

RAN 6003/85

321932

321932



321932

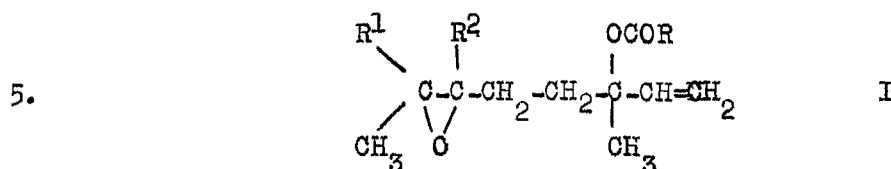
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

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

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de epóxidos que responden a la fórmula general

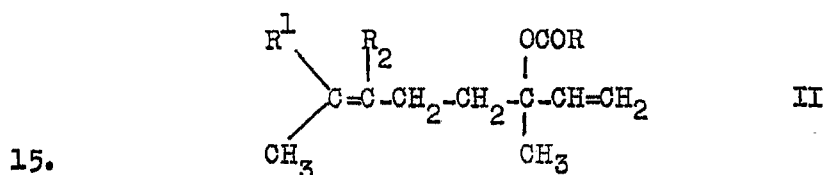


10. en la que R representa un átomo de hidrógeno, una agrupación alquímica inferior, de cadena recta o ramificada, tal como las agrupaciones de metilo,



321932

- etilo, propilo, butilo o isobutilo, o una agrupación arílica, como un hidrocarburo aromático monocíclico, eventualmente substituido; agrupaciones arílicas preferidas son las agrupaciones de los ácidos benzoico, salicílico, cinámico y fenilacético; R^1 representa una agrupación alquílica inferior semejante, en particular una agrupación metílica; y R^2 representa un átomo de hidrógeno o una agrupación metílica,
- 5.
10. caracterizado por tratarse un compuesto de la fórmula general



- en la que R, R^1 y R^2 tienen el mismo significado que se ha expuesto antes,
- con ácido perftálico en un medio acuoso, en particular con una suspensión acuosa de ácido perftálico.
20. Los ésteres linalílicos de la fórmula general II, utilizados como substancias de partida, son conocidos o pueden prepararse según métodos conocidos.
- El procedimiento aquí expuesto es particularmente apto para la preparación en gran escala de los compuestos
25. en cuestión, dado, que, contrariamente a lo que ocurre a las epoxidaciones anteriores por medio de ácido perftálico,



321932

resulta supérfluo el empleo de disolventes orgánicos.

Según una modalidad preferida de puesta en práctica del procedimiento de este invento, se procede como sigue:

- Se prepara en primer lugar una solución acuosa
5. de perborato sódico y anhídrido perftálico, se libera luego el ácido perftálico, por ejemplo por medio de un ácido mineral como el ácido sulfúrico o con un ácido orgánico fuerte como el ácido acético, se añade a la mezcla de ácido perftálico obtenida un éster linalílico de la fórmula II y se
 10. deja que se desarrolle la reacción; se extrae el producto de la reacción con un disolvente orgánico inerte, como el tolueno, el benceno, el hexano o el pentano, o con un éter, como el éter dietílico, y se aísla de manera conocida el epóxido deseado, por ejemplo mediante destilación.
 15. La epoxidación se realiza de preferencia a temperatura baja, por ejemplo a temperatura de 0 a 10° aproximadamente. No obstante, se puede también actuar con temperaturas más bajas.
- Aunque la reacción se efectue preferentemente en
20. agua, puede agregarse un disolvente orgánico inerte. En este caso, conviene añadir el mismo disolvente que se ha de utilizar para la extracción consecutiva, por ejemplo los agentes de extracción que se han mencionado, no miscibles con el agua (tolueno, benceno, etc.). La reacción se inicia desde
 25. que se ha mezclado el éster linalílico con la mezcla acuosa de ácido perftálico y se termina, por lo general, al cabo



321932

de una hora aproximadamente. La agitación continua facilita la reacción. Dado que ésta es exotérmica, resulta preferible enfriar la mezcla reaccional hasta la temperatura deseada.

El final de la reacción puede determinarse por el hecho de

5. que la temperatura ya no aumenta; también se advierte por el consumo de éster linalílico. Para obtener un buen rendimiento, conviene añadir el éster linalílico lo más rápidamente posible, de preferencia de una sola vez.

10. Al preparar la mezcla de ácido perftálico, conviene añadir una cantidad de ácido suficiente para obtener un pH de 2,5 a 3,5 aproximadamente. En general, resulta ventajoso para la epoxidación utilizar un exceso molar de ácido perftálico. Para obtener el exceso de ácido perftálico, es ventajoso utilizar el perborato sódico y el anhídrido perftálico
15. en un exceso del 20% aproximadamente. No obstante, se pueden utilizar cantidades más o menos grandes de ambos reactivos.

20. La epoxidación puede realizarse con cualquier de los ésteres linalílicos conocidos. Sin embargo, es particularmente apta para la preparación de nuevos epóxidos de ésteres linalílicos, tales como los compuestos de la fórmula I, en la que RCO- representa la agrupación acílica de los ácidos butírico, isobutírico, cinámico, caproico, benzoico o salicílico y R¹ representa una agrupación metílica o etílica. Estos compuestos, y en particular los
25. ésteres de los ácidos fórmico, isobutírico y benzoico, tienen propiedades odoríferas particulares y pueden utilizarse en perfumería.



321932

EJEMPLO 1

- Se enfría hasta 0° un matraz circular de 12 litros que contiene 4500 cc de agua. Se añaden luego 527 g (3,42 moles) de perborato sódico y 520 g (3,54 moles) de anhídrido perftálico. Se agita la mezcla a 0° durante 2 horas y luego se añaden 250 cc de ácido sulfúrico (al 30% en peso) y 500 g de hielo. Se añaden rápidamente 517 g de acetato de linalilo y a continuación se enfría, por medio de un baño helado, de modo que la temperatura no sobrepasa +10°. Después de
5. agitar durante una hora, se vierte el contenido del matraz en un gran separador. Se añade carbonato sódico sólido hasta reacción alcalina y, después de agregar 300 cc de tolueno y de extraer la capa acuosa, se separa ésta y se la extrae dos veces todavía con 200 cc de tolueno cada vez. Se
10. combinan las capas toluénicas y se lavan por dos veces con 100 cc cada vez de agua salada al 10%. Después de concentrar la solución de tolueno y de destilar, se obtiene el
15. 3-acetoxi-3,7-dimetil-6,7-epoxi-1-octeno.

EJEMPLO 2

20. Se enfría hasta 0° una matraz de 5 litros que contiene 2500 cc de agua. Se añaden luego 527 de perborato sódico y 535 g de anhídrido perftálico. Se agita la mezcla durante tres horas a 0° y luego se agrega ácido sulfúrico

321932



- al 30% hasta reacción muy ácida. Después de añadir 1 litro de éter, se agita la mezcla a 0° durante 1 hora y a continuación se añaden 517 g de acetato de linalilo (1,96 moles) y se agita la mezcla sin enfriamiento. A continuación se vierte la
5. mezcla reaccional en un separador abierto que contiene 2500 cc de agua y se la alcaliniza con una cantidad suficiente de monohidrato de carbonato sódico en forma de polvo. Después de separar las capas acuosa y etérea, se extrae la capa acuosa, por tres veces, con 200 cc de éter cada vez.
10. Se combinan las capas etéreas, se lavan hasta neutralidad con 100 cc de solución de tiosulfato sódico al 1% y luego con agua salada al 10% y, después de evaporar la solución etérea y destilar en vacío, se obtiene el 3-acetoxi-3,7-dimetil-6,7-epoxi-1-octeno.

15. EJEMPLO 3

Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 2, se preparan los compuestos siguientes:

- a) el 3-acetoxi-3,7-dimetil-6,7-epoxi-1-noneno. Punto de ebullición: 86°/0,5 mm; $n_D^{25} = 1,4483$. Olor: dulce, tierno y puro; apto para conferir una nota natural a las composiciones de lavanda/bergamota,
20. b) el 3-formoxi-3,7-dimetil-6,7-epoxi-1-octeno. Punto de ebullición: 66°/0,3 mm; $n_D^{25} = 1,4486$. Olor: dulce,

321932



leñoso-herbáceo, con una nota verde de té,

- c) el 3-isobutiril-3,7-dimetil-6,7-epoxi-1-octeno. Punto de ebullición: $86^{\circ}/0,8 \text{ mm}$; $n_D^{25} = 1,4406$. Olor: dulce tierno, reminiscente de las flores,
5. d) el 3-isovaleriloxi-3,7-dimetil-6,7-epoxi-1-octeno, Punto de ebullición: $104^{\circ}/1,0 \text{ mm}$; $n_D^{25} = 1,4443$. Olor: dulce, tierno, que recuerda la fruta (manzana).

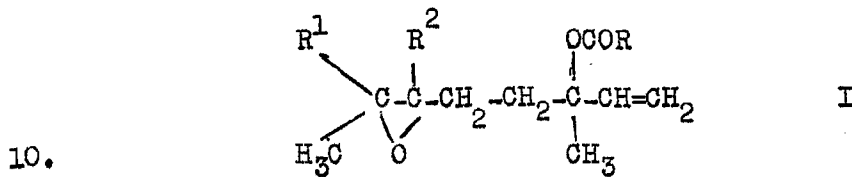


321932

NOTA

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente estadounidense serial n° 426.669 del 19 de Enero de 1965.

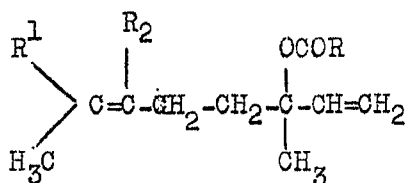
5. 1. Procedimiento para la preparación de epóxidos que responden a la fórmula general



15. en la que R representa un átomo de hidrógeno, una agrupación alquímica inferior o una agrupación arílica; R¹ representa una agrupación alquímica inferior; y R² representa un átomo de hidrógeno o una agrupación metílica, caracterizado por tratarse un compuesto de la fórmula general



321932



5. en la que R, R¹ y R² tienen el mismo significado expuesto antes,
con ácido perftálico en medio acuoso.

2. Procedimiento para la preparación de epóxidos.

- Según se describe y reivindica en la presente memoria
10. que consta de nueve hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 13 ENE 1966

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: LUIS REY PADILLA