, los símbolos R₁ - R₄ tienen el mismo significado que antes)

- en la que se elimina R₂OH.



30 5004

- Los productos de este invento presentan propiedades odoríferas particulares y pueden por este hecho utilizarse en perfumería. Contrariamente a lo que cabría esperar, los productos de este invento difieren fundamentalmente por su perfume de los compuestos de la serie de los linaloles de estructura comparable, mientras el 3-hidroxi-3,7-dimetil-1,6-octadieno (linalol) tiene un olor frutal y fresco de muguet y de rosa, el 3-hidroxi-7-metil-1,6-octadieno de este invento, que no presenta agrupación metílica en la
5. posición 3, tiene un olor agradable y áspero de fruta. El
10. 3-hidroxi-4,7-dimetil-1,6-octadieno de este invento, cuya única diferencia con el linalol consiste en que contiene en una agrupación metílica en posición 4 y no en posición 3, tiene asimismo un perfume diferente por completo del perfume
15. del linalol. Su aroma fino, fresco y herbáceo, recuerda el de la gardenia. La comparación de los acetatos de los tres carbinoles que aquí se han mencionado manifiestan diferencias de calidad semejantes. El perfume del 3-acetoxi-
20. -7-metil-1,6-octadieno difiere del perfume del acetato de linalilo (fresco y frutal de bergamota, ligeramente floral, evocador de la lavanda) por una nota fresca de carácter especi-
25. ciado, que recuerda el comino, y el 3-acetoxi-4,7-dimetil-1,6-octadieno, que es un isómero del acetato de linalilo, difiere de este último por una nota muy fina y verde de gardenia.

Además, los isómeros provistos de una agrupación metílica en posición 4 que se obtienen de acuerdo con este



30 5205

invento se distinguen en general de los compuestos comparables de la serie de los linaloles por su mejor fijeza.

E J E M P L O 1

- a)
5. Refrigerando por medio de nieve carbónica, se agitan durante 30 minutos 46 g de sodio en 1 litro de amoníaco líquido. Luego se introduce en la solución azul una corriente fuerte de acetileno durante unos 30 minutos, hasta que el color azul-oscuro de la solución vira bruscamente al gris. Se introduce acetileno durante 1 hora todavía y luego se añade en el espacio de 30 minutos una solución de 224 g de 5-metil-4-hexen-1-ol en 1 litro de éter absoluto. Durante 2 horas todavía se hace pasar acetileno por la mezcla y luego, en el curso de 30 minutos, se añaden
10. 120 g de cloruro de amoníaco. A continuación se evapora el amoníaco en baño maría hasta que la temperatura de la mezcla alcanza los 30°. Se separa entonces por filtración el cloruro sódico precipitado, se lava a fondo con éter y se evapora el éter. Se destila a 20 mm el aceite residual y se obtiene así 3-hidroxi-7-metil-6-octen-1-ina en forma
15. de aceite incoloro. Rendimiento, 184 g; punto de ebullición, 100°/20 mm; $n_D^{20} = 1,4679$; olor: agradable, fresca y frutal.
20. b) Se mezclan 55 g de anhídrido acético con 120 mg de ácido p-toluensulfónico y 69 g de 3-hidroxi-7-metil-6-octen-1-ina. Por calentamiento espontáneo, la temperatura
25. sube poco a poco hasta 64°. Se deja reposar la mezcla



30 005

- durante 4 horas en total y se añaden luego 250 cc de éter de petróleo. A continuación se lava la mezcla con agua (2 x 500 cc), y con solución de bicarbonato sódico al 10% (1 x 500 cc). Después de evaporado el éter de petróleo,
5. se destila el residuo a 20 mm y se obtiene 3-acetoxi-7-metil-6-octen-1-ina en forma de aceite incoloro. Rendimiento: 85 g; punto de ebullición: 106°/20 mm; $n_D^{20} = 1,4538$; perfume: fresco y herbáceo, con una nota de comino y una nota débil de terpeno.
10. c) Se hidrogenan en condiciones normales 69 g de 3-hidroxi-7-metil-6-octen-1-ina en 300 cc de éter de petróleo, en presencia de 7 cc de quinoleina y 7 g de catalizador de Lindlar, hasta que se han absorbido 11,2 litros de hidrógeno (al cabo de unos 30 minutos). Se elimina entonces
15. el catalizador mediante filtración y se lava la solución de éter de petróleo con 250 cc de ácido sulfúrico al 10% para eliminar la quinoleina. Se somete a destilación a 16 mm el residuo obtenido después de evaporar el éter de petróleo, y se obtienen así 57 g de 3-hidroxi-7-metil-1,6-octadieno;
20. punto de ebullición: 90°/16 mm; $n_D^{20} = 1,4630$; perfume: agradable, frutal acerbo.
- d) 56 g de anhídrido acético, a los que se ha añadido una gota de ácido sulfúrico concentrado, se mezclan con 70 g de 3-hidroxi-7-metil-1,6-octadieno. Se calienta la
25. mezcla a 80° y se mantiene esta temperatura durante 1 hora. Luego se enfría la mezcla y se la elabora como se ha indicado antes en b). Se obtienen así 75 g de 3-acetoxi-7-metil-1,6-octadieno. Punto de ebullición: 97°/18 mm; $n_D^{20} =$



3 35

1,4467; perfume: especiado fresco, que recuerda el comino.

E J E M P L O 2

5. a) De manera análoga a como se ha indicado en a) del Ejemplo 1, se someten a etinilación 252 g de 2,5-dimetil-4-hexen-1-al en un litro de amoníaco líquido, en presencia de 46 g de sodio. Se obtiene la 3-hidroxi-4,7-dimetil-6-octen-1-ina en forma de un líquido incoloro. Rendimiento: 261 g; punto de ebullición: 42°/0,01 mm; $n_D^{20} = 1,4693$. Perfume fresco y herbáceo.
10. b) Una solución de 120 mg de ácido p-tiluensulfónico en 55 g de anhídrido acético se mezcla con 76 g de 3-hidroxi-4,7-dimetil-6-octen-1-ina y se calienta a 80° durante 1 hora. Después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente, se elabora según las indicaciones dadas en b) del Ejemplo y se obtienen 82 g de 3-acetoxi-4,7-dimetil-6-octen-1-ina pura, en forma de un líquido incoloro. Punto de ebullición: 60°/0,15 mm; $n_D^{20} = 1,4546$. Perfume fino, herbáceo acerbo, olor de gardenia.
20. c) En condiciones normales, se hidrogenan con 11,2 litros de hidrógeno 76 g de 3-hidroxi-4,7-dimetil-6-octen-1-ina en 350 cc de éter de petróleo, en presencia de 7,6 cc de quinoleina y 7,6 g de catalizador de Lindlar. Después de la elaboración según las indicaciones de c) en el Ejemplo 1, se obtienen 66 g de 3-hidroxi-4,7-dimetil-1,6-octadieno puro, en forma de aceite incoloro. Punto de ebullición: 93°/16 mm; $n_D^{20} = 1,4652$. Olor: fino, fresco



30 5285

- y herbáceo, que recuerda la gardenia.
- d) Se calienta a 80° durante 15 minutos una mezcla de 44,5 g de anhídrido acético y 61 g de 3-hidroxi-4,7-dimetil-1,6-octadieno, que contiene 2 gotas de ácido sulfúrico concentrado, y luego se la elabora según se ha
5. indicado en b) del Ejemplo. Se obtienen 60 g de 3-acetoxi-4,7-dimetil-1,6-octadien puro, en forma de líquido incoloro. Punto de ebullición: 103°/17 mm; $n_D^{20} = 1,4498$
Olor muy fino y verde, que recuerda la gardenia.
10. De manera semejante pueden obtenerse los ésteres de 3-hidroxi-4,7-dimetil-1,6-octadieno que a continuación se indican:
- el 3-propioniloxi-4,7-dimetil-1,6-octadieno; rendimiento, 93% del teórico; punto de ebullición: 69°/0,08 mm; $n_D^{20} = 1,4458$. Perfume de gardenia, muy fino y blando, con una nota secundaria que recuerda las setas;
 - el 3-isobutiriloxi-4,7-dimetil-1,6-octadieno; rendimiento: 90% del teórico; punto de ebullición: 79°/0,1 mm; $n_D^{20} = 1,4478$. Olor fresco, que recuerda la valeriana y
20. las setas, ligeramente frutoso. Es particularmente agradable en el deajo;
- el 3-benzoiloxi-4,7-dimetil-1,6-octadieno; rendimiento: 93%; punto de ebullición: 127°/0,05 mm; $n_D^{20} = 1,5112$. Débil olor acerbo balsámico.
25. e) Se hidrogenan 76 g de 3-hidroxi-4,7-dimetil-6-octen-1-ina en 350 de éter de petróleo, en presencia de 7,6 g de catalizador de Lindlar, hasta que se han absorbido



- 22,4 litros de hidrógeno. (Se logra el mismo resultado mediante hidrogenación del acetilencarbinol en acetona con carbón paladiado al 5%). Después de la elaboración según las indicaciones de c) en el Ejemplo I, se obtienen 65 g
5. de 3-hidroxi-4,7-dimetil-6-octeno, en forma de líquido incolor. Punto de ebullición: 95°/16 mm; $n_D^{20} = 1,4539$. Olor fresco, fino, que recuerda los limones.
- f) Se calienta a 80° durante 30 minutos 55 g de anhídrido acético, 150 mg de ácido p-toluensulfónico y
10. 78 g de 3-hidroxi-4,7-dimetil-6-octeno. Después de elaborar según las indicaciones de b) en el Ejemplo I, se obtienen 70 g de 3-acetoxi-4,7-dimetil-6-octeno puro, en forma de líquido incoloro. Punto de ebullición: 103°/16 mm; $n_D^{20} = 1,4402$. Perfume agradable y fresco, verde herbáceo, que recuerda ligeramente la gardenia.
15. De manera semejante pueden obtenerse los ésteres de 3-hidroxi-4,7-dimetil-6-octeno que siguen:
- el 3-propioniloxi-4,7-dimetil-6-octeno; rendimiento: alrededor del 84% del teórico; punto de ebullición: 67°/0,03 mm; $n_D^{20} = 1,4428$. Perfume débil, frutoso floral;
 - el 3-isobutiriloxi-4,7-dimetil-6-octeno; rendimiento: alrededor del 90% del teórico; punto de ebullición: 74°/0,02 mm; $n_D^{20} = 1,4412$. Olor fresco con una nota frutosa.
- 20.



30

EJEMPLO 3

5. a) Siguiendo las indicaciones dadas en el Ejemplo 1, apartado a), se tratan 280 g de 2-etil-5-metil-4-hexen-1-ol de amoníaco líquido. Después de la elaboración, se obtienen 274 g de 3-hidroxi-4-etil-7-metil-6-octen-1-ina pura, en forma de un líquido incoloro. Punto de ebullición: 54°/0,01 mm; $n_D^{20} = 1,4713$. Perfume fresco, de caracter especiado, que recuerda el clavel.
10. b) Se calienta a 80° durante 1 hora una mezcla de 55 g de anhídrido acético, 250 mg de ácido p-toluensulfónico y 83 g de 3-hidroxi-4-etil-7-metil-6-octen-1-ina. Después de elaborar según las indicaciones que se han dado en b) del Ejemplo 1, se obtienen 91 g de 3-acetoxi-4-etil-7-metil-6-octen-1-ina. Punto de ebullición: 78°/0,2 mm; $n_D^{20} = 1,4576$. Perfume herbáceo, que recuerda el terpeno.
15. c) 83,1 g de 3-hidroxi-4-etil-7-metil-6-octen-1-ina en 350 cc de éter de petróleo se hidrogenan con 11,2 litros de hidrógeno en presencia de 8,3 g de catalizador del Lindlar. Después de elaborar según las indicaciones de c) del Ejemplo 1, se obtienen 72 g de 3-hidroxi-4-etil-7-metil-1,6-octadieno puro, en forma de un líquido incoloro. Punto de ebullición: 104°/16 mm; $n_D^{20} = 1,4684$. Perfume fresco, de caracter especiado, que recuerda el clavel.
20. d) Se calientan a 80°, durante 30 minutos, 46 g de anhídrido acético, 0,5 g de ácido fosfórico y 70 g de 3-hidroxi-4-etil-7-metil-1,6-octadieno. Después de la elaboración según las indicaciones que se han dado en b) del Ejemplo 1,
- 25.



30 5000

- se obtienen 75 g de 3-acetoxi-4-etil-7-metil-1,6-octadieno en forma de aceite incoloro. Punto de ebullición: 76°/0,15 mm; $n_D^{20} = 1,4531$. Perfume fresco, que recuerda el terpeno y de caracter ligeramente espaciado. Dejo agradable, que recuerda la gardenia.
5. e) Se hidrogenan durante unas 3 horas 83 g de 3-hidroxi-4-etil-7-metil-6-octen-1-ina en 350 cc de éter de petróleo, en presencia de 8,3 g de catalizador de Lindlar, hasta que se han absorbido alrededor de 23 litros de hidrógeno en total.
10. Después de la elaboración según las indicaciones dadas en c) del Ejemplo 1, se obtienen 76 g de 3-hidroxi-4-etil-7-metil-6-octeno en forma de aceite incoloro. Punto de ebullición: 70°/0,01 mm; $n_D^{20} = 1,4580$. Perfume fresco, finamente herbáceo y ligeramente floral.
15. f) Se calienta a 80°, durante 90 minutos, una mezcla de 48 g de anhídrido acético, 130 mg de ácido p-toluensulfónico y 75 g de 3-hidroxi-4-etil-7-metil-6-octeno. Después de la elaboración según las indicaciones dadas en b) del Ejemplo 1, se obtienen 77 g de 3-acetoxi-4-etil-7-metil-6-octeno puro. Punto de ebullición: 75°/0,1 mm; $n_D^{20} = 1,4438$. Perfume muy fresco y acerbo, herbáceo y ligeramente floral.
20. g) Se someten a hidrogenación 100 g de 3-hidroxi-4-etil-7-metil-6-octeno en 450 cc de éter de petróleo, en presencia de 10 g de carbón paladiado al 5% (óxido de paladio/hidróxido de paladio muy finamente distribuido sobre carbón), hasta que se han absorbido alrededor de 14 litros de hidrógeno (al cabo de unos 90 minutos). Después de eli-
- 25.



30 5285

- minar el catalizador por filtración bajo nitrógeno, se concentra el filtrado por evaporación y se purifica el residuo por destilación. Se obtienen así 75 g de 3-hidroxi-4-etil-7-metil-octano. Punto de ebullición: 62°/0,2 mm; $n_D^{20} = 1,4404$. Perfume fresco, floral y frutoso, que recuerda las grosellas con una nota secundaria herbácea.
5. h) Se calientan a 80°, durante 30 minutos, 32 g de 3-hidroxi-4-etil-7-metil-octano y una solución de 100 mg de ácido p-toluensulfónico en 21 g de anhídrido acético. Después de la elaboración según las indicaciones dadas en
10. b) del Ejemplo 1, se obtienen 35 g de 3-acetoxi-4-etil-7-metil-octano puro, en forma de aceite incoloro. Punto de ebullición: 72°/0,3 mm; $n_D^{20} = 1,4277$. Perfume muy fresco, herbáceo y frutoso, ligeramente floral.
15. E J E M P L O 4
- a) Siguiendo las indicaciones dadas en a) del Ejemplo 1, se someten a etinilación 253 g de 4,5-dimetil-4-hexen-1-al en presencia de 46 g de sodio y en 1 litro de amoníaco líquido. Se obtienen así 191 g de 3-hidroxi-6,7-
20. -dimetil-6-octen-1-ina en forma de aceite incoloro. Punto de ebullición: 52°/0,02 mm; $n_D^{20} = 1,4750$. Perfuma herbáceo, que recuerda el terpeno.
- b) Se calientan a 80° durante 2 horas, 55 g de anhídrido acético, 240 mg de ácido p-toluensulfónico y
25. 76 g de 3-hidroxi-6,7-dimetil-6-octen-1-ina. Después de la elaboración según las indicaciones de b) en el Ejemplo 1, se obtienen 82 g de 3-acetoxi-6,7-dimetil-6-octen-1-ina.



Punto de ebullición: 68°/0,15 mm; $n_D^{20} = 1,4595$. Perfume agradable, herbáceo, que recuerda el terpeno.

5. c) Se disuelven 76 g de 3-hidroxi-6,7-dimetil-6-octen-1-ina en 350 cc de éter de petróleo y luego se añaden 7,6 cc de quinoleína. Se procede seguidamente a hidrogenar en presencia de 7,6 g de catalizador de Lindlar, hasta que se han absorbido 11,2 litros de hidrógeno. Se elabora después siguiendo las indicaciones dadas en c) del Ejemplo 1 y se obtienen 65 g de 3-hidroxi-6,7-dimetil-1,6-

10. -octadieno. Punto de ebullición: 99°/16 mm; $n_D^{20} = 1,4694$. Olor fuerte y fresco, frutoso, que recuerda el terpeno.

15. d) Se calientan a 80° durante 15 minutos 45 g de anhídrido acético, 200 mg de ácido p-toluensulfónico y 62 g de 3-hidroxi-6,7-dimetil-1,6-octadieno y luego se procede a la elaboración siguiendo las indicaciones dadas en b) del Ejemplo 1. Se obtienen 64 g de 3-acetoxi-6,7-dimetil-1,6-octadieno. Punto de ebullición: 72°/0,09 mm; $n_D^{20} = 1,4534$. Perfume fresco, boscoso y frutoso, ligeramente floral (gardenia).

20. E J E M P L O 5

a) Siguiendo las indicaciones dadas en a) del Ejemplo 1, se someten a etinilación 308 g de 5-isobutil-4-hexen-1-ol en presencia de 46 g de sodio y en 1 litro de amoníaco líquido, y después se elabora el producto obtenido.

25. Se obtienen así 229 g de 3-hidroxi-7-isobutil-6-octen-1-ina. Punto de ebullición: 69°/0,01 mm; $n_D^{20} = 1,4629$. Perfume



- agradable y blando, frutoso y floral.
- b) Se calienta a 80°, durante 2 horas, una mezcla de 90 g de 3-hidroxi-7-isobutil-6-octen-1-ina, 240 mg de ácido p-toluensulfónico y 55 g de anhídrido acético y luego se elabora según las indicaciones dadas en b) del
5. Ejemplo 1. Se obtienen 91 g de 3-acetoxi-7-isobutil-6-octen-1-ina. Punto de ebullición: 86°/0,15 mm; $n_D^{20} = 1,4546$. Perfume fresco y fino de comino (recuerda el alcohol de comino).
10. c) Se mezclan 90 g de 3-hidroxi-7-isobutil-6-octen-1-ina con 350 cc de éter de petróleo y 9 cc de quinoleína. Se hidrogena luego en presencia de 9 g de catalizador de Lindlar hasta que se han absorbido en total 11,2 litros de hidrógeno. Se elabora en continuación siguiendo las
15. indicaciones dadas en c) del Ejemplo 1 y se obtienen 74 g de 3-hidroxi-7-isobutil-1,6-octadieno. Punto de ebullición: 81°/0,06 mm; $n_D^{20} = 1,4613$. Perfume intenso, frutoso y cálido, de ananá y manzana. Recuerda fuertemente la alil-alfa-ionona. Sin embargo, el olor es más fresco y
20. sin el componente evocador de la ionona de esta última substancia.
- d) A una solución de 200 mg de ácido p-toluensulfónico en 48 g de anhídrido acético se añaden 78 g de 3-hidroxi-7-isobutil-1,6-octadieno y se calienta la mezcla durante
25. 15 minutos a 80°. Después de elaborar según las indicaciones dadas en b) del Ejemplo 1, se obtienen 72 g de 3-acetoxi-7-isobutil-1,6-octadieno puro en forma de aceite incoloro. Punto de ebullición: 88°/0,2 mm; $n_D^{20} = 1,4494$, Perfume



fuerte y frutoso de ananá y de manzana, con una nota secundaria metálica.

E J E M P L O 6

5. a) Siguiendo las indicaciones dadas en a) del Ejemplo 1, se someten a etinilación 304 g de 4-ciclohexiliden-butanal en 1 litro de amoníaco líquido, en presencia de 46 g de sodio. Se obtienen 186 g de 3-hidroxi-6-ciclohexiliden-1-hexina, que hierve a $99^{\circ}/0,15$ mm; $n_D^{20} = 1,5015$. Perfume acerbo, frutoso y floral.
10. b) Se mezclan 535 g de la 3-hidroxi-6-ciclohexiliden-1-hexina con una solución de 1,5 g de ácido p-toluensulfónico en 350 g de anhídrido acético y se deja el conjunto en reposo durante 15 horas. Después de elaborar siguiendo las indicaciones dadas en b) del Ejemplo 1, se obtienen
15. 534 g de 3-acetoxi-6-ciclohexiliden-1-hexina en forma de aceite amarillento. Punto de ebullición: $87^{\circ}/0,1$ mm; $n_D^{20} = 1,4816$. Olor débil y herbáceo.
20. c) Se someten a hidrogenación 169 g de 3-acetoxi-6-ciclohexiliden-1-hexina en 530 cc de éter de petróleo, en presencia de 17 g de quinoleina y 17 g de catalizador de Lindlar, hasta que se han absorbido 17,2 litros de hidrógeno. Después de elaborar siguiendo las indicaciones dadas en c) del Ejemplo 1, se obtienen 147 g de 3-acetoxi-6-ciclohexiliden-1-hexeno, hirviente a $97^{\circ}/0,09$ mm; $n_D^{20} =$
25. 1,4770. Perfume agradable y acerbo, frutoso y boscoso.

Hidrogenando de manera análoga, la 3-hidroxi-6-



3.º

-ciclohexiliden-1-hexina libre puede ser transformada en el 3-hidroxi-6-ciclohexiliden-1-hexano. Este último compuesto puede obtenerse también mediante saponificación del acetato correspondiente, como sigue:

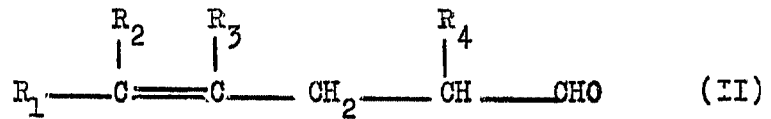
5. A 80 g de 3-acetoxi-6-ciclohexiliden-1-hexeno se añaden primeramente 80 cc de solución de hidróxido sódico al 30% y luego la cantidad de metanol (alrededor de 300 cc) necesaria para que se forme una solución homogénea. Al cabo de 15 minutos se neutraliza la solución con ácido acético glacial y se evapora el metanol. El aceite segregado se recoge con éter de petróleo y se lava con una solución de bicarbonato sódico. Después de la evaporación del disolvente, el 3-hidroxi-6-ciclohexiliden-1-hexano bruto así obtenido se purifica mediante destilación. Rendimiento:
10. 51 g. Punto de ebullición: 94°/0,02 mm; $n_D^{20} = 1,4984$.
15. Perfume intenso, cálido y frutoso de ananá y de manzana. Substancia aromática excelente, que ofrece numerosas posibilidades de empleo. Buena fijeza.



30 5205

asi como de sus derivados 1,2-dihidrogenados o 1,2-tetrahidrogenados y de sus derivados hexahidrogenados, caracterizado por someterse a etinilación un aldehido de la fórmula general

5.

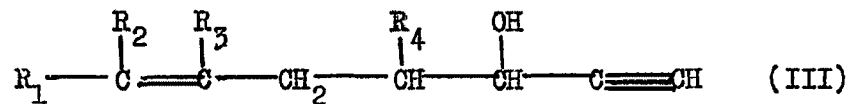


en la que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 tienen el mismo significado que antes,

y, si conviene, por transformarse mediante hidrogenación

10.

el alcohol obtenido, representado por la fórmula general



en la que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 tienen el mismo significado que antes,

15.

en el derivado 1,2-dihidrogenado o 1,2-tetrahidrogenado o en el derivado hexahidrogenado y/o esterificado con un compuesto que de el radical acílico R_5 .

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por utilizarse como aldehido de partida

20.

2,5-dimetil-4-hexen-1-al y por convertirse, mediante hidrogenación parcial de la ligadura acetilénica, transformándola en ligadura etilénica, y acetilación del grupo 3-hidroxilo, la 3-hidroxi-4,7-dimetil-6-octen-1-ina obtenida después de

30 3205

24



la etinilación en 3-acetoxi-4,7-dimetil-1,6-octadieno.

3. Procedimiento para la preparación de alcoholes secundarios y ésteres.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 24 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 24 de Octubre de 1964

p.a. JAMES ISERN

Pr. Pr.