



340761

NUMERO 340.761

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: INTERNATIONAL FLAVORS & FRAGRANCES
INC.

RESIDENCIA: 521 West 57th Street, NEW YORK,
Estados Unidos.

ENUNCIADO: "UN METODO DE PREPARACION DE COM-
PUESTOS AROMATICOS".

Prioridad: Patente estadounidense n.º 551,675 del 20-5-1966
Parcial

ES.



340761

1

5

10

15

20

25

30

En el arte de la perfumería existe una gran necesidad de sustancias que posean una nota de fragancia leñosa que sea por lo menos moderadamente persistente. Son especialmente útiles los materiales que combinan una fragancia leñosa con una nota de fragancia alcanforada. Estos materiales de fragancia leñosa y alcanforada tienen una gran utilidad en la preparación de composiciones modificadoras de la fragancia y perfumes terminados. Una cantidad limitada de estos materiales puede obtenerse de fuentes naturales, pero los materiales naturales están sujetos a grandes variaciones de calidad, son caros y su suministro es limitado (y con frecuencia críticamente escaso).

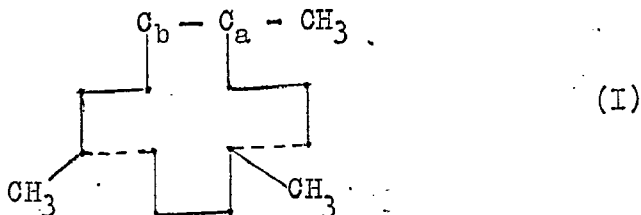
Este invento proporciona nuevas composiciones y componentes junto con nuevos procedimientos y operaciones de procedimientos, de los cuales se describen más adelante algunas realizaciones específicas a título de ejemplo y de acuerdo con los métodos ahora preferidos para la puesta en práctica del invento.

En resumen, los nuevos materiales cíclicos de este invento son 1,5,9-trimetil-13-oxabicilo [10.1.0] trideca-4,8-dieno y derivados hidrogenados, ciclados y reducidos del mismo, incluyendo 1,5,9-trimetilciclododeca-4,8-dien-2-ona y trimetilciclododecatrieno ciclado y derivados epoxidados de este último. El procedimiento de este invento implica, en términos generales, la reacción de 1,5,9-trimetilciclododecatrieno con un agente epoxidante y, si se desea, con un agente de ciclación, en cuyo caso puede usarse uno cualquiera de estos agentes. Bajo ciertas condiciones, el tratamiento proporciona una cantidad preponderante de un derivado epóxido y en otras condiciones se obtiene un material cetónico como producto principal. Las sustancias así producidas pueden tratarse a

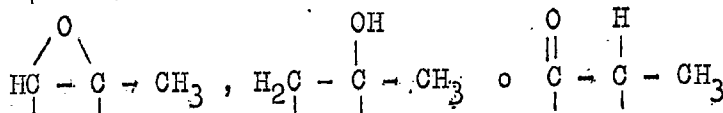


1 continuación, por ejemplo por hidrogenación o reducción, para producir otros nuevos materiales útiles. Estos nuevos materiales cíclicos son:

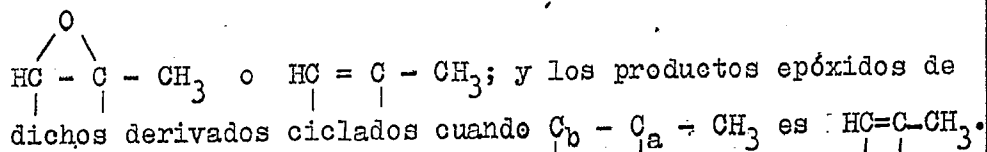
5 1,5,9-Ciclododecatrien-1,5,9-derivados de fórmula:



10 donde $C_b - C_a - CH_3$ es



y las líneas de puntos representan enlaces sencillos o dobles; los derivados ciclados cuando $C_b - C_a - CH_3$ es



Los compuestos anteriores de fórmula I se preparan:

(a) haciendo reaccionar 1,5,9-ciclododecatrieno-1,5,9

20 con un ácido percarboxílico orgánico en condiciones anhidras, en presencia de un reactivo alcalino para formar 1,5,9-trimetil-13-oxabicyclo

[10.1.0] trideca-4,8-dieno o con un ácido percarboxílico orgánico, en ausencia de reactivo alcalino, para formar 1,5,9-trimetilciclododeca-5,9-

25 dien-2-ona y/o

(b) ciclando el 1,5,9-trimetil-13-oxabicyclo [10.1.0]

trideca-4,8-dieno o el 1,5,9-trimetilciclododecatrieno-1,5,9 con un agente de ciclación donador de protones

de protones

30 y, si se desea, realizando una o más de las siguientes ope-



340761

13 JUN 1952

1 raciones:

5 (c) reducir catalíticamente los productos de las etapas (a) y (b) para reducir una o más de las uniones no saturadas o para producir mezclas de éstas,

(d) reducir el 1,5,9-trimetil-13-oxabicyclo [10.1.0] trideca-4,8-dieno con un hidruro de metal alcalino para formar 1,5,9-trimetilciclododeca-4,8-dien-1-ol,

10 (e) epoxidar los productos ciclados formados en la etapa (b) con un ácido percarboxílico, en presencia de un reactivo alcalino.

15 Los nuevos materiales descritos aquí pueden ser incorporados a una amplia variedad de composiciones perfumadas terminadas y de componentes para composiciones perfumadas terminadas. Se ha hallado que los nuevos productos de este invento presentan una fragancia persistente, como se describirá con más detalle más adelante, que los hace particularmente adaptados para la incorporación a composiciones perfumadas que requieren una clara nota de fragancia leñosa.

20 Uno de los materiales fundamentales proporcionados por este invento es el 1,5,9-trimetil-13-oxabicyclo [10.1.0] trideca-4,8-dieno (denominado de aquí en adelante "bicyclo C-12"). El bicyclo C-12 se prepara tratando 1,5,9-trimetilciclododecatrieno (denominado también de aquí en adelante "ciclo C-12") con un ácido percarboxílico orgánico, en presencia de un reactivo alcalino. Esta reacción debe realizarse en condiciones anhidras, puesto que cualquier cantidad importante de agua es perjudicial para la reacción.

30

340761

13 JU



1

Otro material fundamental obtenido llevando a cabo el procedimiento de este invento es el trimetilciclododecatrieno ciclado (también denominado de aquí en adelante "ciclo C-12 ciclado"). También se puede obtener de acuerdo con este invento un biciclo C-12 ciclado. En la siguiente descripción se observará que los materiales ciclados son perfumes y sustancias modificadoras de la fragancia útiles y productos intermedios adecuados para la preparación de otros perfumes y otras sustancias modificadoras de la fragancia.

5

10

15

20

25

Los materiales ciclados de este invento pueden obtenerse tratando el material ciclo C-12 o biciclo con un donador de protones o un aceptor de electrones. Aunque no se ha dilucidado completamente el mecanismo de la reacción, se cree actualmente que el donador de protones forma un producto intermedio en el que uno de los dobles enlaces contiene un protón o una carga positiva y que esta carga lo hace reactivo. Son ejemplos de estos materiales donadores de protones el ácido sulfúrico y diversos ácidos fosfóricos incluidos los ácidos ortofosfórico diluido, fosfórico concentrado y fosfóricos superiores, tales como ácidos pirofosfórico y polifosfórico. Un agente de ciclación preferido es el ácido fosfórico al 85 %. El trifluoruro de boro es también un agente de ciclación útil. A menos que se indique lo contrario, todas las partes, proporciones, porcentajes y relaciones se dan en peso.

30

El presente invento se ilustra además en los dibujos que se acompañan, donde

Las Figuras 1 y 2 son, respectivamente, los espectros de absorción en el infrarrojo y de RMN del biciclo



340761

1 C-12 ciclado;

La Figura 3 es un espectro de absorción en infrarrojo de ciclo C-12 ciclado; y

5 La Figura 4 es un espectro de absorción en infrarrojo de ciclo C-12 epoxiciclado.

En general, el ciclo C-12 existe a purezas del 90 % y más y puede ser utilizado en esta forma.

10 No obstante, generalmente se prefiere en la práctica de este invento refinar el material hasta una pureza del 100 % prácticamente. Esta purificación se realiza fácilmente por destilación fraccionada.

15 Un agente epoxidante utilizado en la realización del procedimiento de este invento es un ácido percarboxílico orgánico. En general, puede utilizarse con éxito en este invento cualquier ácido percarboxílico orgánico, alifático o aromático, de 1 a 10 átomos de carbono aproximadamente. Preferiblemente se utilizan en el procedimiento de este invento los ácidos percarboxílicos aromáticos como perbenzoico, perftálico y cloroperbenzoico y los ácidos percarboxílicos alifáticos como el ácido perfórmico. Un ácido carboxílico orgánico preferido para uso en este invento es el ácido peracético. Generalmente se prefiere utilizar prácticamente 20 1 mol del perácido orgánico por cada mol de ciclo C-12 a tratar.

25 Para garantizar buenos rendimientos de biciclo C-12 debe encontrarse presente un reactivo alcalino. Aunque la mezcla de reacción de este invento debe ser prácticamente anhidra, el término "reactivo alcalino" en el sentido utilizado aquí significa un material que daría reacción alcalina a la mezcla en medios acuosos. Pueden ser utilizadas 30



340761

1 para este fin una amplia variedad de sales de base fuerte
y un ácido más débil. Un material preferido para controlar
el pH es el acetato sódico anhidro.

5 El tratamiento de ciclo C-12 con agente epoxidante
se lleva a cabo de preferencia en un vehículo de reacción
inerte. Es preferible que este vehículo de reacción sea un
disolvente de los componentes de la mezcla de reacción o
un líquido en el que se dispersen fácilmente estos últimos.
10 El vehículo tiene por objeto asegurar un contacto más ínti-
mo de los ingredientes de la mezcla de reacción y facilitar
el control de la temperatura, así como moderar la reacción.
Los vehículos adecuados para uso en el procedimiento com-
prenden los hidrocarburos clorados como cloroformo y tetra-
cloruro de carbono, materiales aromáticos como benceno y
15 tolueno y disolventes oxigenados como éter dietílico. Un
vehículo preferido en la práctica de este aspecto del in-
vento es el cloruro de metileno.

La epoxidación puede llevarse a cabo en un intervalo
bastante amplio de temperaturas, dependiendo de la concen-
20 tración particular de las sustancias reaccionantes, del
tamaño de la vasija de reacción y del otro equipo disponi-
ble y de factores análogos. A una temperatura demasiado ba-
ja, la reacción requiere un periodo de tiempo desusadamente
largo, mientras que a una temperatura demasiado alta la
25 reacción resulta indebidamente rápida. De hecho, a una tem-
peratura excesivamente elevada, la velocidad de reacción
puede llegar a ser tan alta que la reacción sea explosiva.
Por consiguiente, es aconsejable realizar la reacción de
epoxidación a temperaturas comprendidas entre -15°C y 30°C
30 aproximadamente.

13 JUN



340761

1 El tiempo requerido para la reacción de epoxidación
varía inversamente con la temperatura y debe ser suficiente
para proporcionar una reacción muy completa. La reacción se
5 controla convenientemente introduciendo el ciclo C-12 y el
vehículo, en su caso, en una vasija de reacción provista
de un dispositivo de mezcla y un medio de transferencia del
calor y añadiendo después lentamente la cantidad requerida
de agente de epoxidación. Si es necesario, la masa reaccio-
nante puede mantenerse dentro del intervalo de temperatura
10 deseado después de haber añadido todo el agente hasta que
la reacción sea completa.

En general, se requieren para la adición del ácido
percarboxílico de 2 a 5 horas aproximadamente, a una tempe-
ratura comprendida entre -15° y 30°C aproximadamente. La
15 reacción puede llevarse a cabo a presiones superiores o in-
feriores a la atmosférica, pero si se emplea una presión
inferior a la atmosférica no debe ser tan baja que se pro-
duzca la ebullición o una evaporación importante del vehí-
culo o de cualquiera de las sustancias reaccionantes. De
20 preferencia la reacción se realiza a la presión atmosférica.
Como esta reacción es sensible a la presencia del agua, no
debe llevarse a cabo en atmósfera muy húmeda, aunque no es
necesario excluir el aire. Si se desea, la reacción puede
realizarse en atmósfera inerte, por ejemplo nitrógeno, ar-
25 gon y similares.

Quando la reacción de epoxidación es prácticamente
completa, se termina mediante la adición de agua. El agua
se mezcla con el material orgánico y a continuación se se-
para del mismo, siendo la forma más rápida la decantación en
30 tre la capa orgánica y la capa acuosa.



340761

1

La mezcla que contiene el producto de reacción puede ser purificada ulteriormente mediante la adición de un agente reductor para inactivar las trazas de agente epoxidante. Por ejemplo, puede tratarse la capa orgánica con una solución acuosa de un reactivo como el sulfato ferroso amónico. El producto de reacción generalmente se desacidula después, por ejemplo con solución acuosa de bicarbonato sódico, para eliminar las últimas trazas de materiales ácidos. El biciclo C-12 se obtiene a partir de la mezcla de reacción destilando después del lavado y decantación de la capa orgánica.

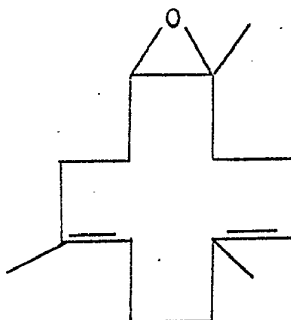
5

10

15

El producto de reacción es un líquido transparente con un olor intenso y persistente a ámbar leñoso. Tiene un punto de ebullición de 106-108°C a 1,0 mm de mercurio y un n_D^{20} de 1,5046-1,5053. Los espectros infrarrojo, RMN y de masas concuerdan con varios isómeros geométricos posibles, entre los que se encuentra el de estructura

20



25

Los derivados biciclo C-12 se producen por tratamiento con hidrógeno en presencia de un catalizador de la hidrogenación tal como níquel, paladio, platino, rodio o sales de los mismos. Los catalizadores de hidrogenación preferidos son el paladio y sus sales, por ejemplo cloruro de paladio.

30

340761

13



1 Cuando se desea el derivado dihidrobiciclo C-12,
el material se trata con 1 mol de hidrógeno. El tetrahi-
dro-derivado puede obtenerse utilizando 2 o más moles de
hidrógeno. Debe entenderse que pueden obtenerse mezclas de
5 biciclo C-12 y dihidro-derivado o de dihidro- y tetrahi-
dro-derivado variando la cantidad de hidrógeno hasta 2 mo-
les. La hidrogenación puede llevarse a cabo a presiones
comprendidas entre la atmosférica y unas 200 psig (14 kg/
cm²). Se prefieren las presiones superiores a la atmosfé-
rica del orden de 100 psig (7 kg/cm²) porque la reacción
10 se produce de forma más rápida y más completa en estas con-
diciones de presión.

 Para llevar a cabo la hidrogenación, puede introdu-
cirse directamente el catalizador en el biciclo C-12, tra-
tando después la mezcla con hidrógeno. Es preferible mez-
clar un vehículo de reacción inerte con el biciclo C-12 en
15 el proceso de hidrogenación. Por ejemplo, son vehículos de
reacción convenientes los alcanoles inferiores, siendo el
etanol un vehículo preferido.

20 La temperatura empleada puede variar entre la tem-
peratura ambiente y más de 100°C y de preferencia se man-
tiene entre 80 y 100°C. A temperaturas bajas, el hidrógeno
solo se absorbe lentamente, mientras que a temperaturas
muy superiores a 100°C la reacción se produce tan rápida-
mente que su control plantea problemas.
25

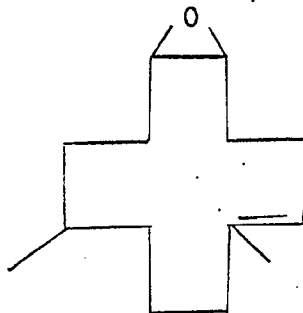
 El biciclo C-12 hidrogenado se recupera de la mez-
cla de reacción por filtración para separar el catalizador
sólido y una destilación subsiguiente para eliminar el
vehículo de reacción utilizado. Es preferible realizar la
destilación para separar el vehículo a vacío. Si se desea,
30

340761

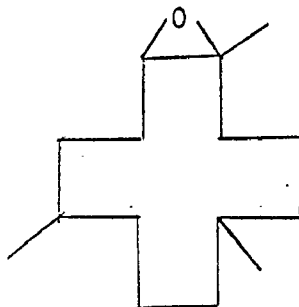


1 el material hidrogenado puede purificarse aun más por des-
tilación fraccionada.

5 La hidrogenación del biciclo C-12 con 1 mol de hi-
drógeno produce dihidro-derivados que incluyen el 1,5,9-
trimetil-13-oxabicyclo [10.1.0] tridec-4-eno. Se trata de un
aceite incoloro con un olor a ámbar leñoso, un punto de
ebullición de 72°C a 0,2 mm de mercurio y un n_D^{20} de 1,5021.
Los espectros indican un peso molecular de 222 y que la es-
10 tructura del compuesto es la siguiente:



15 Cuando se emplean 2 moles de hidrógeno en la hidro-
genación, se obtiene 1,5,9-trimetil-13-oxabicyclo [10.1.0]
tridecano. El material es un aceite incoloro con una fra-
gancia a ámbar leñoso similar a la del biciclo C-12, un
punto de ebullición de 72°C a 0,2 mm de mercurio y un n_D^{20}
20 de 1,4975. La espectroscopía de masas que indica un peso
molecular de 224 corrobora la estructura descrita:



25 La ciclación del ciclo C-12 o del biciclo C-12 se
lleva a cabo de preferencia en presencia de un vehículo de
reacción , preferiblemente un vehículo en el que las sus-
30

740761



1 tancias reaccionantes sean solubles o se dispersen fácil-
mente. Son ejemplos de disolventes adecuados los disolven-
tes aromáticos y aromáticos sustituidos, como benceno, to-
lueno, xileno y clorobenceno, los disolventes alifáticos
5 como hexano y los hidrocarburos alifáticos clorados. El ben-
ceno y el tolueno son vehículos preferidos.

La ciclación del ciclo C-12 se realiza mezclando en
cualquier orden el vehículo, el agente de ciclación y el
ciclo C-12. La temperatura de ciclación puede variar entre
10 la temperatura ambiente o algo más baja, por ejemplo 25°C,
y 300°C, aunque en muchos casos es aconsejable emplear tem-
peraturas altas de 200°C o menos. Las temperaturas más ba-
jas dan lugar a tiempos de reacción muy largos, de forma
que es preferible utilizar temperaturas más altas, que de-
penden del agente de ciclación y del vehículo de reacción
15 utilizado. Las temperaturas del extremo superior del in-
tervalo pueden ser la causa de que se produzcan reacciones
secundarias con más rapidez que la ciclación deseada, redu-
ciendo así el rendimiento.

20 Otro factor que determina la temperatura de cicla-
ción es el punto de ebullición o de fusión del vehículo de
reacción. La reacción puede llevarse a cabo a presiones su-
periores o inferiores a la atmosférica y, en general, la
más conveniente y aconsejable es la presión atmosférica.
25 Por consiguiente, en general es preferible realizar la reac-
ción de ciclación a la temperatura de ebullición del vehí-
culo o menor y utilizando un vehículo a la temperatura de
reflujo se consigue fácilmente el control de la misma. Así,
para ciclar el ciclo C-12, pueden utilizarse temperaturas
30 comprendidas entre 25° y 300°C, aunque es aconsejable un

340761

13



1 límite superior de temperatura de 200°C. La forma más adecuada de realizar esta reacción de ciclación es a temperaturas comprendidas entre 100° y 130°C. A estas temperaturas la reacción puede realizarse entre unos 15 minutos y unas
5 10 horas, dependiendo el tiempo efectivo del agente de ciclación, del vehículo, de la presión y del tipo de producto ciclado deseado.

10 Para ciclar el bicicleta C-12, se prepara una mezcla de vehículos y agente de ciclación y después se añade el bicicleta C-12 a lo largo de un periodo comprendido entre 2 y 8 horas aproximadamente, mientras que la temperatura se mantiene, de preferencia, entre 30° y 40°C. Un intervalo de temperaturas preferido para llevar a cabo la reacción de ciclación es de 32° a 35°C aproximadamente. El tiempo requerido varía inversamente con la temperatura. Si la adición
15 se verifica demasiado rápidamente y la temperatura es muy alta, puede producirse cierta degradación del bicicleta C-12, pero las temperaturas de reacción muy bajas requieren tiempos desusadamente largos para completar la reacción. Por
20 consiguiente, es preferible llevar a cabo esta reacción en condiciones tales que se requiera de 4 a 8 horas para completar prácticamente la reacción.

25 Una vez completada la reacción de ciclación, se añade agua para lavar el material orgánico que después se decanta. El producto de reacción puede ser sometido a uno o más lavados y después se trata con un agente alcalinizante, por ejemplo un álcali fuerte como hidróxido sódico o la sal de una base fuerte y un ácido débil como bicarbonato sódico, para eliminar las últimas trazas de acidez.

30 Una vez completada la reacción de ciclación y des-

340761¹³



1 pués de neutralizada y lavada la mezcla de reacción, es pre-
ferible purificar más el producto, por ejemplo por destila-
ción o extracción. Se ha hallado que la destilación fraccio-
5 nada es especialmente satisfactoria para purificar el pro-
ducto. Cuando se desea una pureza aún mayor, el producto
puede purificarse por técnicas cromatográficas preparato-
rias.

10 El ciclo C-12 ciclado producido de acuerdo con este
invento puede ser tratado después con un agente de epoxida-
ción para formar los derivados epoxidados. Los epoxi-deri-
vados de ciclo C-12 ciclado se preparan prácticamente de la
misma forma que el biciclo C-12 a partir de ciclo C-12.

15 En el caso del biciclo C-12 ciclado destilado, se ha
hallado que es preferible utilizar en perfumeria el mate-
rial ciclado que forma una mezcla de punto de ebullición
constante, determinada por análisis cromatográfico de gas-
líquido. Por este método se obtiene 1,5,9-trimetil-13-oxa-
bicyclo [10.1.0] trideca-4,8-dieno en forma de líquido trans-
parente con un punto de ebullición de 95-100°C a 0,4 mm de
20 mercurio, un n_D^{20} de 1,5040-1,5101, el espectro de absor-
ción en infrarrojo (IR) indicado en la Figura 1 y el espec-
tro de resonancia magnética nuclear (RMN) indicado en la
Figura 2. Este material tiene un agradable olor leñoso y
alcanforado. En el espectro de la Figura 2, el pico de in-
25 flexión alrededor de 5,3 ppm en el gráfico se presenta en
forma amplificada inmediatamente encima de la gráfica com-
pleta. El espectro IR se obtiene en un espectrofotómetro
Beckman Modelo IR4 en las condiciones indicadas y el espec-
tro RMN se obtiene en un Varian Modelo A 60 a los paráme-
30 tros indicados.

340761

13



1 El ciclo C-12 ciclado es un líquido que tiene frac-
ciones que hierven , por ejemplo, a 106-128°C a 1,0-1,5 mm
de mercurio, presentando las fracciones de punto de ebulli-
ción más baja un n_D^{20} de 1,5045, aumentando hasta 1,5104
5 para las fracciones de punto de ebullición más alto. Des-
pués de ulterior tratamiento para epoxidar el material ci-
clado, el ciclo C-12 epoxiciclado es un líquido cuyas frac-
ciones hierven a temperaturas de 120-134°C a 1,6-1,3 mm de
mercurio. El n_D^{20} varía entre 1,4948 para las fracciones de
10 punto de ebullición más bajo y 1,4982 para las de punto de
ebullición más alto. El ciclo C-12 ciclado tiene el espec-
tro de absorción en infrarrojo indicado en la Figura 3 y
el ciclo C-12 epoxiciclado el indicado en la Figura 4. Los
espectros IR de las Figuras 3 y 4 se obtienen en las condi-
15 ciones indicadas. El ciclo C-12 epoxiciclado presenta un in-
tenso y agradable olor leñoso y alcanforado que es persis-
tente. Debe hacerse notar que la combinación de bicicleta
C-12 ciclado y ciclo C-12 epoxiciclado da un material fra-
gante con un intenso olor inicial y excelente persistencia.

20 El derivado alcohólico de bicicleta C-12 se prepara
tratando el bicicleta-derivado con un agente reductor para
formar el alcohol. De esta reacción deben estar excluidos
el agua y el oxígeno y es preferible conducir la reacción
en atmósfera inerte, por ejemplo de nitrógeno, argon y si-
25 milares. Se prefiere especialmente realizar la reacción ba-
jo una manta de nitrógeno seco.

30 El agente reductor conveniente para la preparación
del alcohol es el hidruro de litio y aluminio. De preferen-
cia la reacción se lleva a cabo en presencia de un vehícu-
lo que sea disolvente del agente reductor. Cuando se emplea



340761

13

1 como agente reductor hidruro de litio y aluminio, pueden
usarse como disolventes productos tales como "Diglyme"
(dietilenglicol-dimetil-éter), siendo particularmente ade-
cuado para este proceso el tetrahidrofurano. Este último
5 también es de gran valor para controlar la reacción, por-
que la masa puede mantenerse a la temperatura de reflujo
del disolvente.

Es conveniente realizar la reducción a temperaturas
comprendidas entre 60 y 200°C. Los disolventes de los agen-
tes reductores determinan en general las temperaturas su-
periores a las que puede llevarse a cabo la reacción. A
10 temperaturas inferiores al intervalo deseado, la reducción
es indebidamente lenta. Pueden emplearse presiones superio-
res a la atmosférica para elevar la temperatura de ebulli-
ción del disolvente o agente dispersante y para permitir la
operación a temperaturas ligeramente más altas. El tiempo
15 requerido para la reducción debe variar, preferiblemente,
entre 2 y 10 horas.

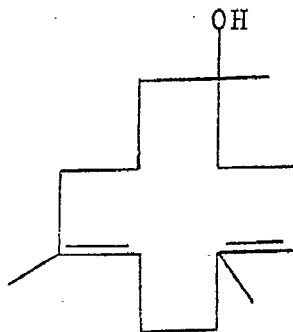
Después de haberse formado el alcohol por reducción,
20 se añade agua lentamente a la masa de reacción y los pro-
ductos alcalinos se neutralizan después mediante adición de
un ácido adecuado como el ácido acético. El alcohol formado
se separa de la masa de reacción con un disolvente adecuado,
como el éter dietílico.

25 La mezcla de isómeros geométricos del 1,5,9-trime-
tilociclododeca-4,8-dien-1-ol así preparada es un líquido
transparente con un punto de ebullición de 113-118°C a
0,1 mm de mercurio y un n_D^{20} de 1,5134-1,5143. Este alcohol
tiene un persistente olor leñoso y a hojas verdes. Un com-
30 ponente de esta mezcla puede ser representado por la fórmu-



340761

1 la estructural:



5

10

15

20

La mezcla de isómeros cetónicos de este invento puede prepararse mediante una reacción similar a la utilizada para formar el epóxido, con la excepción de que se prescinde del agente alcalinizante o regulador del pH en el ácido percarboxílico. Para la producción de cetona se emplean iguales tiempos, temperaturas, presiones y vehículos inertes que los descritos anteriormente en relación con el biciclo C-12. La mezcla de productos de reacción cetónicos se lava con agua y un agente reductor acuoso para descomponer el ácido percarboxílico que no haya reaccionado. Después de lavar la capa orgánica hasta dar reacción neutra frente al papel de tornasol, se destila a vacío para eliminar el vehículo de reacción inerte. El tratamiento del producto con un agente alcalinizante, como solución acuosa de bicarbonato sódico, puede ser empleado para asegurar la eliminación de cualquier ácido residual.

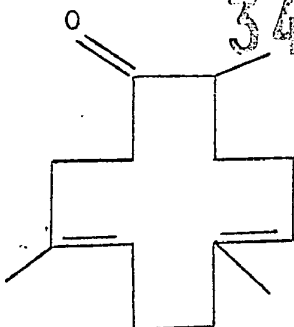
25

A continuación se somete el producto a destilación fraccionada para obtener 1,5,9-trimetilododeca-5,9-dien-2-ona en forma de líquido transparente, con un punto de ebullición de 128-131°C a 2,6 mm de mercurio y un n_D^{20} de 1,5050-1,5057. El material puede ser representado por la fórmula estructural:

30



340761



1

5

10

15

20

25

30

Los nuevos derivados de ciclododecadieno de este invento son particularmente adecuados para uso como perfumes, como materiales modificadores de la fragancia y en la preparación de composiciones perfumadas. Se adaptan muy bien a la perfumería en la que se requiere un aroma leñoso. El bicyclo C-12 ciclado es particularmente notable por su persistente olor leñoso y alcanforado y el ciclo C-12 epoxiclado por su intenso olor leñoso. El bicyclo C-12 y el alcohol también poseen un persistente olor a ámbar leñoso, con sobretonos alcanforados. Para preparar un tipo de perfume ambarino leñoso pueden combinarse los materiales de este invento con muchos tipos de materiales odoríferos tales como productos florales, almizcle, benjuí, productos aldehídicos, musgo del roble, productos orientales y hechos. Los nuevos materiales de este invento también pueden combinarse con los aditivos habituales de los perfumes, como aceites naturales, aceites sintéticos, ésteres, aldehidos, cetonas, alcoholes, lactonas, fijadores, disolventes, dispersantes, emulsionantes, agentes superficialmente activos, propulsores de aerosoles y similares.

Debe entenderse que los materiales ciclados, el alcohol y la cetona pueden hidrogenarse, si se desea, para producir los dihidro- o tetrahidro-derivados, como se ha descrito anteriormente en relación con la producción de los dihidro- y tetrahidro-derivados del propio bicyclo C-12.

340761³



1 Los siguientes ejemplos ilustran realizaciones del
invento en la forma preferida actualmente para ponerlo en
práctica. Debe entenderse que estos ejemplos son ilustrati-
vos y que el invento debe considerarse restringido a los
5 mismos solamente en la forma indicada en las Reivindicacio-
nes adjuntas.

EJEMPLO I

Preparación de biciclo C-12

10 Una mezcla de 3 litros de cloruro de metileno anhi-
dro, 820 g (10 moles) de acetato sódico anhidro y 1020 g
(5 moles) de 1,5,9-trimetilciclododeca-1,5,9-trieno se in-
troduce en una vasija de reacción provista de agitador, ter-
mómetro y embudo de decantación. La masa de reacción agita-
da se lleva a 0°C y se mantiene a esa temperatura durante
15 un periodo de 3 horas, mientras se añaden 1005 g (5,5 mo-
les) de ácido peracético al 40 %. La masa de reacción se
mantiene a 0,5°C durante 1 hora más.

20 A continuación se lava la capa orgánica con 2 litros
de agua para detener la reacción y se decanta. La capa or-
gánica se lava con un volumen igual de una solución acuosa
al 5 % de sulfato ferroso amónico para eliminar cualquier
residuo de ácido peracético. Después se decanta la capa or-
gánica, se trata con una solución acuosa saturada de bicar-
bonato sódico y se destila para obtener 944 g de 1,5,9-
25 trimetil-13-oxabiciclo [10.1.0] trideca-4,8-dieno.

30 Este material es un líquido transparente con un in-
tenso olor a ámbar leñoso. Tiene un punto de ebullición de
106-108°C a 1,0 mm de mercurio y un n_D^{20} de 1,5046-1,5033.
Los datos espectrográficos RMN, IR y de masas, concuerdan
por completo con la estructura descrita.

340761

13



1 480 g de benceno se introduce en un matraz provisto de agi-
tador, condensador de reflujo, termómetro y embudo de de-
cantación. La mezcla se lleva a una temperatura de unos
34°C y después se mantiene a 32-35°C mientras se añaden
5 957 g del biciclo C-12 preparado en el Ejemplo I, a lo lar-
go de un periodo de 1-2 horas.

Después de 6 horas de agitación continua a 32-35°C,
la masa de reacción se añade sobre un volumen igual de
agua. Se decanta la capa orgánica y se lava, hasta que da
10 reacción neutra frente al papel de tornasol, con una solu-
ción acuosa saturada de bicarbonato sódico y después se
destila en una columna de Podbielniak de 24 pulgadas
(60 cm).

Se obtienen aproximadamente 750 g de una mezcla de
15 punto de ebullición constante del material ciclado, deter-
minada por análisis cromatográfico de gas-líquido. Este ma-
terial tiene un agradable olor leñoso y alcanforado, un
punto de ebullición de 32-36°C a 1,1 mm de mercurio, un
20 n_D^{20} de 1,5040-1,5101, el espectro de absorción en infrarro-
jo indicado en la Figura 1 y el espectro RMN indicado en la
Figura 2.

EJEMPLO V

1,5,9-Trimetilociclododeca-4,8-dien-1-ol

Una mezcla de 19 g de hidruro de litio y aluminio y
25 500 ml de tetrahidrofurano se introduce en un matraz de
reacción provisto de agitador, condensador de reflujo y em-
budo de decantación, después de lo cual se purga el matraz
con nitrógeno seco. Desde el embudo de decantación se añade
sobre el matraz, a lo largo de un periodo de 2 horas, una
30 mezcla de 51 g de 1,5,9-trimetil-13-oxabicyclo[10.1.0]tri-

340761



1 deca-4,8-dieno y 100 ml de tetrahidrofurano, mientras se mantiene la mezcla a reflujo suave. La calefacción se prosigue después durante 6 horas más para mantener la mezcla a reflujo.

5 A continuación se enfría la mezcla de reacción a la temperatura ambiente y se añaden lentamente 32 g de agua. Después se añaden sobre el agua y la mezcla de reacción 30 ml de ácido acético al 52 % y la mezcla se extrae con un volumen igual de éter dietílico.

10 El éter dietílico se separa por destilación para obtener 15 g de 1,5,9-trimetilciclododeca-4,8-dien-1-ol en forma de líquido transparente, con un punto de ebullición de 113-118°C a 0,1 mm de mercurio y un n_D^{20} de 1,5134-1,5143. Los datos de resonancia magnética nuclear indican
15 que el material es un alcohol terciario.

EJEMPLO VI

1,5,9-Trimetilciclododeca-5,9-dien-2-ona

20 Una mezcla de 612 g de 1,5,9-trimetilciclododeca-1,5,9-trieno y 1800 ml de cloruro de metileno se introduce en un matraz provisto de agitador, termómetro, condensador de reflujo y embudo de decantación. La mezcla se lleva a una temperatura de 0°C aproximadamente y se añaden 605 g de ácido peracético al 40 %, durante un periodo de 3 horas, mientras se mantiene la mezcla a 0-5°C con agitación. Se
25 prosigue la agitación durante 3 horas después de completada la adición de ácido peracético.

30 Después se lava la masa de reacción con un volumen igual de solución acuosa al 5 % de sulfato ferroso amónico para destruir el ácido peracético que no ha reaccionado. A continuación se lava la capa orgánica hasta neutralidad fre



340761

13

1 te al papel de tornasol y el disolvente se separa por destilación a vacío. El producto final se destila en una columna de alambre de tántalo de 3 pies (91 cm).

5 Se obtienen 106 g de 1,5,9-trimetilciclododeca-5,9-dien-2-ona en forma de líquido incoloro como el agua, con un punto de ebullición de 128-131°C a 2,6 mm de mercurio y un n_D^{20} de 1,5050-1,5057.

EJEMPLO VII

Ciclo C-12 ciclado

10 En un matraz de reacción de 1 litro, provisto de agitador, termómetro, condensador de reflujo y manta de calefacción, se introducen 250 g de benceno, 250 g de ácido polifosfórico y 250 g de trimetilciclododecatrieno. La masa se agita y calienta a reflujo durante 8 horas, después
15 de lo cual la masa de reacción se separa en dos fases: una fase orgánica y una fase acuosa ácida. Se decanta la fase orgánica y la fase acuosa ácida se lava con un volumen de benceno.

20 La capa bencénica se lava con tres volúmenes de solución saturada de cloruro sódico, se seca sobre sulfato magnésico y se filtra. Se recupera el benceno y se destila el producto. El producto resultante es una mezcla de isómeros con un intervalo de ebullición de 106-128°C a 1,0-1,5 mm de mercurio y un intervalo de n_D^{20} de 1,5045-1,5104. El
25 espectro infrarrojo de este material es igual al indicado en la Figura 3.

EJEMPLO VIII

Ciclo C-12 epoxiciclado

30 En un matraz de reacción de 3 litros, provisto de agitador, termómetro, condensador de reflujo y embudo de

340761

13



1 decantación, se introducen 1000 ml de cloruro de metileno
(CH₂Cl₂), 180 g de acetato sódico anhidro y 238 g del ciclo
C-12 ciclado producido en el Ejemplo VII. La masa de
reacción se enfría a 0°C y se agita durante un periodo de
5 3 horas, durante el cual se añaden gota a gota 248 g de
ácido peracético al 40 %.

Quando se ha completado la adición de ácido peracé-
tico, se continúa agitando durante un periodo de 3 horas,
a una temperatura comprendida entre 0° y 5°C. Después se
10 deja en reposo la masa reaccionante durante toda la noche.
Al cabo de un periodo de 12 horas aproximadamente, se de-
termina el contenido en peróxido de la masa de reacción. Se
añade sobre la misma 1 litro de agua y después la masa se
agita y se transfiere a un embudo de decantación.

15 La capa orgánica se separa y se lava con un volumen
de solución acuosa de cloruro sódico, dos volúmenes de sul-
fato férrico amónico [FeNH₄(SO₄)₂] al 10 %, dos veces con
dos volúmenes de bicarbonato sódico saturado y dos volúme-
nes de cloruro sódico saturado. A continuación se seca la
20 masa de reacción sobre sulfato magnésico y se filtra y el
disolvente se recupera a 50°C y 10 mm de mercurio. El peso
crudo del producto epoxidado es 256 g.

A continuación se destila el producto para obtener
ciclo C-12 epoxiciclado, en forma de un líquido con un in-
25 tervalo de ebullición de 120-134°C a 1,6-1,3 mm de mercurio
y un intervalo de n_D²⁰ de 1,4948-1,4922. El espectro IR
es el indicado en la Figura 4. El material tiene un intenso
y agradable olor leñoso y alcanforado.



340761

EJEMPLO IX

Composición perfumada

Se prepara una composición perfumada mezclando los siguientes ingredientes en las proporciones indicadas:

<u>Ingredientes</u>	<u>Partes</u>
Aceite de bergamota	150
Aceite de naranja (Florida)	75
Aceite de limón (California), C.P.	15
"IMGA" (Gamma-metil-ionona)	20
Biciclo C-12 ciclado preparado en el Ejemplo IV	50
Eugenol, U.S.P.	10
"Lyrall" (hidroximetilpentilciclohexencarboxaldehído)	30
Acetato de estiralilo	5
Ylang extra	4
Petitgrain SA	25
Pachulí oscuro	5
Aceite de camomila a granel	1

EJEMPLO X

Se prepara una segunda composición perfumada mezclando los siguientes ingredientes en las proporciones indicadas:

<u>Ingredientes</u>	<u>Partes</u>
Composición perfumada preparada en el Ejemplo IX	390
Alcohol de biciclo C-12 preparado en el Ejemplo V	50

Cada una de estas dos composiciones básicas perfumadas se mezcla después con etanol acuoso, se enfría y se filtra para producir una colonia terminada. Las dos colonias



1 así preparadas tienen un aroma cítrico, con una nota de fragancia leñosa, ambarina y alcanforada.

Estas composiciones básicas también pueden utilizarse para aromatizar jabones u otros artículos de tocador como lociones, aerosoles y similares. Los otros derivados preparados de acuerdo con este invento se utilizan de forma análoga, como ilustra también el siguiente Ejemplo.

EJEMPLO XI

Se prepara la siguiente composición perfumada:

<u>Ingredientes</u>	<u>Cantidad (gramos)</u>
10 Casia absoluta	60
Metil-ionona	60
Jazmín extra	80
Aceite de neroli, bigarada	60
15 Aceite de pachulí	60
Vainillina	60
Violeta	60
Ciclo C-12 epoxiциclado producido en el	
Ejemplo VIII	60
20 Aceite de limón	80
Aceite de geráneo rosa	120
Aceite de lavanda, francés	120
Aceite de naranja dulce	80
Extracto de almizcle, 3 %	50
25 Extracto de civeta, 3 %	50
	1.000

Se evalua la mezcla anterior y se halla que posee un alto grado de riqueza y persistencia en su nueva calidad leñosa y ambarina.

30

340761-7

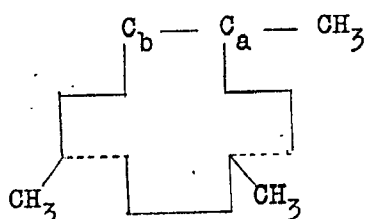


REIVINDICACIONES

1

1. Un método de preparación de compuestos aromáti-
cos de fórmula:

5



I

10

donde $C_b - C_a - CH_3$ es $H-C \begin{matrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ | \quad | \end{matrix} C-CH_3$, $H_2C - \begin{matrix} OH \\ | \end{matrix} C - CH_3$

o $\begin{matrix} O & H \\ || & | \\ C & - C - CH_3 \\ | & | \end{matrix}$ y las líneas de puntos representan enlaces sencillos o dobles; los derivados ciclados cuando

15

$C_b - C_a - CH_3$ es $H-C \begin{matrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ | \quad | \end{matrix} C-CH_3$ o $HC = C - CH_3$ y los pro-
ductos epoxi de dichos derivados ciclados cuando $C_b - C_a - CH_3$
es $HC = C - CH_3$ y mezclas de estos compuestos, caracteriza-
do por

20

(a) hacer reaccionar 1,5,9-ciclododecatrieno-1,5,9 con
un ácido percarboxílico orgánico, en condiciones
anhídras, en presencia de un reactivo alcalino, pa-
ra formar 1,5,9-trimetil-13-oxabicyclo [10.1.0]
trideca-4,8-dieno o con un ácido percarboxílico -
orgánico, en ausencia de reactivo alcalino, para
formar 1,5,9-trimetilciclododeca-5,9-dien-2-ona -
y/o

25

(b) ciclar el 1,5,9-trimetil-13-oxabicyclo 10.1.0
trideca-4,8-dieno o el 1,5,9-trimetilciclododeca-
trieno-1,5,9 con un agente de ciclación, donador
de protones,

30

y, si se desea realizar una o más de las siguientes opera-
ciones:

340767



1

(c) reducir catalíticamente los productos en las operaciones (a) y (b) para reducir uno o más enlaces insaturados o para producir mezclas de éstos,

5

(d) reducir el 1,5,9-trimetil-13-oxabicyclo [10.1.0] trideca-4,8-dieno con un hidruro de metal alcalino para formar 1,5,9-trimetilciclododeca-4,8-dien-1-ol

(e) epoxidar los productos ciclados formados en la operación (b) con un ácido percarboxílico, en presencia de un reactivo alcalino.

10

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, para la preparación de 1,5,9-trimetil-13-oxabicyclo [10.1.0] trideca-4,8-dieno y derivados del mismo, caracterizado por hacer reaccionar 1,5,9-trimetilciclododeca-1,5,9-trieno con un ácido percarboxílico orgánico, en condiciones prácticamente anhidras, en presencia de un reactivo alcalino para epoxidar a dodecatrieno.

15

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1 ó 2, caracterizado por llevar a cabo la reacción en presencia de un vehículo orgánico inerte.

20

4. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque la temperatura se mantiene dentro del intervalo comprendido entre -15°C y 30°C aproximadamente.

25

5. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4 caracterizado porque la temperatura se mantiene dentro del intervalo comprendido entre 0°C y 5°C aproximadamente.

30

6. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el ácido es ácido peracético.

7. Un procedimiento según la Reivindicación 2, caracte

3407617 MAY 1961



- 1 terizado porque el biciclotridecadieno formado se trata con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación - para formar un derivado hidrogenado seleccionado entre el - grupo formado por 1,5,9-trimetil-13-oxabicyclo [10.1.0] tri-
- 5 dec-4-eno y 1,5,9-trimetil-13-oxabicyclo [10.1.0] tridecano.
8. Un procedimiento según la Reivindicación 2, ca-
racterizado porque el tridecadieno se reduce con hidruro de litio y aluminio para formar 1,5,9-trimetilciclododeca-4,8-dienol-1.
- 10 9. Un procedimiento según la Reivindicación 1, ca-
racterizado por tratar de un material seleccionado entre el grupo formado por 1,5,9-trimetilciclododecatrieno-1,5,9 y - 1,5,9-trimetil-13-oxabicyclo [10.1.0] trideca-4,8-dieno con un donador de protones para ciclar el material.
- 15 10. Un procedimiento según la Reivindicación 8, ca-
racterizado porque, cuando se usa 1,5,9-trimetilciclododeca-
trieno-1,5,9, el producto ciclado se trata con un agente de epoxidación perteneciente al grupo formado por ácidos percarboxílicos en presencia de un reactivo alcalino, y peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador, para epoxidar el -
- 20 material ciclado.
11. Un procedimiento según la Reivindicación 1 para la producción de 1,5,9-trimetilciclododeca-4,8-dien-2-ona, caracterizado por hacer reaccionar 1,5,9-trimetilciclododeca-1,5,9-trieno con un ácido percarboxílico en condiciones
- 25 prácticamente anhidras.
12. Un método según la Reivindicación 1, caracteri-
zado porque dicho 1,5,9-ciclododeca-derivado es 1,5,9-tri-
metil-13-oxabicyclo [10.1.0] trideca-4,8-dieno.
- 30 13. Un método según la Reivindicación 1, caracteri-



340761

-7 MA

1 zado porque dicho 1,5,9-ciclododeca-derivado es 1,5,9-trime
til-13-oxabicyclo [10.1.0] tridec-4-eno.

5 14. Un método según la Reivindicación 1, caracteri-
zado porque dicho 1,5,9-ciclododeca-derivado es 1,5,9-trime
til-13-oxabicyclo [10.1.0] tridecano.

10 15. Un método según la Reivindicación 1, caracteri-
zado porque dicho 1,5,9-ciclododeca-derivado es 1,5,9-trime
til-13-oxabicyclo [10.1.0] trideca-4,8-dieno ciclado que --
tiene un punto de ebullición de 95-100°C a 0,4 mm de mercurio y un n_D^{20} de 1,5040-1,5101, el espectro de absorción en infrarrojo indicado en la Figura 1 y el espectro RMN indicado en la Figura 2.

15 16. Un método según la Reivindicación 1, caracteri-
zado porque dicho 1,5,9-ciclododeca-derivado es 1,5,9-trime
tilciclododecatrieno-1,5,9 que tiene un intervalo de ebullición de 106°C a 128°C a 1,0-1,5 mm de mercurio y el espectro de absorción en infrarrojo indicado en la Figura 3.

20 17. Un método según la Reivindicación 1, caracte-
rizado porque dicho 1,5,9-ciclododeca-derivado es 1,5,9-tri
metilciclododecatrieno-1,5,9 epoxiciclado que tiene un in-
tervalo de ebullición de 120 a 134°C a 1,6-1,3 mm de mercurio y el espectro de absorción en infrarrojo indicado en -
la Figura 4.

25 18. Un método según la Reivindicación 1, caracte-
rizado porque dicho 1,5,9-ciclododeca - derivado es 1,5,9-tri
metilciclododeca-5,9-dien-2-ona.

19. Un método según la Reivindicación 1, caracte-
rizado porque dicho 1,5,9-ciclododeca-derivado es 1,5,9-tri
metilciclododeca-4,8-dien-1-ol.

30 20. Se reivindica por último como objeto sobre el

3407617M



1 que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
"UN METODO DE PREPARACION DE COMPUESTOS AROMATICOS".

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente Memoria descriptiva, que consta de treinta y -
una páginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

Madrid, 19 de mayo de 1967.

BERNARDO UNGRIA

p.p.

10

15

20

25

30

340761



340761

Fig. 1.

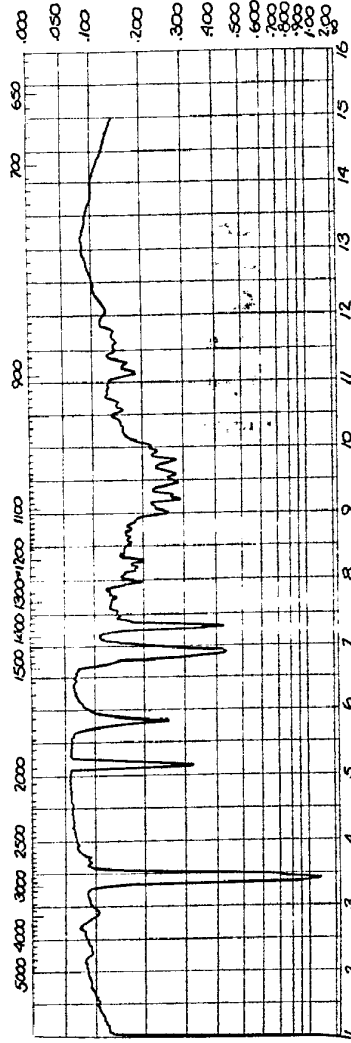
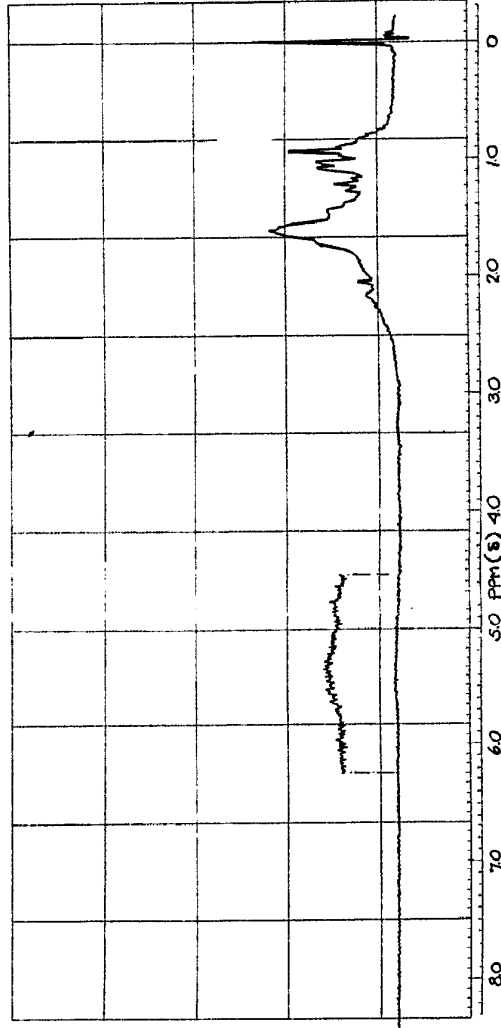


Fig. 2.



ESCALA VARIABLE
 MADRID, DE DE 19
 BERNARDO UNGERÍA
 P. R.

[Handwritten signature]

340761

Fig. 1.

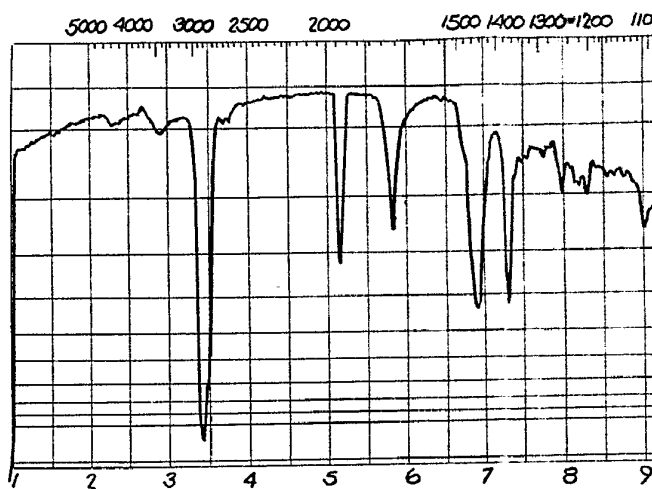
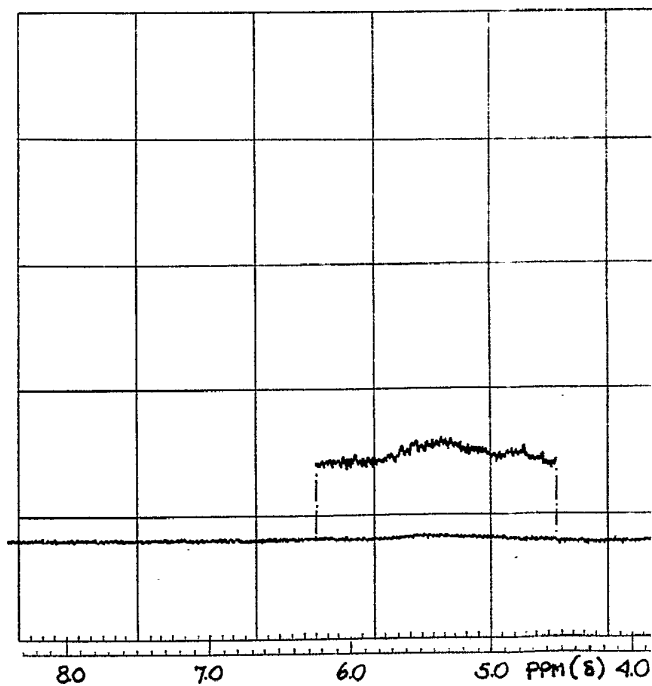
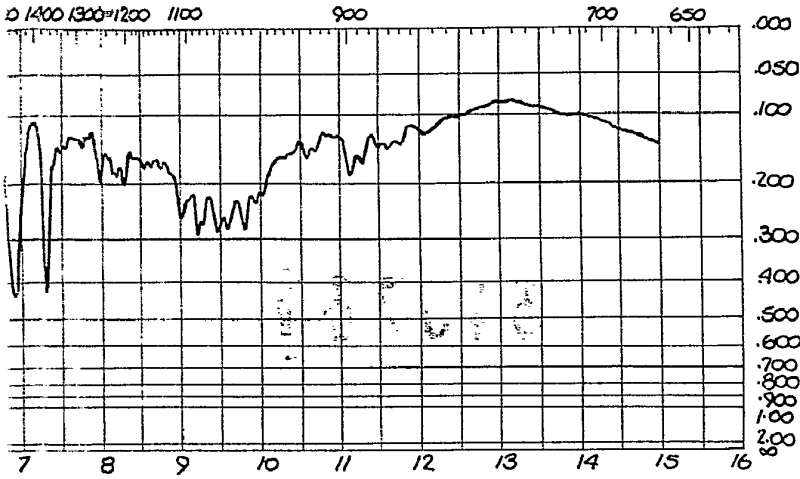


Fig. 2.

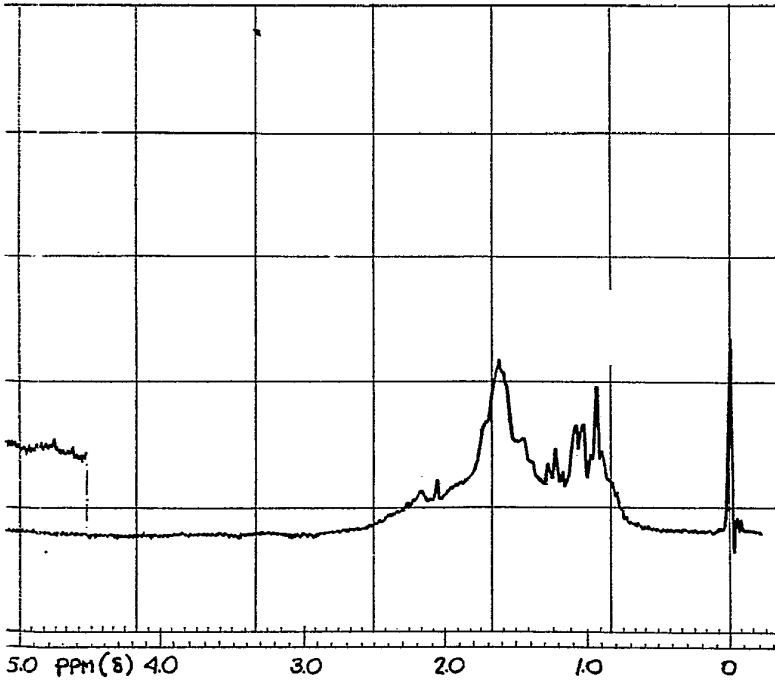


SPAIN

LOS ESCOS / 1^a



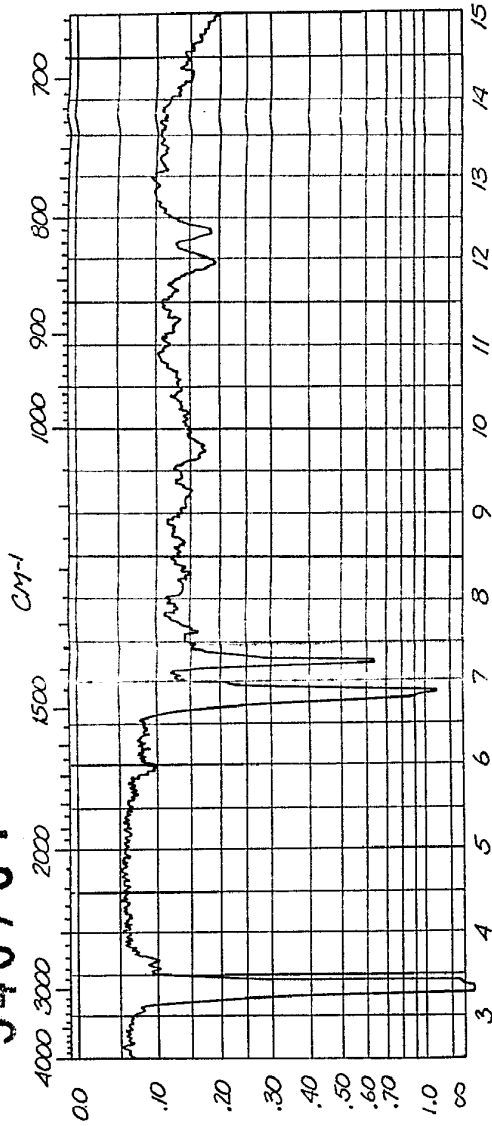
340761



ESCALA VARIABLE
MADRID, 19 DE Mayo DE 1957
BERNARDO UNGRÍA
P. R.

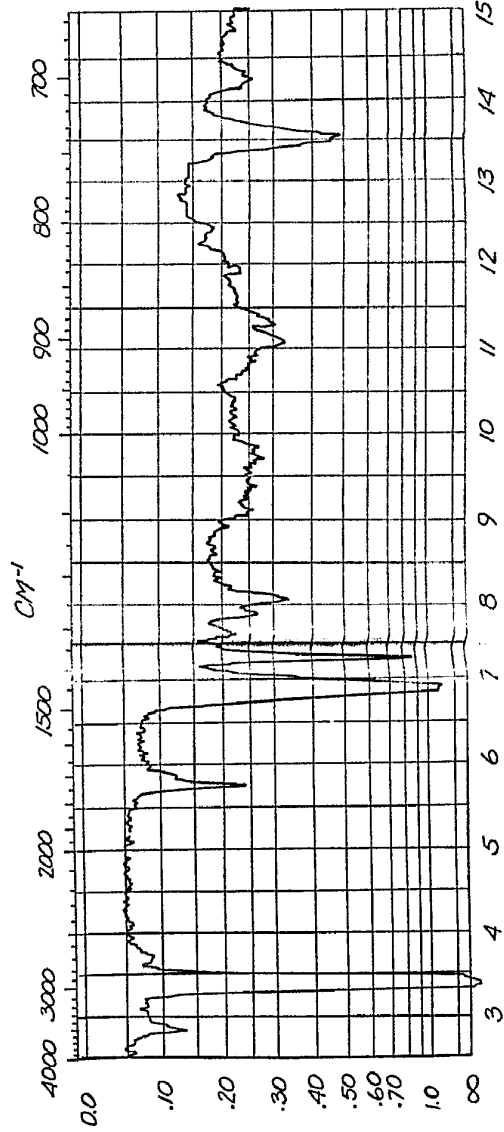
340781

Ti q. 3.



340761

Ti q. 4.



ESCALA VARIABLE
 MADRID, DE MADRID DE 19
 BERNARDO UNGRIA
 P. P.

POOR QUALITY

340761

Fig. 3.

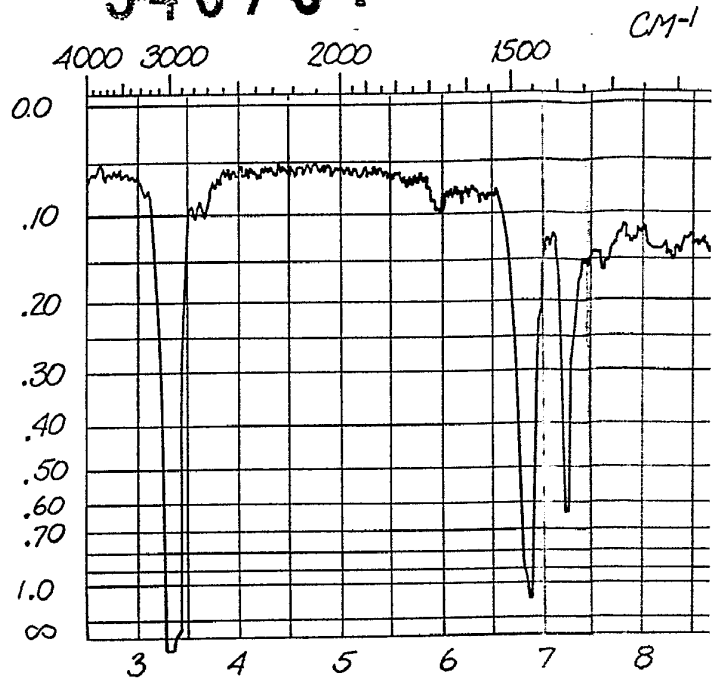
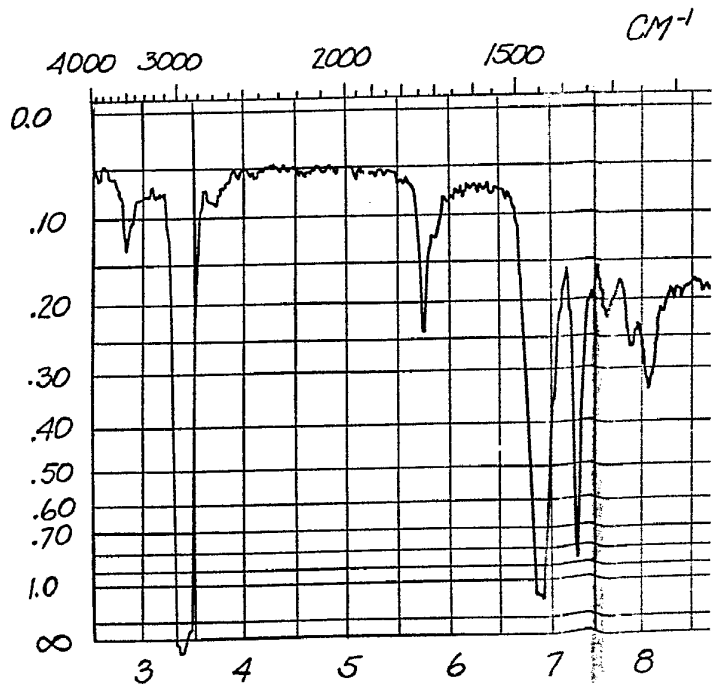
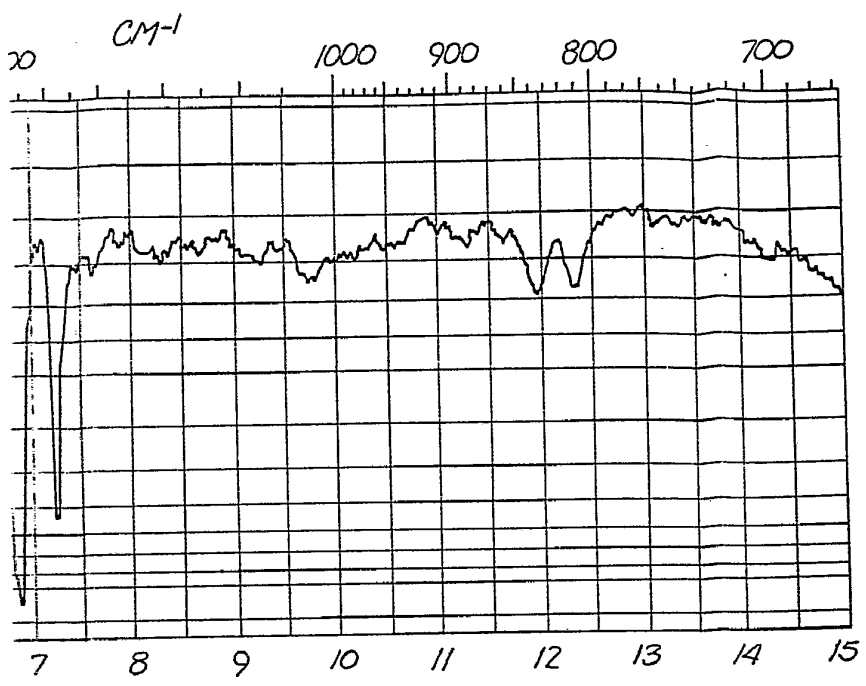


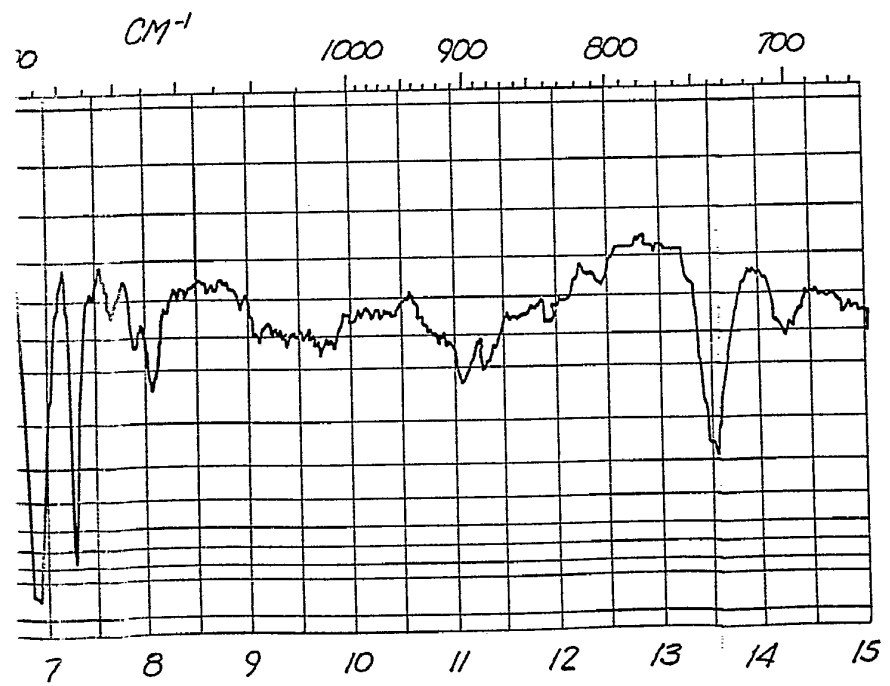
Fig. 4.



**POOR
QUALITY**



340761



ESCALA VARIABLE
 MADRID, 19 DE Mayo DE 1927
 BERNARDO UNGRÍA
 P. P.