



Nº 340.760

340760

A47B 47/00 // F16B 12/32 // A47B 87/00, 53/00

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: INTERNATIONAL FLAVORS & FRAGRANCES
INC.

RESIDENCIA: 521 West 57th Street, New York, New
York, U.S.A.

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE
UN ETER ALIFATICO INFERIOR DE CE-
DROL".

Prioridad: Patente estadounidense n.º 551.535 del 20-5-66

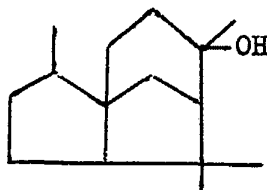
R/G.



340760

1 Esta invención se relaciona con éteres alifáticos de cedrol y con procedimientos para su preparación.

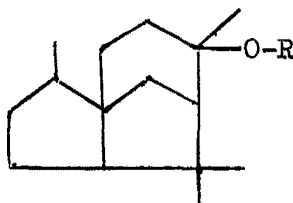
5 El cedrol es un alcohol sesquiterpénico que se produce de modo natural y es fácilmente obtenible. Tiene la fórmula empírica $C_{15}H_{26}O$ y su fórmula estructural es:



10 La invención comprende los nuevos productos, así como los nuevos procedimientos y operaciones de éstos, de acuerdo con los cuales se fabrican tales productos, cuyas versiones específicas se describirán seguidamente a modo de ejemplo y de acuerdo con lo que preferimos ahora poner en práctica la invención.

15 Hemos descubierto, de acuerdo con nuestra invención, que los éteres alifáticos inferiores de cedrol poseen ricos olores ambarinos que son útiles como perfumes cuya preparación puede efectuarse por los métodos seguidamente indicados.

20 Los éteres de cedrol de nuestra invención son varios éteres alifáticos inferiores de cedrol, tales como éteres metílicos, etílicos, propílicos, alílicos, butílicos y metalílicos de cedrol. Estos materiales pueden ilustrarse mediante la fórmula estructural



30



1 en la que R es metilo, etilo, propilo, butilo, alilo, o me-
talilo.

5 Tal como lo preferimos ahora, realizamos nuestra
invención para la producción de éteres de cedrol, reaccio-
nando un derivado metálico alcalino de cedrol con un halu-
ro alquílico o alquénílico o con un éster de ácido sulfuúfi-
co neutro, tal como sulfato dimetílico o dietílico o con
un éster alquílico de un ácido aril-sulfónico.

10 Los siguientes ejemplos lo son de los éteres de ce-
drool y métodos para su preparación de acuerdo con el modo
en que actualmente preferimos poner en práctica nuestra in-
vención. Deberá entenderse que estos ejemplos son ilustra-
tivos y que la invención no deberá considerarse restringi-
da a ellos, salvo en el sentido en que se indique en las
15 adjuntas reivindicaciones.

Ejemplo I

A una mezcla refluente de 575 g de xileno y 164 g
de hidruro sódico (suspensión al 54% en aceite mineral) se
añadió una solución de 575 g de cedrol (recristalizado) en
20 2.875 ml de xileno seco. La mezcla fué refluída hasta que
cesó el desprendimiento de gas. A la mezcla refluente se
añadieron 253 g de sulfato dimetílico durante un período
de 30 minutos. La mezcla fué refluída durante otras 7 ho-
ras. Después de enfriarse, la masa de reacción fué vertida
25 en una solución de 285 g de agua y 100 g de hidróxido sódi-
co acuoso al 50%. La capa oleosa fué separada y lavada con
agua hasta neutralizarse. El disolvente fué separado, pro-
duciéndose 640 g de éter cedril-metílico crudo. El GLC in-
dicó un máximo con ausencia del alcohol inicial. El fraccio-
30 namiento produjo 577 g de éter cedril-metílico, represen-



340760

87 OCT 1962

1 tando una producción del 94%. Análisis para $-OCH_3$: observado 13,02; teórico, 13,12; p.e. $96^{\circ}C/1$ mm; n_D^{20} 1,4957; d_{20} 0,9762. Este material es útil como perfume y posee un olor ambarino-leñoso.

5 Ejemplo II

A una mezcla de 200 g de xileno seco y 57 g de hidruro sódico (suspensión al 54%) en reflujo, se añadió una solución de 222 g de cedrol recristalizado en 1000 g de xileno seco. La mezcla de reacción fué refluída durante 2 horas y se añadieron a gotas 169 g de bromuro de alilo en reflujo durante 30 minutos. La mezcla de reacción fué refluída durante otras 3 horas, enfriada y vertida en agua. La capa oleosa fué separada y lavada con agua, destilándose el disolvente en vacío. El residuo fué desechado. El destilado pesaba 200 g y el GLC indicó un máximo mayor (80%) y un máximo menor (20%). El máximo menor presentó el mismo tiempo de retención que el cedrol (producción del 85%, basado en el cedrol que reaccionó). El fraccionamiento produjo éter cedril-alílico; p.e. $95^{\circ}C/0,7$ mm; n_D^{20} 1,4981; d_{20} 0,9715. Este material es útil como perfume y posee un olor leñoso-ambarino con un matiz frutal.

15 Ejemplo III

Se hidrogenó en isopropanol a 40 libras por pulgada cuadrada ($2,812$ Kg./ cm^2) y a $25-30^{\circ}C$, éter cedril-alílico puro (56 g) preparado como en el ejemplo II, usando un 5% de paladio sobre carbono como catalizador. El producto crudo, después de su filtración y de la separación del disolvente, pesaba 50 g. El GLC indicó un máximo. El análisis infrarrojo mostró la ausencia de toda absorción vinílica. La producción fué del 89%. La destilación produjo éter ce-

740-80-700



1 dril-propílico; p.e. 108°C/1 mm; n_D^{20} 1,4888; d_{20} 0,9562.
Este material es útil como perfume y posee un olor leñoso
ambarino con un matiz iónónico.

Ejemplo IV

5 A una mezcla refluente de 200 ml de heptano y 50
g de hidruro sódico (dispersión al 54%), se añadió una so-
lución de 214 g de cedrol recristalizado en 800 ml de hep-
tano durante un período de 1 hora. La mezcla de reacción
fué refluída durante otra hora y media y se añadieron 154
10 g de sulfato dietílico durante un período de 45 minutos.
Después de refluir durante otras 4 horas, la mezcla fué en-
friada y vertida en 200 g de hielo y 50 g de solución de
hidróxido sódico al 50%. La capa oleosa fué separada, lava-
da una vez con agua y seguidamente separado el disolvente.
15 El residuo pesaba 250 g y el GLC (dos máximos) indicó la
presencia de un 25% aproximadamente de cedrol sin reaccio-
nar. La producción fué del 75% (basado en el cedrol que
reaccionó). El fraccionamiento produjo éter cedril-etílico
p.e. 114°C/1,2 mm; n_D^{20} 1,4910; d_{20} 0,9608. Este material
20 es útil como perfume y posee un olor leñoso-ambarino.

Lo que sigue es un ejemplo de una fórmula de perfu-
me que incorpora éter cedril-metilico y que produce un per-
fume dotado de una fragancia leñosa-ambarina:

Ejemplo V

25	100	Bergamot Oil CP
	100	Orange Oil Fla. CP
	50	Bitter Orange Oil WI
	20	Lemon Oil Cal. CP
	20	Mandarin Oil
30	10	Lime Oil Exp. WI



340760 -7

- 1 10 Ocimene
- 10 Acetato orto-terciario-butil-ciclohexanfilico
- 50 Eter cedril.metílico
- 370

5 Los datos NMR relativos a los anteriores éteres se indican seguidamente.

 El cómputo protónico se basa en la asignación de un número teórico de protones a señales de campo. El espectro se midió en solución de Cl_4C a 60 MHz en un espectrómetro Varian A-60. El cambio químico se expresó en ppm a partir del TMS, usado como patrón interno. Las multiplicidades de las señales se expresan por s (simples), d (dobles) t (triples), q (cuádruples) y m (múltiples).

Eter cedril-metílico

	<u>(ppm)</u>	<u>Nº. de protones</u>
15 CH_3-O-	3,12 (s)	3,2
CH_3-C-O	1,24 (s)	3,0
gem-dimetilo	{ 1,17 (s) } { 1,00 (s) }	5,7
20 $\overset{H}{\underset{ }{CH_3}}-C-$	0,85 (d)	3,2
$-CH_2- + HC\leftarrow$	2,0 - 1,26 (m)	13,4

Eter cedril-propílico

	<u>(ppm)</u>	<u>Nº. de protones</u>
25 $\underline{-CH_2-O-}$	3,25 (t)	1,9
$\underline{CH_3}-C-O$	1,23 (s)	2,7
gem-dimetilo	{ 1,17 (s) } { 0,90 (t) }	11,7
CH_3-CH_2-	0,90 (t)	}
$\overset{H}{\underset{ }{CH_3}}-C-$	0,83 (d)	
30 $\underline{-CH_2-} + \underline{HC\leftarrow}$	1,95 - 1,25	15,2

340760-7 OCT 1967



1	<u>Eter cedril-etílico</u>		
		<u>(ppm)</u>	<u>Nº. de protones</u>
	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-}$	3,35 (q)	1,8
	$\text{-CH}_2\text{-} + \text{HC}$ ←	2,5 - 1,25 (m)	12,7
5	$\text{CH}_3\text{-C-O}$	1,25 (s)	3,2
	gem-dimetilo	{ 1,17 (s) 1,00 (s)	8,9
	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-}$ H	1,08 (t)	
	$\text{CH}_3\text{-C-}$ 	0,84 (d)	3,0
10	<u>Eter cedril-alfílico</u>		
		<u>(ppm)</u>	<u>Nº. de protones</u>
	$\text{HC}^*\text{C} <$	6,2 - 5,58 (m) }	2,7
	$>\text{C-CH}_2$	5,32 - 4,95 (m) }	
15	$\text{-C-CH}_2\text{-O-}$	3,85 (m)	1,8
	$\text{-CH}_2\text{-} + \text{HC}$ ←	2,0 - 1,28 (m)	11,5
	$\text{CH}_3\text{-C-O}$	1,23 (s)	8,8
	gem-dimetilo	{ 1,20 (s) 0,97 (s)	
		}	
20	$\text{CH}_3\text{-C}$ H	0,83 (d)	2,7

En los anteriores ejemplos el hidruro sódico puede ser sustituido por sodamida en un disolvente inerte -- tal como heptano o xileno.

25 Los espec. de más. de los éteres de cedrol dan los siguientes pesos moleculares.

Eter cedril-metilico - peso molecular 236.

Eter cedril-alfílico - peso molecular 262.

Eter cedril-etílico - peso molecular 250.

30 En resumen, la Patente de Invención que se solicita, recaerá sobre las siguientes:

34750

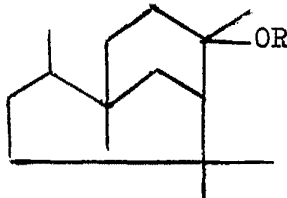


1

- REIVINDICACIONES -

1. Procedimiento de preparación de un éter alifático inferior de cedrol, de fórmula:

5



...I

10

en la que R es un grupo alquílico de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo alilo o metálico, caracterizado por la reacción de un derivado metálico alcalino de cedrol con un haluro alquílico, un sulfato dialquílico o un éster alquílico de un ácido aril-sulfónico, en los que dicho grupo alquílico contiene de 1 a 4 átomos de carbono, o con un haluro alílico o un haluro metálico.

15

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por la reacción de cedrol con hidruro sódico o sodamida en un disolvente inerte, para formar su derivado metálico alcalino.

20

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que el disolvente es heptano o xileno.

25

4. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN ETER ALIFATICO INFERIOR DE CEDROL"

30

340760

27 00



1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente Memoria descriptiva que consta de nueve páginas me-
canografiadas.

Madrid, 19 de mayo de 1.967

5

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

30