



320541

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

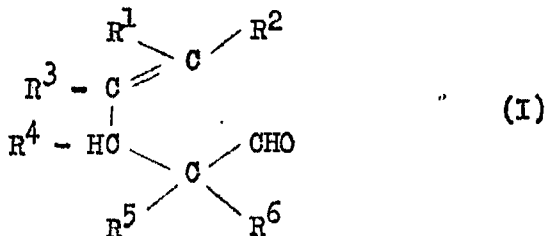
por "PROCEDIMIENTO PARA LA SINTESIS DE CETONAS", a favor de la firma suiza L. GIVAUDAN & CIE., S.A., domiciliada en VERVIER-GENEVE (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevas cetonas y a un procedimiento para su síntesis, procedimiento que se caracteriza por hacerse reaccionar un aldehido gamma,delta-insaturado, de la fórmula general

5.



10.

donde R<sup>1</sup> representa un grupo alquilico



320541

- inferior, que puede estar substituido por un grupo hidroxil libre, esterificado o eterificado; un grupo alquénico inferior, aralquénico o arílico; o, junto con R<sup>2</sup>, un grupo alquilénico inferior; R<sup>2</sup> es un grupo alquénico inferior; R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, representan átomos hidrógeno o grupos alquénicos inferiores; y R<sup>6</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquénico o alquénico inferior,
- 5.
10. con una cetona de la fórmula general

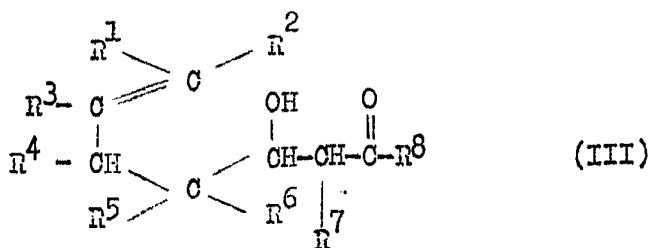


- donde R<sup>7</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquénico inferior, que puede estar substituido por un grupo hidroxil libre, esterificado o eterificado; y R<sup>8</sup> representa un grupo alquénico inferior, que puede estar substituido por un grupo hidroxil libre, esterificado o eterificado;
- 15.
20. un grupo alquénico inferior o un grupo arílico,

en presencia de un agente de condensación alcalino, después de lo cual la hidroxicetona resultante, de la fórmula general



320541



5. donde R<sup>1</sup> a R<sup>8</sup> tienen el significado expuesto antes,
- se cicliza en presencia de un agente de ciclización ácido.
- Ejemplos de los grupos alquílicos inferiores representados por los símbolos R<sup>1</sup> a R<sup>8</sup> son los grupos alquílicos con 1 a 6 átomos de carbono, como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo o pentilo.
- 10.
- Ejemplos de los grupos alquénílicos inferiores representados por los símbolos R<sup>1</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>8</sup> son los grupos alquénílicos con 6 átomos de carbono a lo sumo, como alilo, 2-metil-1-propenilo, 4-metil-3-pentenilo o 2,3-dimetil-2-butenilo.
- 15.
- Ejemplos de los grupos alquilénicos inferiores representados por R<sup>1</sup> junto con R<sup>2</sup> son tetrametileno y pentametileno.
- Ejemplos de los grupos hidroxí, esterificados y eterificados, que pueden estar presentes en los substituyentes
20. R<sup>1</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son: los grupos aciloxi cuyo radical acílico se deriva de un ácido carboxílico alifático inferior o aromático con 1 a 7 átomos de carbono a lo sumo, como el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido propiónico, el ácido butírico o el ácido benzoico; los grupos de alcoxi inferior con 1 a 7 átomos
- 25.



320541

de carbono, como metoxi, etoxi, propoxi o isopropoxi, o los grupos ariloxi, como fenoxi. Ejemplos de grupos alquílicos que llevan grupos hidroxili libres, esterificados o eterificados son pues: hidroxili-metilo, acetoxili-etilo, metoxili-propilo o

5. 4-hidroxili-(<sup>1</sup> metoxili o acetoxili)-4-metil-pentilo.

El grupo fenílico puede ser citado como ejemplo de un grupo arílico que puede estar presente en calidad de grupo  $R^1$  o  $R^8$ ; y el grupo bencílico o fenetílico, en calidad de grupo aralquílico ( $R^1$ ).

10. Como agente de condensación alcalino para la reacción del aldehído de la fórmula I con la cetona de la fórmula II pueden usarse, por ejemplo, alcoholes alcalinos como el metilato sódico y el etilato sódico. Estos alcoholatos pueden añadirse a la mezcla reaccional en forma sólida (por ejemplo, de polvo) o en forma de soluciones. Así, por ejemplo, puede usarse una solución de etilato sódico en etanol.
15. En concepto de agentes de condensación cabe mencionar además, los hidróxidos y carbonatos de metal alcalino o metal alcalinotérreo, como por ejemplo el hidróxido sódico, potásico o bórico, a ser posible en solución alcohólica absoluta, como solución en metanol, etanol o isopropanol absolutos.
- 20.

La reacción condensadora puede efectuarse con o sin adición de disolvente. Cuando se usa, por ejemplo, acetona, metil-etil-cetona u óxido de mesitilo como componente cetónico

25. la adición de un disolvente especial resulta superflua. En



320541

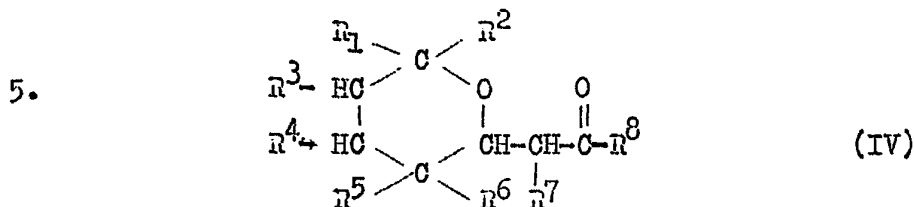
otro caso pueden utilizarse como disolventes hidrocarburos tales como el benceno o el tolueno.

La temperatura de la reacción condensadora puede variar dentro de amplios límites. Cuando se usa, por ejem-

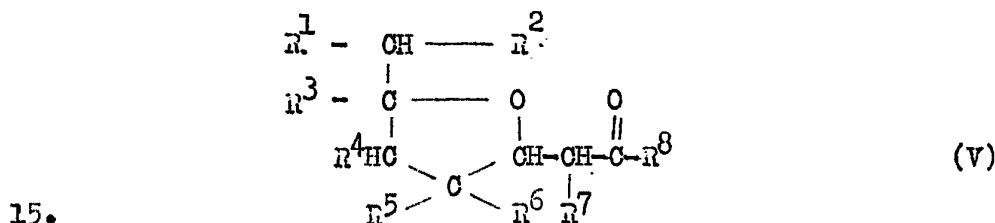
5. plo, acetona como componente cetónico, el intervalo de temperatura preferido es el de  $-15^{\circ}$  a  $+15^{\circ}$  C. Sin embargo, la reacción condensadora puede efectuarse también a la temperatura de reflujo; por ejemplo, si se emplea metil-etil-cetona como componente cetónico.
10. Para la ciclización de las hidroxí-cetonas (cetoles) de la fórmula general III que se obtienen con la reacción condensadora, son aptos, por ejemplo, los siguientes agentes ácidos de ciclización: los ácidos minerales como el ácido sulfúrico; los ácidos halohídricos, por ejemplo el ácido clorhídrico o el ácido bromhídrico; el ácido fosfórico; y los ácidos orgánicos fuertes como el ácido para-toluenosulfónico. En concepto de disolventes para la reacción ciclizadora son aptos, por ejemplo, los hidrocarburos, como el benceno, el tolueno o el éter de petróleo de punto de ebullición elevado.
15. La ciclización se efectúa de preferencia a temperaturas elevadas; por ejemplo, a temperaturas superiores a  $50^{\circ}$  C, convenientemente a la temperatura de reflujo de la mezcla reaccional y, en particular, en el intervalo de unos  $70$  a  $110^{\circ}$  C.
20. Según la naturaleza de las materias de partida utilizadas, del cierre del anillo resultan diversos compues-
- 25.



tos diastereoméricos de tetrahidropirano, de la fórmula general



o los compuestos isoméricos de tetrahidrofurano de la fórmula general



o bien mezclas de los compuestos de las fórmulas IV y V.

En los casos en que  $R^3$ , en los compuestos de las fórmulas I y III, representa hidrógeno, los productos finales son predominantemente tetrahidropiranos de la fórmula IV. En cambio, si  $R^3$ , en los compuestos de las fórmulas I y III, representa un grupo alquílico inferior, se obtienen predominantemente tetrahidrofuranos de la fórmula V y la mezcla de reacción resultante contiene también tetrahidropiranos de la fórmula IV. Las mezclas de diastereómeros, lo mismo que las mezclas de tetrahidrofuranos y tetrahidropiranos, pueden resolverse

20.

25.

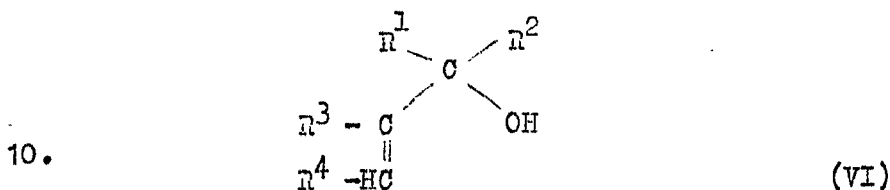


320541

por los métodos usuales, como por ejemplo destilación fraccionada o cromatografía.

Los aldehidos de la fórmula I que se usan como materias de partida en este procedimiento, pueden obtenerse haciendo reaccionar un alcohol alílico secundario o terciario,

- 5. de la fórmula general

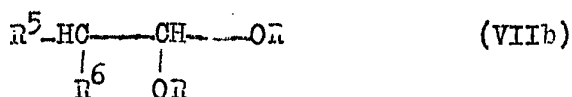


donde R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> tienen el significado expuesto antes,

- 15. con un éter enólico de la fórmula general



- 20. o un acetal de la fórmula general



- 25. (en estas fórmulas, los símbolos R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> tienen el significado expuesto antes y R representa un grupo alquílico inferior),



320541

- en presencia de un catalizador ácido (como un ácido mineral, por ejemplo, ácido sulfúrico, pero en especial el ácido fosfórico; o un ácido orgánico fuerte, como el ácido oxálico, el ácido tricloroacético o el ácido para-toluensulfónico) y, si se desea, con aplicación de presión elevada.
- 5.

- Los compuestos de tetrahidropirano de la fórmula IV y los compuestos isoméricos de tetrahidrofurano de la fórmula V que cabe obtener por el procedimiento de este invento se caracterizan por particulares notas olorosas. En general, prevalecen las notas de rosa, iris, y madera. Los productos de las fórmulas IV y V, lo mismo que sus mezclas, pueden por lo tanto utilizarse como odorantes para la preparación de productos perfumados.
- 10.

15. EJEMPLO 1.

- Se mezclan 56,0 g de 5-metil-4-hexen-1-ol y 290 g de acetona y a temperatura de 15 a 20° C, se tratan a gotas con una solución de etilato sódico recién preparada a base de 0,6 g de sodio y 10 cc de alcohol absoluto. Terminada la adición, se agita la mezcla reaccional a 15° durante 2 horas todavía y luego se la neutraliza con ácido acético glacial y se destila en baño María el exceso de acetona. Se recoge el residuo en 200 cc de éter, se lava con agua la solución etérea y se seca. El residuo que queda (90 g) después de evaporar el disolvente, se destila en vacío y se captan por
- 20.
- 25.



320541

separado las fracciones que pasan a  $87-90^{\circ}$  C. Rendimiento: 34,2 g de 4-hidroxi-8-metil-7-nonon-2-ona, de punto de ebullición  $56-58^{\circ}$  C / 0,01 mm;  $n_D^{20}$  1,4670; bandas del espectro infrarrojo: 3448, 1718, 1165 y  $1092\text{ cm}^{-1}$ .

5. 57,0 g de 4-hidroxi-8-metil-7-nonon-2-ona destilada se hierven en reflujo y agitando, durante 4 horas, con 5,7 g de ácido fosfórico concentrado, en 150 cc de benceno. Después del enfriamiento, se vierte en hielo la solución reaccional, se decanta la fase orgánica, se extrae con tolueno la fase acuosa, se lavan con agua las soluciones orgánicas combinadas, hasta neutralidad, se seca y se elimina en vacío el disolvente. El residuo (53 g) se somete a destilación fraccionada. Se obtienen 37 g de 2-acetonil-6,6-dimetil-tetrahidropirano, cuya purificación da un producto
10. uniforme, de punto de ebullición  $43-44^{\circ}$  C (1 mm,  $n_D^{20}$  1,4455. El espectro infrarrojo muestra bandas intensas en 1715, 1374, 1357, 1096 y  $1072\text{ cm}^{-1}$ .

E J E M P L O 2.

20. Se disuelven en 580 g de acetona 126 g de 2,5-dimetil-4-hexon-1-al. A esta solución se añade, a temperatura de  $10$  a  $15^{\circ}$  C y agitando, un total de 2,7 g de metilato sódico en pequeñas porciones. Se prosigue la agitación du-
25. rante 2 1/2 horas, a  $15-18^{\circ}$  C, y a continuación se neutraliza



la solución con ácido acético glacial y se la acaba de elaborar como en el Ejemplo 1. Rendimiento: 102,5 g de 4-hidroxi-5,6-dimetil-7-nonon-2-ona, de punto de ebullición 70-72° C / 0,03 mm;  $n_D^{20}$  1,4685.

5. 132 g de este cotel se hierven en reflujo con 13,2 g de ácido fosfórico cristalizado, en 400 cc de benceno, durante 4 horas. Después de la elaboración final como en el Ejemplo 1, se obtienen 87 g de 2-acetonil-3,6,6-trimetil-tetrahidropirano, en forma de mezcla de isómeros. El fraccionamiento meticulouso en la columna de bandas giratorias permite la concentración (hasta el 94% de pureza) del diastorómero formado predominantemente, de punto de ebullición 53-54° C / 1 mm;  $n_D^{20}$  1,4457. Los espectros infrarrojos de este diastorómero y del segundo en orden de frecuencia presentan las bandas características de absorción en 1718, 1089 y 1056  $\text{cm}^{-1}$ . El producto tiene un olor verde original, que recuerda al de las rosas.
- 10.
- 15.

E J E M P L O 3.

20. 70 g de 2,4,5-trimetil-4-hexen-1-al en 290 g de acetona se tratan, agitando, a temperatura de 14 a 18° C y en el curso de 20 minutos, con 1,35 g de metilato sódico y a continuación se agita todavía durante 2 horas a la misma temperatura. La elaboración final como en el ejemplo, 1, pro-
- 25.



, - 11 - 320541

porciona 55,7 g de 4-hidroxi-5,7,8-trimetil-7-nonon-2-ona, de punto de ebullición  $71-72^{\circ} \text{C} / 0,06 \text{ mm}$ ;  $n_{\text{D}}^{20} 1,4769-1,4779$ .

- 59,4 g de 4-hidroxi-5,7,8-trimetil-7-nonon-2-ona se hierven en reflujo durante 4 horas, a temperatura de ebullición, con 5,9 g de ácido fosfórico al 85% y 150 cc de benceno. La elaboración final se efectúa como en los ejemplos anteriores. Se obtiene una mezcla isomérica (39,5 g) cuyo fraccionamiento da el isómero de punto de ebullición  $61-62^{\circ} \text{C} / 1 \text{ mm}$ ,  $n_{\text{D}}^{20} = 1,4448$  como producto principal.

10. El espectro NMR (señal) en 1,08 ppm) y el espectro de masa ( $M/e = 155$  y  $m/e = 43$ ) indican que este producto es el 2-acetonil-3,5-dimetil-5-isopropil-tetrahidrofurano. Este compuesto tiene un agradable olor de especias reminiscente del laurel y del eucalipto.

15. Además del compuesto de tetrahidrofurano anterior, de la mezcla reaccional puede aislarse, por los métodos usuales de separación (destilación o cromatografía), una sustancia de punto de fusión  $83-85^{\circ} \text{C} / 3 \text{ mm}$ , cuyo espectro NMR (señal en 1,15 ppm) y espectro de masa (ninguna señal en  $m/e = 155$ ) indican que es el 2-acetonil-3,5,6,6-tetrametil-tetrahidropirano.

#### EJEMPLO 4.

25. Se disuelven 70 g de 2,2,5-trimetil-4-hexan-1-ol en 29 g de acetona y se enfría la solución hasta  $0^{\circ} \text{C}$  a



esta solución se incorporan por porciones 1,35 g de metilato  
sódico, en el curso de 20 minutos, refrigerando con una mez-  
cla de hielo y sal común y agitando bien. A continuación se  
agita la mezcla 4 horas todavía a temperatura entre 0 y -4<sup>o</sup>  
5. C y luego se la somete a la elaboración final. Se obtienen  
alrededor de 96 g de un producto rico en 4-hidroxi-5,5,8-  
trimetil-7-nonon-2-ona (bandas de absorción del espectro  
infrarrojo en 3378, 1712 y 1160 cm<sup>-1</sup>), que, sin destilación  
purificadora, se cicliza con 9,7 g de ácido fosfórico al  
10. 85% en 300 cc de benceno, mediante ebullición en reflujo  
durante 4 horas, para formar 2-acetonil-3,3,6,6-tetrametil-  
tetrahidropirano. La elaboración final como en los ejemplos  
anteriores da, después de destilar una vez, alrededor de 21  
g de un producto del que, después de rectificación se ob-  
tiene el 2-acetonil-3,3,6,6-tetrametil-tetrahidropirano, en  
15. forma de sustancia cristalina de punto de fusión 43,44<sup>o</sup> C  
(punto de ebullición, 78-80<sup>o</sup> C /1,5 mm). El olor de este  
compuesto es floral fresco.

20. EJEMPLO 5.

A partir de 54,6 g de 2-pentil-5-metil-4-hexen  
1-al y 174 g de acetona se obtienen, por adición de 0,85 g  
de metilato sódico a temperatura entre -6<sup>o</sup> y -12<sup>o</sup> C y agi-  
25. tación durante 3 horas, después de la elaboración final de  
c

320541



costumbre (en la que se extrae en vacío de bomba de chorro de agua la actona excedente), 67 g de 4-hidroxi-8-metil-5-pentil-7-nonen-2-ona bruta.

5. Este cetol, después de adición de 6,7 g de ácido fosfórico concentrado y 225 cc de benceno, se calienta por ebullición en reflujo durante 4 horas, formando 2-acetonil-3-pentil-6,6-dimetil-tetrahidropirano (rendimiento bruto, 24 g). La rectificación en la columna de bandas giratorias, da una mezcla de los dos diastereómeros posibles, de punto de ebullición 117-118°C / 1,5 mm,  $n_D^{20}$  1,4556-1,4558. El producto tiene un olor fungoso-térreo.

E J E M P L O 6.

15. Se calientan a 70°C 63 g de 2,5-dimetil-4-hexon-1-al con 180 g de metilcetilcetona. La condensación se produce por adición de 1,35 g de metilato sódico y calentamiento en reflujo durante tres horas. Se enfría luego la mezcla reaccional, se la neutraliza con ácido acético glacial, se destila en vacío de chorro de agua la metilcetilcetona excedente, se recoge el residuo en éter y se le exime de sales lavándole con agua. Después de secar la solución etérea y de evaporar el disolvente, quedan 84 g de una mezcla bruta de 5-hidroxi-6,9-dimetil-3-decen-3-ona y 4-hidroxi-3,5,8-trimetil-7-nonen-2-ona bruta (punto de ebullición, 71-75°C/0,025 mm;  $n_D^{20}$  = 1,4654-1,4657).



- Se hierve este octol en reflujo con 8,4 g de ácido fosfórico y 280 cc de benceno, durante 4 horas, y el producto de ciclización así formado se somete a elaboración final como en el Ejemplo 1. Después de destilar una vez, se
5. obtienen 29 g de un producto cuya rectificación conduce a una mezcla de isómeros de punto de ebullición 76-78° C/3mm,  $n_D^{20} = 1,4488$ , constituida por 2-(2'-oxobutil)-3,6,6-trimetil-tetrahidropirano y 2-(2'-oxo-1'-metil-propil)-3,6,6-trimetil-tetrahidropirano. El producto tiene un agradable olor
10. floral que recuerda el del muguete o lirio de los valles.

EJEMPLO 7.

- Se mezclan 70 g de 2,4,5-trimetil-4-hexon-1-al
15. y 185 g de metiletilcetona y se combina esta mezcla, a 15° C y en el curso de 20 minutos, con la solución de 1 g de hidróxido sódico en 10 g de metanol. La condensación se completa mediante agitación durante 3 horas a la temperatura ambiente. La elaboración final tal como se ha descrito en
20. el Ejemplo 6 produce 88,6 g de una mezcla bruta de 5-hidroxi-6,8,9-trimetil-8-docen-3 ona y 4-hidroxi-3,5,7,8-tetrametil-7-nonen-2-ona, que se cicliza a una mezcla de tetrahidrofuranos y tetrahidropiranos, la cual tiene olor de madera y como de tabaco. Los datos del espectrograma NMR y del de
25. masas indican que esta mezcla contiene las sustancias si-



320541

guientes:

el 2-(2'-oxobutil)-3,5-dimetil-5-isopropil-tetra-  
hidrofurano (señal NMR en 1,05 ppm; espectro de masa: m/e =  
169; 57);

5. el 2-(2'-oxo-1'-metil-propil)-3,5-dimetil-5-  
-isopropil-tetrahidrofurano (señal NMR en 1,05 ppm; espectro  
de masa: m/e = 169, 43);

el 2-(2'-oxobutil)-3,5,6-tetrametil-tetrahidropi-  
rano (señal NMR en 1,17 ppm; espectro de masa: m/e = 128, 57);

10. y

el 2-(2'-oxo-1'-metil-propil)-3,5,6,6-tetrametil-  
-tetrahidropirano.

E J E M P L O 8.

- 15.

Se disuelven en 200 cc de tolueno seco 56 g de  
5-metil-4-hexen-1-al y 120 g de acetofenona. A esta solución,  
enfriada hasta temperatura de 0 a -5° C, se añade a gotas,  
agitando y en el curso de media hora, la solución de 1,0 g  
de hidróxido sódico en 10 g de metanol y a continuación se  
20. agita la mezcla durante 3 horas todavía en el mismo inter-  
valo de temperatura. Después de neutralizar con ácido acé-  
tico glacial, se destila el tolueno en vacío de chorro de  
agua y la acetofenona excedente a unos 2 Torr. Se recoge el  
25. residuo en éter y se le oxima de sales lavándolo con agua.



320541

Después de secar la solución etérea y de evaporar el disolvente, se obtienen 63 g de 3-hidroxi-1-fenil-7-metil-6-octen-1-ona bruta.

- La ciclización de 91,5 g de este cetol bruto se efectúa en 310 cc de tolueno hirviente, en presencia de 9,2 g de ácido fosfórico. Después del fraccionamiento en la columna de bandas giratorias, se obtiene el 2-fenacil-6,6-dimetil-tetrahidropirano, de punto de ebullición 140-142<sup>o</sup> C / 1,8 mm,  $n_D^{20}$  1,5196. Este compuesto tiene el olor como el del clavel doble.

E J E M P L O 9.

- Se enfrían hasta 0<sup>o</sup> C 33,6 g de 5-metil-4-hexen-1-ol y 147 g de óxido de mositilo. La condensación se inicia por instilación de una solución de 0,75 g de hidróxido sódico en 7,5 g de metanol y se completa mediante agitación a 15<sup>o</sup> C durante tres horas. La elaboración final acostumbrada da alrededor de 49 g de 6-hidroxi-2,10-dimetil-2,9-undecadion-4-ona bruta, que muestra en el espectro de absorción infrarrojo las bandas intensas del hidroxilo secundario (3401 y 1111  $\text{cm}^{-1}$ ), del carbonilo conjugado (1681 y 1618  $\text{cm}^{-1}$ ) y del enlace doble trisubstituido (797  $\text{cm}^{-1}$ ). Este cetol es destilable con desdoblamiento parcial de agua; punto de ebullición, 100-105<sup>o</sup> C / 0,1 mm;  $n_D^{20}$  1,4876-1,4880.



320541

- El etol bruto, da después de 4 horas de ebullición en reflujo en 150 cc de benceno y en presencia de 5 g de ácido fosfórico al 85%, 12,5 g de 2- $\sqrt{2}$ '-oxo-4'-metil-3'-pentenil-7-6,6-dimetil-tetrahidropirano, de punto de ebullición 68° C / 0,2 mm,  $n_D^{20}$  1,4710-1,4720.
- 5.

E J E M P L O 10.

- De manera análoga a la de los ejemplos precedentes se obtienen los siguientes compuestos de tetrahidropirano:
10. - el 2-acetonil-6-metil-6-isobutil-tetrahidropirano, de punto de ebullición 81° C / 1mm,  $D_4^{20}$  0,9275,  $n_D^{20}$  1,4549, bandas de absorción infrarrojos en 1724, 1075, 1047 y 1020  $cm^{-1}$ ;
15. - el 2-acetonil-3,6-dimetil-6-isobutil-tetrahidropirano punto de ebullición 75° C / 0,7 mm,  $n_D^{20}$  1,4583, bandas de absorción infrarrojos en 1718, 1094, 1073, 1058, 1005  $cm^{-1}$ ;
20. - el 2-acetonil-1-oxa-spiro- $\sqrt{5,5}$ -undecano, de punto de ebullición 98° C / 1,5 mm,  $D_4^{20}$  0,9978,  $n_D^{20}$  1,4800, bandas de absorción infrarrojos en 1718, 1070, 1033, y 1005  $cm^{-1}$ ;
25. - el 2-acetonil-3-metil-1-oxa-spiro- $\sqrt{5,5}$ -undecano de punto de ebullición 101° C / 1,5 mm,  $n_D^{20}$  1,4848, bandas de absorción infrarrojos en 1718, 1099, 1085, 1064 y 1010  $cm^{-1}$ ;



320541

- el 2-acetonil-3-isopropil-6,6-dimetil-tetrahidropirano de punto de ebullición  $94^{\circ}$  C / 1,5 mm,  $n_D^{20}$  1,4547, bandas de absorción infrarrojas en 1712, 1037, 1050, 1035 y  $1002\text{ cm}^{-1}$ ; y

5. - el 2-acetonil-3-otil-6,6-dimetil-tetrahidropirano, de punto de ebullición  $83^{\circ}$  C / 1,5 mm,  $n_D^{20}$  1,4530, bandas de absorción infrarrojas en 1718, 1087, 1070, y  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

También de manera análoga a la de los Ejemplos anteriores, se obtienen los tetrahidrofuranos siguientes,

10. en mezcla con los tetrahidropiranos isómeros:

- el 2-acetonil-3-otil-5-metil-5-isopropil-tetrahidrofurano y el 2-acetonil-3-otil-5,6,6-trimetil-tetrahidropirano; punto de ebullición,  $92-93^{\circ}$  C/2 mm;  $n_D^{20} = 1,4492-1,4650$ ; bandas de absorción infrarroja en 1718, 1094, 1064 y  $1008\text{ cm}^{-1}$ ;

15. - el 2-acetonil-3,3,5-trimetil-5-isopropil-tetrahidrofurano y el 2-acetonil-3,3,5,6,6-pentametil-tetrahidropirano; punto de ebullición,  $91^{\circ}$  C/1,5 mm;  $n_D^{20} = 1,4483-1,4546$ ; espectro de absorción infrarroja en 1718, 1099 y  $1066\text{ cm}^{-1}$ ;

- el 2-acetonil-5-metil-5-isopropil-tetrahidrofurano y el 2-acetonil-5,6,6-trimetil-tetrahidropirano; punto de ebullición,  $54^{\circ}$  C / 1 mm;  $D_4^{20} = 0,9357$ ;  $n_D^{20} = 1,4470-1,4538$ ; bandas de absorción infrarroja en 1718, 1087, 1062 y  $10101\text{ cm}^{-1}$ ;

25. y el 2-acetonil-3-pentil-5-metil-5-isopropil-



320541

-tetrahidrofurano y el 2-acetonil-3-pentil-5,6,6-trinetil-  
-tetrahidropirano; punto de ebullición, 131°C/1,5 mm;  $n_D^{20} =$   
1,4591-1,4628; bandas de absorción infrarroja en 1712 y  
1087  $\text{cm}^{-1}$ .

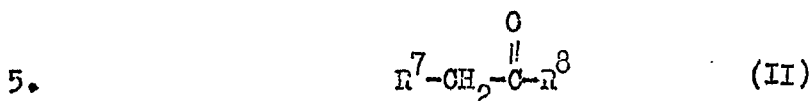
5. La presencia de los tetrahidrofuranos y tetrahidro-  
piranos en las mezclas anteriores está señalado, entre otras  
cosas, por los datos respectivos del espectro NMR y del  
espectro de masa.

====

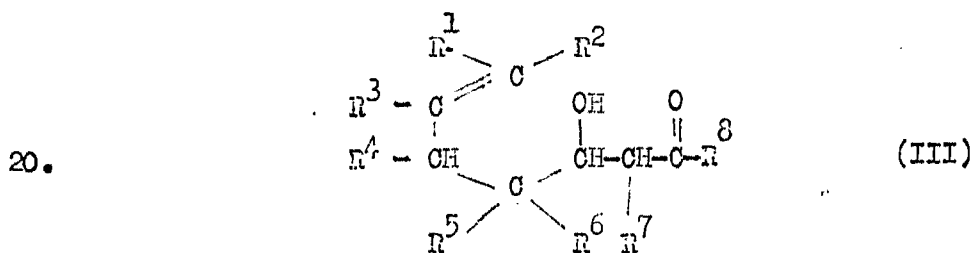




senta un átomo de hidrógeno o un grupo alquili-  
co o alquonílico inferior,  
con una cetona de la fórmula general



10. donde  $R^7$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico inferior, que puede estar substituido por un grupo hidroxil libre, esterificado o oterificado; y  $R^8$  representa un grupo alquílico inferior, que puede estar substituido por un grupo hidroxil libre, esterificado o oterificado; un grupo alquonílico inferior, o un grupo arílico,
15. en presencia de un agente de condensación alcalino, después de lo cual la hidroxil-cetona resultante, de la fórmula general



- donde  $R^1$  a  $R^8$  tienen el significado expuesto antes,
25. se cicliza en presencia de un agente de ciclización ácido.



320541

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por usarse metilato sódico en concepto de agente alcalino de condensación.

5. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por usarse ácido fosfórico en concepto de agente de ciclización ácido.

4. Procedimiento para la síntesis de cetonas.

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

Madrid, a 9 DIC. 1965

L. GIVAUDAN & CIE. S.A.

15.

P.º.

JAIME ISERN

P.º.