



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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CETONAS CICLICAS SATURADAS", a favor de la firma FIRMENICH & CIE., residente en GENEVE (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La exaltona (ciclopentadecanona) y la muscona (3-metil-ciclopentadecanona-(1)) se cuentan entre los más importantes perfumes de almizcle. Para su preparación se han conocido una serie de procedimientos cuyas materias de partida son sólo difícilmente asequibles o demasiado costosas.

10. Según la presente invención se llega en forma sencilla y clara a estos codiciados perfumes, transformando en sus isómeros monocíclicos, los compuestos bicíclicos con los grupos funcionales más diversos, que mues-



tran sin embargo todos ellos la estructura de carbonos de la exaltona y de la muscona.

- Esta forma de proceder tiene la especial ventaja que las cetonas anulares monocíclicas de la serie macrocíclica se presentan exclusivamente con el deseado número de carbonos y sin utilizar métodos de purificación ya se presentan con una pureza idónea para perfumes. Además el proceso según la invención se puede realizar de múltiples maneras, de modo que el proceso puede controlarse según la asequibilidad momentánea de las sustancias en bruto o según los dispositivos existentes. Según eso puede lograrse según la presente invención, en todo tiempo una máxima economía en la producción de las cetonas macrocíclicas con 15 miembros anulares.
5. Un importante compuesto de partida lo representa, según la invención, el biciclo[12.3.0]pentadeceno[1(12)]. El esquema formular I muestra las diferentes formas que conducen a la exaltona cuando R representa un átomo de hidrógeno y proporcionan, a elección, muscona, si R consta de un grupo metílico:
10. 15. 20.

Esquema formular I

- La última etapa de síntesis según el procedimiento de acuerdo con la invención (esquema formular I) muestra la hidrogenación catalítica selectiva del doble enlace olefínico con fijación de 1 mol de hidrógeno o del enlace acetilénico con fijación de 2 moles de hidrógeno y además del grupo carbonílico intacto en el macrociclo monocíc-
- 25.



clico. Las cetonas acetilénicas monocíclicas pueden obtenerse de sus precursoras bicíclicas correspondientemente al esquema formular II.

Esquema formular II

5. El biciclo[12.3.0]pentadeceno-[1(12)] o su derivado 14-metílico se obtienen, según la invención, del 13-hidroxi-biciclo[12.3.]pentadecano por desdoblamiento de agua isomerizante, lo cual se consigue correspondientemente al esquema formular III, mediante una total
10. hidrogenación de la biciclo[12.3.0]pentadecen-[1(12)]-ona-(13). Esta reacción que puede realizarse igualmente sin dificultad con los homólogos metílicos ($R = CH_3$) se caracteriza por su realización técnica extraordinariamente sencilla y por su rendimiento cuantitativo práctico.
- 15.

Esquema formular III

20. Como material de partida para el procedimiento según la invención sirve la ciclododecanona. La entrada de esta acetona macrocíclica ofrece una serie de extraordinarias ventajas respecto a compuestos conocidos que se utilizan para la síntesis de estas substancias odoríferas con 15 miembros anulares. La ciclododecanona es asequible con una notable pureza, en cantidades ilimitadas y a un precio extraordinariamente bajo. Además allí ya
25. existen 12 miembros anulares, los cuales de una forma muy sencilla y según el esquema formular IV pueden ampliarse a 15 miembros anulares. La alta reactividad del grupo car-



bonífico en la ciclododecanona aumenta su valor como material de partida para sencillas síntesis de exaltona y muscona.

Esquema formular IV

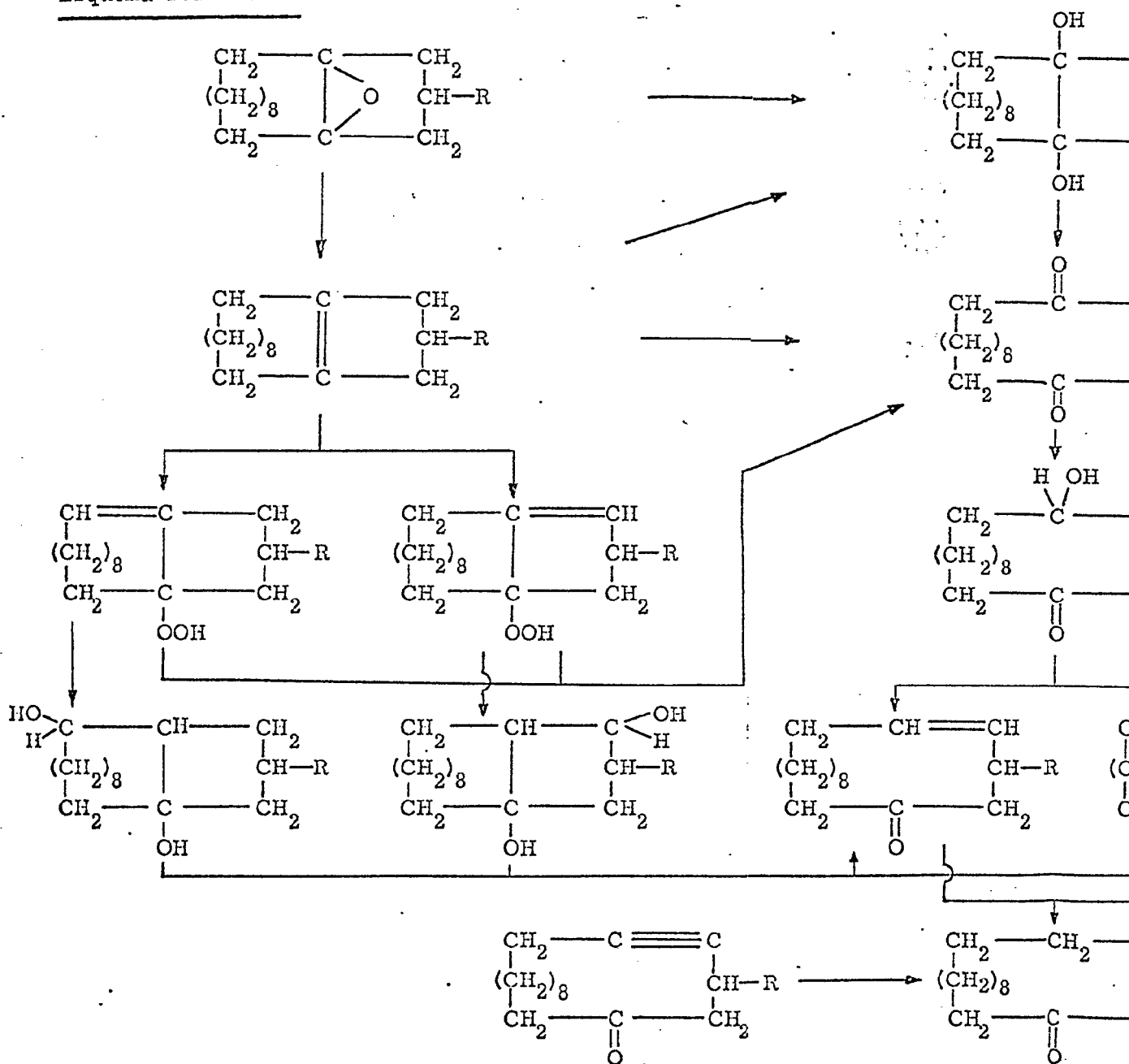
5. La capacidad fijada según la invención, de una condensación selectiva del éster del ácido metilsuccínico en la ciclododecanona (esquema formular IV) y también la metilación en la posición 14 de la biciclo[10.3.0]pentadecen-[1(12)]-ona-(13) crea un requisito esencial para síntesis sencillas de la muscona.
- 10.

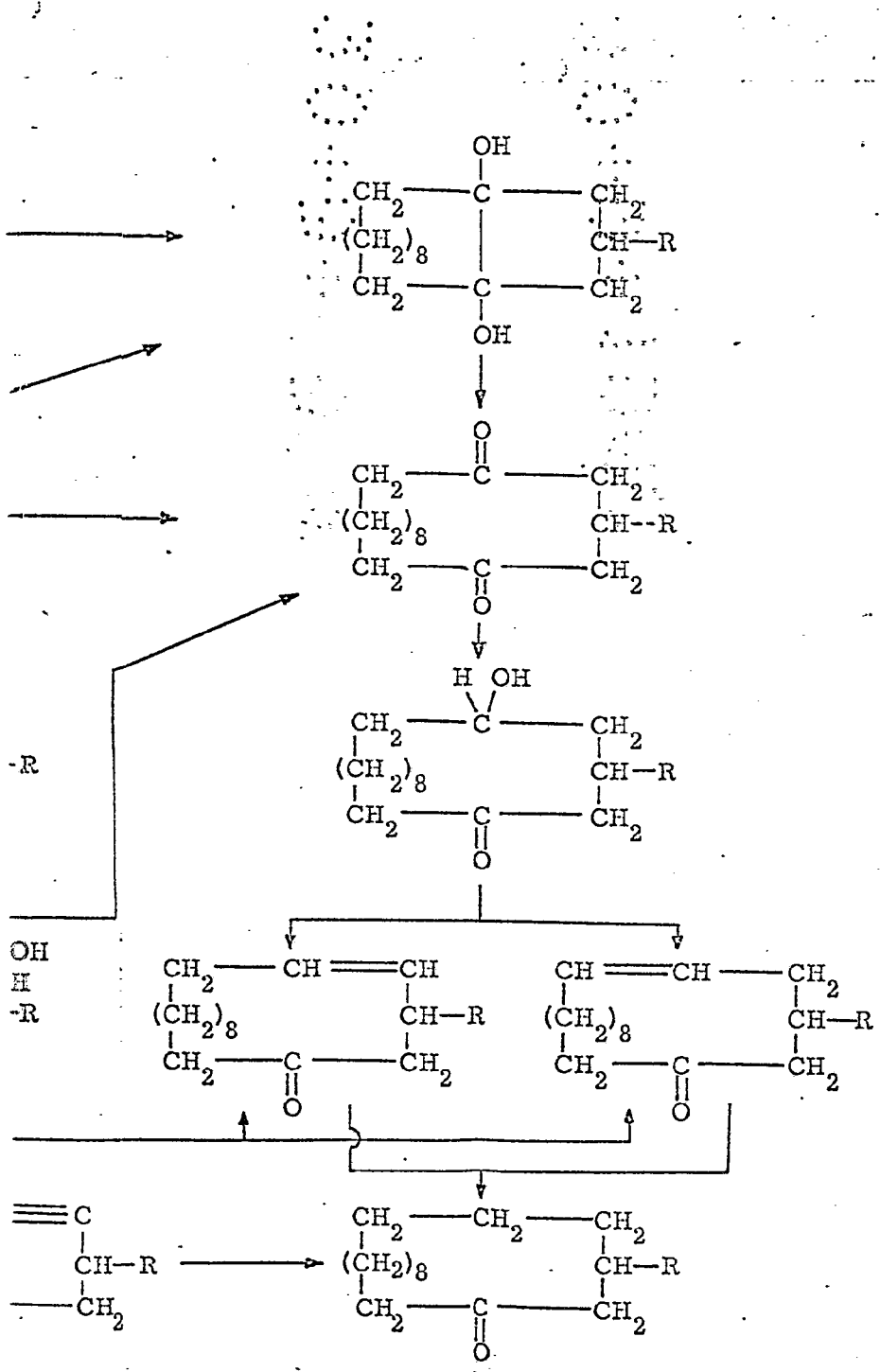
- Fue extraordinariamente sorprendente que también una serie de productos intermedios, que de diversos modos resultan en la síntesis, según la forma de proceder de la invención, de la muscona y de la exaltona muestran cualidades odoríferas significativas. Así, el olor del 1,12-epoxi-biciclo[12.3.0]pentadecano recuerda a la madera de sándalo, al ámbar y también, aunque débilmente, al almizcle. En forma parecida, aun cuando con diferente matiz y más fuerte por lo que al almizcle se refiere, huele la biciclo[12.3.0]pentadecen-[1(12)]-ona-(13). Un fuerte olor a almizcle los muestran tanto los cis-isómeros, como también los trans-isómeros de la ciclo-pentadecan-(4)-ona-(1) y de la ciclo-pentadecan-(5)-ona-(1). Estas cetonas anulares insaturadas olefínicamente recuerdan a la costosa cibetona. Como cosa característica, las cetonas insaturadas con 15 miembros anulares obtenidas según la presente invención, poseen una
- 15.
- 20.
- 25.



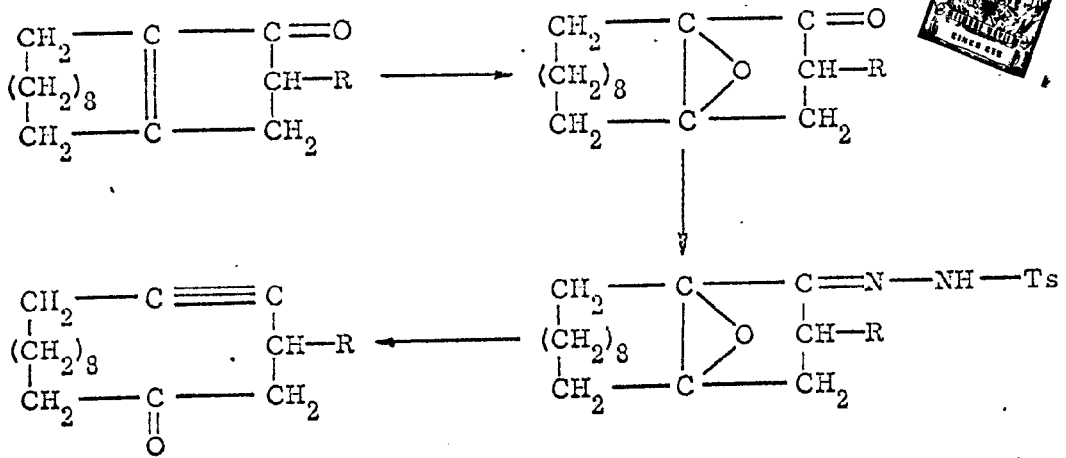
- intensidad aromática esencialmente mayor que las sustancias naturales con 17 miembros anulares. Es conocido que la ciclopentadecena(2)-ona-(1), un producto intermedio en la síntesis conocida de la exaltona, no huele como el almizcle y tampoco posee cualidades aromáticas. Especialmente sorprendente fue el pronunciado, aún cuando algo más débil, olor de muscona de la ciclopentadecandiona-(1,5). El olor de los homólogos metílicos de todos los co, puestos aquí característicos acusa la misma tendencia que sus derivados no sustituidos. Su olor ciertamente que se percibe algo más débilmente, pero con todo su matiz, es más fino. El valor de las sustancias odoríferas comentadas, se aumenta todavía esencialmente por su acción fijadora.
- 5.
- 10.
15. En lo que sigue, y mediante algunos ejemplos, se aclara algo más las presente invención.

Esquema formular I

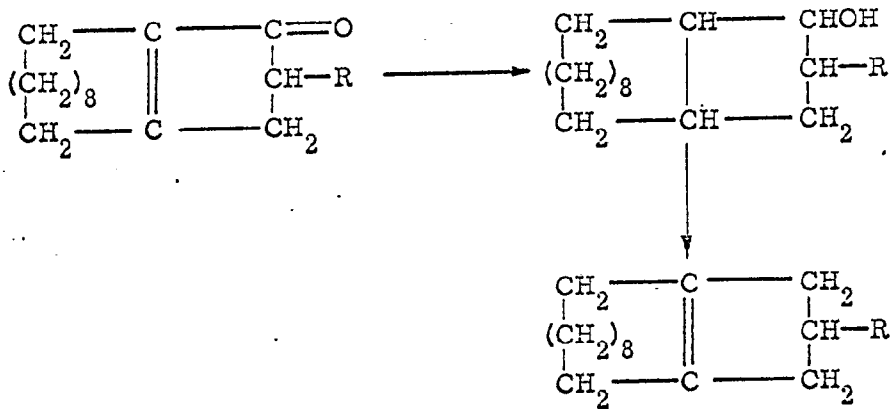




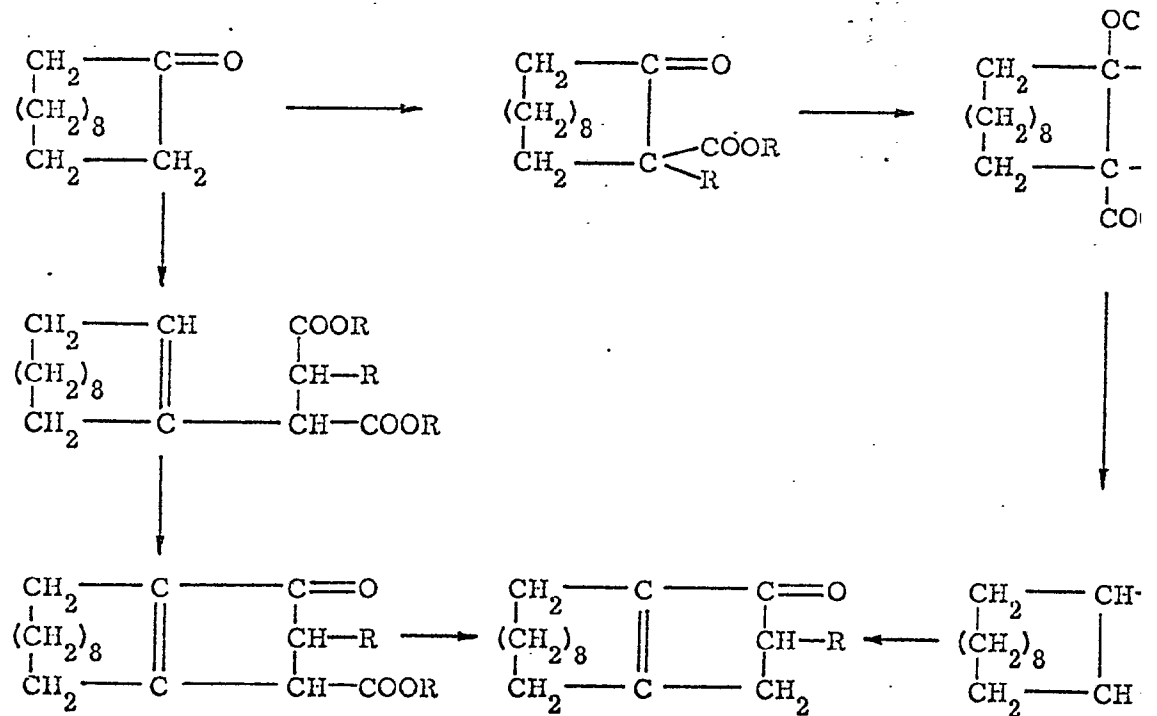
Esquema formular II

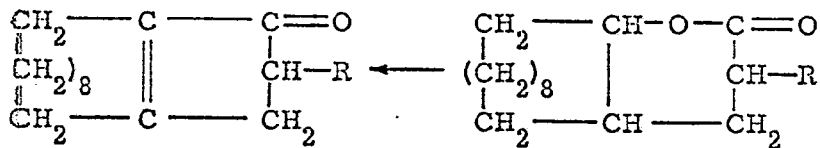
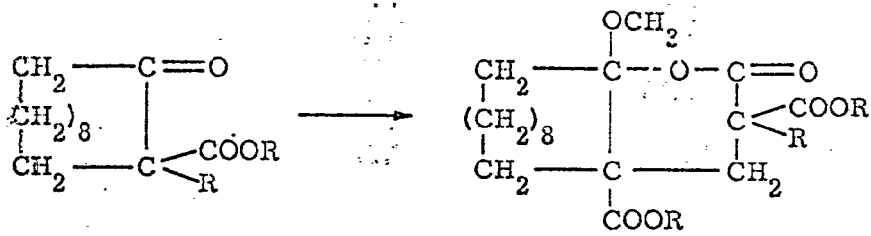


Esquema formular III



Esquema formular IV







Ejemplo 1

5. En 250 cc de alcohol metílico se disuelven 22 g de una mezcla que consta en su mayor parte de los trans-isómeros de la ciclopentadecen-(4)-ona-(1) y ciclopentadecen-(5)-ona-(1) (punto de ebullición = 102°/0,03 mm de Hg; punto de fusión = 30 - 33°), se añade a la solución 2 cc de hidróxido sódico acuoso al 10% y 5 g de níquel Raney en forma de una suspensión al 30% en etanol y la mezcla se agita con hidrógeno a temperatura ambiente y presión barométrica. Se interrumpe la hidrogenación después de que se ha absorbido la cantidad de hidrógeno necesaria teóricamente, para lo cual se requieren unos 30 minutos. El residuo obtenido por filtración del catalizador y evaporación del disolvente se fija en
10. 200 cc de tolueno. La solución se lava hasta neutralidad con agua y se seca sobre sulfato sódico. Por evaporación del disolvente y destilación del residuo a 100-102°/0,03 mm de Hg se obtiene ciclopentadecanona con un rendimiento entre 95% y 98% y con un punto de fusión de 63-65°.
15. La mezcla de cetonas utilizada como material de partida puede prepararse en la forma descrita en el ejemplo 7.
- 20.

EJEMPLO 2

25. Se hidrogenan 23,5 g de una mezcla que consta en su mayor parte de los trans-isómeros de la 3-metil-ciclopentadecen-(4)-ona-(1) y de la 3-metil-ciclopentade-

5. cen-(5)-ona-(1) en la forma descrita en el ejemplo 1 y se obtiene después de terminada la mezcla hidrogenante y de la destilación del residuo 3-metil-ciclopentadecanona-(1) racémica con un rendimiento del 95%, que muestra las siguientes propiedades físicas $d_4^{15} = 0,924$; $n_D^{15} = 1,481$. La semicarbazona de la cetona funde a 134° .

10. La mezcla cetónica utilizada como material de partida puede prepararse de la 3-metil-ciclopentadecanodiona-(1,5) según la prescripción indicada en el ejemplo 7.

Ejemplo 3

15. Se hidrogenan 22 g de cis-ciclopentadecen-(4)-ona-(1) en la forma descrita en el ejemplo 1 y se obtiene después de la elaboración de la mezcla hidrogenante y de la destilación del residuo, ciclopentadecanona con un rendimiento de aproximadamente 95%, que es idéntica al producto obtenido según el ejemplo 1.

20. La cis-ciclopentadecen-(4)-ona-(1) puede prepararse como sigue:

25. 220 mg de ciclopentadecin-(4)-ona-(1) se hidrogenan en etanol por medio de 220 mg de catalizador carbono-paladio, que se ha contaminado con piridina, hasta la fijación de un mol de hidrógeno. Después de filtrar el catalizador y separar el alcohol se obtienen 212 mg de un producto en bruto que se destila en un matraz de destilación a $80^\circ/0,01$ mm de Hg. Se obtienen 204 mg



- de un aceite incoloro, $n_D^{20} = 1,4914$, que disminuye fácilmente al dejarlo reposar para la cristalización (punto de fusión 41-42°) y de cis-ciclododecen-(4)-ona-(1). El producto en la cromatografía por gas muestra una pureza del 98,5%. Espectro infrarrojo: bandas en 3020, 2925, 2880, 1713, 1652 (Schulter) y 710 cm^{-1} .

La ciclopentadecin-(4)-ona-(1) puede obtenerse según el método descrito a continuación:

- Se disuelven 11 g de la biciclo[10.3.0]pentadecen[1(12)]-ona-(13) obtenida según el ejemplo 19 en un litro de metanol, se añaden 6 cc de hidróxido sódico 6n y 25 cc de peróxido de hidrógeno al 30% y se agita la solución durante 24 horas a temperatura ambiente. La solución reaccional se vierte en 4 litros de agua helada, y se extrae varias veces con cloruro metilénico. El extracto se lava hasta neutralidad con solución de cloruro sódico, se seca con sulfato sódico y se le libera del disolvente. De esta forma se obtienen 9,1 g de producto en bruto. De este producto se cromatografía 9 g en una cantidad 30 veces mayor de gel silíceo (Merck: grosor del grano 0,05-0,2 mm) utilizando una mezcla de éter-hexano en la relación volumétrica de 9:1. Del eluato se aíslan 6,32 g de 1,12-epoxi-biciclo[10.3.0]pentadecanona-(13), que muestra las siguientes peculiaridades físicas: punto de ebullición: 120°/0,06 mm de Hg; $n_D^{20} = 1,5043$; $\lambda_{\text{max}} = 303$ milimicras, $\epsilon = 45$; espectro infrarrojo: 1742 cm^{-1} (grupo carbonílico no conjugado).



Se disuelven 5,9 g de la cetona epóxida obtenida en 20 cc de etanol, se añade una solución de 5,0 g de hidracina tosílica en 20 cc de etanol y se deja la solución total durante 24 horas a temperatura ambiente.

5. La mezcla reaccional se vierte en agua y se extrae con éter. El extracto se agita dos veces con solución de cloruro sódico y luego se seca con sulfato sódico. Eliminando el éter se obtienen 9,8 g de un aceite amarillo que contiene la hidrazona tosílica de la 1,12-
10. epoxi-biciclo[10.3.0]pentadecanona-(13) con la que se puede seguir trabajando sin ulterior purificación. En una columna con 135 g de gel silíceo (Merck; grosor del grano 0,05 - 0,2 mm) y hexano se introducen lentamente 4,5 g de la hidrazona tosílica obtenida con éter. Instantáneamente se presenta un fuerte desarrollo de nitrógeno. La elución se realiza mediante 2 litros de una mezcla en la proporción de 4:1 de éter-hexano. Se obtiene con un rendimiento de aproximadamente 70%, la ciclopentadecin-(4)-ona-(1) con el punto de fusión de 46-42°.
- 15.

20.

Ejemplo 4

- Se hidrogenan 23,5 g de 3-metil-cis-ciclopentadecen-(4)-ona-(1) en la forma descrita en el ejemplo 1 y se obtiene, después de la elaboración de la mezcla hidrogenante y destilación del residuo, 3-metil-ciclopentadecanona-(1) con un rendimiento de aproximadamente 95%, que es idéntica al producto obtenido según el ejemplo 2.
- 25.



La 3-metil-cis-ciclopentadecen-(4)-ona-(1) utilizada como material de partida, puede prepararse de la 3-metil-ciclopentadecin-(4)-ona-(1) según la prescripción indicada en el ejemplo 3.

5. La 3-metil-ciclopentadecin-(4)-ona-(1) puede obtenerse de la correspondiente 3-metil-1,12-epoxi-biciclo[10.3.0]pentadecanona-(13), según la prescripción indicada en el ejemplo 3.

Ejemplo 5

10. A una suspensión de una punta de espátula de níquel Raney prehidrogenado en 10 cc de metanol puro se añade una solución de 1,5 g de ciclopentadecin-(4)-ona-(1) en 20 cc de metanol y se hace actuar sobre la mezcla, agitando, hidrógeno hasta que finaliza la absorción del gas.
15. Después de filtrar el catalizador y eliminar el disolvente se obtienen 1,4 g de un producto de hidrogenación que después de destilarlo en un matraz cristaliza espontáneamente. De esta forma se obtiene ciclopentadecanona con el punto de fusión de 63-65°, que mezclada 1:1 con una muestra auténtica de cetona, no señala ninguna depresión en el
20. punto de fusión.

25. En el espectro infrarrojo de este producto hidrogenante no existe ningún indicio de presencia de un enlace acetilénico o etilénico. En cambio, al igual que en el compuesto de partida se reconoce la fuerte absorción de un grupo carbonílico en aproximadamente 1710 cm^{-1} .



La acetilcetona monocíclica utilizada como material de partida, puede prepararse en la forma descrita en el ejemplo 3.

Ejemplo 6

5. Se hidrogena 3-metil-ciclopentadecin-(4)-ona-(1) en la forma descrita en el ejemplo 5 y se obtiene 3-metil-ciclopentadecanona-(1), que es idéntica al producto preparado según el ejemplo 2.

10. La in-ona utilizada como material de partida puede prepararse en la forma descrita en los ejemplos 3 y 4.

Ejemplo 7

15. En un matras de fondo redondo dispuesto para hidrogenación de 4 litros de contenido, se introducen 119 g (0,5 moles) de una ciclopentadecandiona-(1,5) obtenida según los ejemplos 8-13, 2500 cc de alcohol metílico, 50 g de níquel Raney en forma de una suspensión alcohólica al 30% y 25 cc de hidróxido sódico al 10%. La mezcla se agita a temperatura ambiente y a la presión barométrica en una atmósfera de hidrógeno durante unos 45 minutos, con lo que se absorben 12,5 litros de hidrógeno (cantidad teórica necesaria = 11,2 litros de H₂ a 0°/760 mm).

20. La mezcla de la hidrogenación se filtra, de donde se evapora de lo destilado el disolvente por destilación a presión reducida. El residuo se diluye con tolueno y éter y después se lava con bicarbonato sódico acuoso al 10%



y con agua. Después de secar con sulfato sódico, el disolvente se evapora a presión reducida. De esta manera se obtienen 120 g de un producto que contiene predominantemente ciclopentadecanol-(5)-ona-(1).

5. En un matraz provisto con un dispositivo de agitación, un termómetro, un refrigerador a reflujo y un separador de agua, de 4 litros de capacidad, se introducen 120 g de ciclopentadecanol-(5)-ona-(1) en bruto, 2500 cc de tolueno y 5 g de ácido bencen-sulfónico al
10. 70%. La mezcla reaccional se calienta agitando y a reflujo durante 1/4 de hora y luego se decanta. La fase orgánica se lava con bicarbonato sódico al 10% y finalmente se seca con sulfato sódico. Después de evaporar el disolvente se destila el residuo. Se obtienen 92,2 g
15. de un producto que destila entre 116-155°/0,03 mm de Hg, que consta predominantemente de una mezcla de ciclopentadecán-(4)-ona-(1) y de ciclopentadecén-(5)-ona-(1) en donde la parte de los trans-isómeros sobrepasa a la parte de los cis-isómeros.
20. El producto bruto obtenido puede purificarse como sigue: en un matraz de Weithal de dos litros de capacidad se introduce una solución de 92,2 g de ciclopentadecán-(4 y 5)-ona-(1) en 600 cc de solución de 40 g de clorhidrato de semicarbacida en 200 cc de solución de carbonato sódico al 20%. La mezcla se calienta
25. durante 1/4 de hora a 45° y se deja estar luego toda la noche en el armario refrigerador. El producto cristalino



- precipitado se filtra y luego se lava con etanol enfriado, con agua destilada y finalmente con etanol. Luego el producto se seca en el armario de secado a presión reducida y a 100°. De esta forma se obtienen 75,1 g (rendimiento 94,1%) de semicarbazona que funde alrededor de los 175°.
5. Una mezcla de 300 cc de ácido fosfórico al 80% y de 75,1 g de la semicarbazona de la ciclopentadecen-(4 y 5)-ona-(1) se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente. La mezcla reaccional se diluye con agua y se extrae con tolueno. La fase orgánica se lava primero con agua, luego con solución acuosa al 10% de carbonato sódico y se seca con sulfato sódico. Evaporando el disolvente a presión reducida, se obtienen 60,1 g de ciclopentadecen-(4 y 5)-ona-(1) en bruto, que se destila en una columna Vigreux de 15 cm de longitud. De esta forma se obtienen 55,6 g de una mezcla que destila a 100 - 102° y 0,003 mm de Hg, que contiene ciclopentadecen-(4 y 5)-ona-(1) pura, en la que predominan la porción de los trans-isómeros. El rendimiento en producto puro es del 50%, referido a la dicetona utilizada.
- 10.
- 15.
- 20.

Ejemplo 8

- Una solución de 20,6 g (0,1 mol) de biciclo [10.3.0]pentadeceno-[1(12)] y 0,2 g de rosa de bengala en 50 cc de metanol y 50 cc de benceno se ilumina en un exposímetro de clase corriente (véase por ejemplo G.O. Schenck en A. Schönberg: "Präparative organische Photoche-
- 25.



- mie", editorial Springer, Göttingen 1958) con un quemador a alta presión de mercurio mediante conducción de oxígeno puro (del tipo Philipps HPK 125 vatios). La reacción finaliza después de unos 70 minutos con una absorción
5. de 2300 cc de oxígeno. Después de evaporar el disolvente al vacío con una temperatura de baño de 40°, se obtienen 23 g (aproximadamente 93% del rendimiento teórico) de una mezcla parcialmente cristalina de 1-hidroperoxi-biciclo[10.3.0]pentadeceno-[12(13)] y de 1-hidroperoxi-
10. biciclo[10.3.0]pentadeceno-[11(12)]. El producto muestra con KJ/ácido acético glacial, una reacción positiva de peróxido de hidrógeno (separación de yodo). Espectro infrarrojo: 3400 cm^{-1} (valencia OOH- asociada); 815 cm^{-1} (grupo C=C trisustituido).
15. 20 g de la mezcla bruta de peróxido de hidrógeno se disuelven en 200 cc de éter absoluto. A la solución se añaden agitando y enfriando con hielo a gotas 0,5 cc de eterano de HF_3 al 40%. La mezcla reaccional se agita todavía en el intervalo de 2 horas a temperatura ambiente
20. y luego se descompone por adición de solución acuosa al 10% de bicarbonato sódico. De la fase de éter separada se obtienen 20 g de producto en bruto que se destilan. Se obtienen 16,5 g de un producto oleoso que destila a 50-130°/0,01 mm de Hg, del que se consiguen 11 g de
25. ciclopentadecandiona-(1,5) cristalina. Punto de fusión 60-62°. Rendimiento: 55% del valor teórico.



Ejemplo 9

- Se disuelven 20 g de la mezcla en bruto de peróxido de hidrógeno obtenida según el ejemplo 8 en 50 cc de ácido acético glacial y se añade a la solución de una a 5 gotas de ácido sulfúrico concentrado. La reacción exotérmica que se presenta instantáneamente, se detiene enfriando con hielo, de tal forma que la temperatura no exceda los 20°. Después de unos 20 minutos se añaden otras 5 gotas de ácido sulfúrico concentrado y la mezcla reaccional se agita durante 2 horas a temperatura ambiente. Después de adicionar 2 gramos de acetato sódico, el ácido acético glacial se destila al vacío. El residuo se recoge en 100 cc de éter y la solución se sacude varias veces con solución de bicarbonato sódico diluido. Trabajando como es habitual, se obtienen 19 g de un producto oleoso, del que se consigue por destilación fraccionada a 0,01 mm de Hg, 8,5 g (43% del valor teórico) de una ciclopentadecandiona (1,5) que funde a 60-62°.

Ejemplo 10

- A una solución de 20 g de biciclo[10.3.0]penta-deceno-[1(12)] en una mezcla de 40 cc de acetona y 40 cc de ácido acético glacial se añade enfriando (por debajo de los 15°) y agitando en el curso de una hora a gotas una solución de 28 g de permanganato potásico en una mezcla de 400 cc de acetona y 40 cc de agua. La mezcla reaccional se agita en el transcurso de 2 horas, se



- filtran las piedras pardas separadas y las últimas se lavan con acetona. El filtrado se evapora al vacío, luego el residuo se recoge en éter y la solución se lava con bicarbonato sódico acuoso y después con agua y finalmente se evapora de nuevo. Se obtienen 17,5 g
5. de un residuo parcialmente cristalino, del que se consiguen por destilación 11 g de ciclopentadecandiona-(1,5) pura con el punto de fusión de 60-62°. Además se aislan 6 g de biciclo[10.3.0]pentadecan-cis-diol-(1,12)
10. con el punto de fusión de 87°, que transformado según el ejemplo 13 con tetraacetato de plomo proporciona otros 5,2 g de ciclopentadecandiona-(1,5).

Ejemplo 11

- A una solución de 23,8 g de una mezcla de peróxido de hidrógeno preparada según el ejemplo 8 en 300 cc
15. de tetrahidrofurano absoluto, enfriada a 0° y mantenida en una atmósfera inerte (N₂) se introduce lentamente el diborano desarrollado mediante goteo de 60 g de eterato de fluoruro de boro al 40% en 12 g de hidruro de boro y
20. sodio en diglima. Después de agitar durante una hora se introduce a la mezcla reaccional, enfriando, una mezcla de 100 g de hidróxido potásico etanólico al 12% y de 25 g de peróxido de hidrógeno al 30% y la mezcla reaccional se agita todavía durante 2 horas. Por elaboración de
25. la mezcla reaccional, según métodos corrientes, se obtienen 18,5 g (75% del valor teórico) de una mezcla de biciclo[10.3.0]pentadecandiol-(1,11) y de biciclo[10.3.0]



ciclopentadecandiol-(1,13), que tiende a la recristalización. El espectro infrarrojo de este producto muestra una oscilación de la valencia de OH en 3450 cm^{-1} y en lo demás no señala ninguna característica respecto a los dobles enlaces de C=C.

5.

2 g de la mezcla diólica secada al vacío, se disuelven en 30 cc de piridina absoluta y se mezcla en porciones con 2,0 g de sulfocloruro de tolueno. La solución se deja en reposo durante 2 días a temperatura ambiente y finalmente se la vierte en agua. El aceite separado se recoge en éter, y luego la solución etérea se lava con solución diluida de bicarbonato sódico y se evapora el disolvente. Se obtienen 3,8 g de una mezcla de los monotosildioles, parcialmente cristalina.

10.

Se mezclan 2,0 g de la mezcla de tosilatos con 20 cc de tercibutanol absoluto y 3 g de metilato sódico y la mezcla se hierve a reflujo durante 2 horas con exclusión de humedad. Después de evaporar el tercibutanol al vacío se recoge el residuo en 100 cc de agua y la solución se extrae con 50 cc de éter. Por elaboración de extracto se obtienen 0,9 g de un producto oleoso, que según el análisis cromatográfico por gas, consta del 72% de una mezcla de ciclopentadecen-(4)-oan-(1) y de ciclopentadecen-(5)-ona-(1). Esta mezcla mediante hidrogenación, puede transformarse en ciclopentadecanona en la forma descrita en el ejemplo 1.

15.

20.

25.



Ejemplo 12

5. En un recipiente para reacciones, cilíndrico, provisto de agitador, termómetro, así como con entrada y salida para gases, cuya salida se sumerge en solución de yoduro potásico, se introducen 103,1 g (0,5 mol) de biciclo[10.3.0]pentadeceno[1(12)] y de 1,5 litros de cloruro metilénico. A la solución se conduce, enfriando a -10° , una mezcla de oxígeno-ozono, con una velocidad de 20 litros por hora (correspondiente a 3 g de ozono por hora). La reacción se interrumpe después de 6 horas y la mezcla de ozonización se deja en reposo a -10° durante toda la noche.

10. A la mezcla de ozonización mantenida a 15° , se introduce una suspensión de catalizador carbono-paladio (conteniendo 0,8 g de paladio) al 10% en 50 cc de cloruro metilénico y la mezcla se sacude en un matraz de 3 litros en una atmósfera de hidrógeno. La hidrogenación se interrumpe después de 18 horas, después que se han absorbido 8 litros de hidrógeno. El producto en bruto obtenido por filtración del catalizador y evaporación del disolvente, se somete a una destilación fraccionada a 0,04 mm de Hg. Se obtienen 78,8 g de una fracción que hierve a $120-140^{\circ}$, que al dejarlo reposar cristaliza. Por recristalización de este producto en éter de petróleo se obtienen 78,8 g de ciclopentanodiona-(1,5) pura con el punto de ebullición de $60-62^{\circ}$. Rendimiento: 65,6% del valor teórico.

15.

20.

25.



- 10,5 g de biciclo[10.3.0]pentadeceno[1(12)] en 100 cc de mezcla disolvente, consistente en 80 partes de metanol exento de agua y 20 partes de cloruro metilénico, se tratan durante 1 hora con ozono bajo las condiciones indicadas anteriormente en este ejemplo. La solución completamente ozonizada se hace gotear finalmente en una solución acuosa de 25 g de sulfito sódico cristalizado en 250 cc de agua, para lo cual se agita fuertemente y además se enfría. Cuando la fase orgánica ya no reacciona peróxidamente, ésta, después de añadir 100 cc de éter de petróleo, se separa en un separador. Después de trabajar normalmente se obtienen 10,8 g de ciclopentanodiona-(1,5) pura con el punto de fusión 60-62°.

Ejemplo 13

15. 20,6 g de biciclo[10.3.0]pentadeceno-[1(12)] (0,1 mol) se disuelven en 300 cc de ácido fórmico al 90% y a la solución se añaden, gota a gota, y a una temperatura de 40°, 5 g de peróxido de hidrógeno al 55%, después de lo cual se agita la solución a 40°, todavía durante 8 horas y finalmente se deja reposar durante toda la noche. El ácido fórmico se destila a presión reducida y después el residuo se recoge en 50 cc de etanol. A la solución se añaden 25 cc de hidróxido potásico acuoso al 10% y la solución se agita durante 4 horas a temperatura ambiente.
20. La mezcla reaccional se diluye con 150 cc de agua y se extrae con éter. Por evaporación del disolvente se obtienen del extracto etéreo, 22 g de biciclo[10.3.0]penta-



decano-diol-(1,12) en bruto, que tiende a la cristalización.

5. El diol en bruto se disuelve en 300 cc de ácido acético glacial y a la solución se añaden, a 45-60°, y en pequeñas porciones, 15 g de Pb_3O_4 . La mezcla reaccional se agita durante 8 horas a 45-60° y luego se deja reposar durante toda la noche. Después de evaporar el ácido acético a presión reducida, el residuo se recoge en 200 cc de agua, se añaden a la solución 20 g de carbonato cálcico,
10. se sacude la mezcla y finalmente se adicionan 200 cc de éter de petróleo (zona de ebullición: 80-100°). La mezcla reaccional se filtra y el filtrado se decanta. La fase orgánica se destila a presión reducida a fin de eliminar el disolvente y después el residuo se destila a
15. 0,03 mm de Hg. El producto, obtenido de esta forma, que cristaliza al dejarlo reposar, recristaliza en éter de petróleo. Se obtienen 14,6 g de ciclopentadecandiona-(1,5) que funde a 60-62°.

Ejemplo 14

20. 22,0 g de biciclo[10.3.0]pentadecen-[1(12)]-ona-(13) (0,1 mol) se disuelven en 200 cc de ácido acético glacial y a la solución se añaden 0,8 g de óxido de platino. La mezcla se introduce en un autoclave de 500 cc de capacidad a 70-80° y a una presión de hidrógeno de 50 atm.
25. La hidrogenación se interrumpe después de 3 horas. La mezcla de la hidrogenación se filtra y el ácido acético



se evapora a presión reducida. El residuo se destila a 0,03 mm de Hg, con lo cual se obtienen 20 g (96%) de biciclo[10.3.0]pentadecano con el punto de fusión de 83±/0,03 mm de Hg.

5.

Ejemplo 15

- Una mezcla de 110,1 g (0,5 mol) de biciclo[10.3.0]pentadecen[1(12)]-ona-(13), 1 litro de metanol, 40 g de una suspensión de níquel Raney alcohólica al 30% y 16 cc de sosa cáustica al 10% se hidrogenan a temperatura ambiente en un matraz de agitación, de 2 litros. Después de 10 horas finaliza la hidrogenación, habiéndose fijado la cantidad calculada de 21 litros de hidrógeno. La mezcla de la hidrogenación se filtra del catalizador y el disolvente se evapora al vacío. El residuo se destila en éster etílico del ácido acético, se acidula con 30 cc de ácido acético glacial y se elabora en la forma corriente. Se obtienen así 108 g de un biciclo[10.3.0]pentadecanol-(13) que funde a 94-100°. Después de recristalizar con metanol, la cantidad principal de alcohol bicíclico saturado funde a 104-105°.
- 10.
- 15.
- 20.

Ejemplo 16

- En un matraz de 3 cuellos provistos de agitador, termómetro, refrigerante de reflujo y separador de agua, de 2 litros de capacidad, se añaden 108 g del biciclo [3.1.0]pentadecanol-(13) en bruto obtenido según los ejemplos 14 o 15, 500 cc de tolueno y 10 g de ácido benzensulfónico al 70%. La mezcla reaccional se hierve agi-
- 25.



- tando durante 4 horas a reflujo. En el separador de agua se recogen 11 cc de agua. La mezcla reaccional se enfría a temperatura ambiente y se lava con 200 cc de solución acuosa al 10% de bicarbonato sódico y finalmente se la
5. lava hasta neutralidad con agua. Después de secar con sulfato sódico y alejar el disolvente a presión reducida (12 mm de Hg) se obtienen 100 g de un producto en bruto que se somete a una destilación fraccionada. Se obtienen 91,2 g de una fracción que destila a 75-80°/0,04 mm de Hg, que consta de biciclo[10.3.0]pentadeceno-[1(12)].
- 10.

Ejemplo 17

- Se disuelven 22,2 g (0,1 mol) de cis-ciclopentadecen-(4)-ona-(1) en 300 cc de benceno y a la solución se añaden 5 g de disulfuro de difenilo. La solución se ilumina en un exposímetro de clase corriente (véase por
15. ejemplo G. O. Schenck en A. Schönberg: "Präparative organische Photochemie", editorial Springer, Göttingen 1958) a temperatura ambiente con un quemador de mercurio de alta presión (tipo Philipps HKP 125 vatios) durante 48
20. horas. La mezcla reaccional se elabora en forma corriente con lo que se obtiene un producto que consta aproximadamente de un 90% de trans-ciclopentadecen-(4)-ona-(1).

Ejemplo 18

- Se calientan 58 g de metilato sódico en 1 litro de tercibutanol a 60° y agitando fuertemente en una atmósfera
25. de oxígeno se mezcla con una solución de 160 g de éster del ácido metilsuccínico y 111,5 g de ciclododecanona



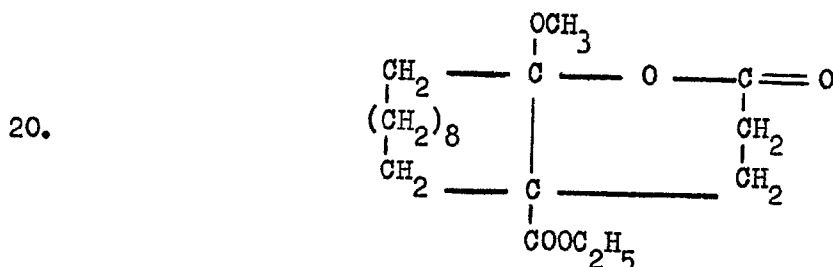
5. durante media hora. Se observa un incremento de temperatura hasta los 70°. Después de calentar 5 horas a reflujo se mezcla la solución enfriada con ácido clorhídrico al 20% hasta reacción ácida y el disolvente se elimina en un evaporador rotativo.

10. Se recoge el residuo en un disolvente adecuado, tal como éter, se agita la fase orgánica con agua hasta que queda exenta de cloruro y el producto reaccional se libera del disolvente. De esta forma se obtienen 124 g de un producto de condensación. Este semiéster, sin ulterior purificación, se calienta a 80-90° agitándolo fuertemente durante 2 horas, con 500 g de ácido polifosfórico para lo cual el compuesto orgánico se añade en porciones en el transcurso de una hora al ácido. El producto reaccional
15. obtenido se vierte en 2 litros de agua helada, de forma que la temperatura no suba por encima de los 50°, y finalmente se extrae con 500 cc de éter. De esta manera se obtienen 78 g de un producto de ciclización, que se calienta, refrigerando a reflujo durante 2 horas con 500 cc
20. de una potasa cáustica acuosa al 15%. Después de acidular con ácido clorhídrico al 20%, se obtienen, después de extraer con éter y destilar el producto reaccional liberado del disolvente, 60 g de una 14-metilbicyclo[10.3.0]pentadecen-[(12)]-ona-(13). Punt₂₀ de ebullición 121-124°/
25. 0,05, de Hg; $n_D^{20} = 1,5062$; $d_4 = 0,9583$; espectro infrarrojo = 1693 cm^{-1} (grupo carbonílico conjugado), 1635 cm^{-1} (doble enlace conjugado).



Ejemplo 19

5. Un matraz de 6 litros de capacidad, provisto de agitador, termómetro y refrigerante de reflujo, se llena con 508 g de 2-etoxi-carbonil-ciclododecanona-(1), que se prepara con un rendimiento del 96% por transformación de ciclododecanona con éster dietílico del ácido carbónico en presencia de metilato sódico bajo condiciones normales. 2400 cc de alcohol metílico y 514 g de éster metílico del ácido acrílico. Luego se adiciona en el transcurso de 45 minutos agitando a 12°, una solución de 30 g de metilato sódico en 300 cc del alcohol metílico. La mezcla reaccional se agita luego todavía durante 10 horas a temperatura ambiente. Por evaporación del disolvente se obtienen 729 g de un compuesto que después de la cristalización con éter de petróleo funde a 67-69° y muestra la siguiente estructura:
- 10.
- 15.



25. Al producto bruto obtenido se le añade agitando a 60-70° en el transcurso de 1 hora, una mezcla de 800 cc de sosa cáustica al 30% y 2000 cc de H₂O. La mezcla reaccional se calienta a reflujo a 80° durante 3 horas y se agita.



5. A la mezcla reaccional se adiciona a 80°, 200 g de hidruro de boro y sodio, y se agita durante 15 horas a 80°. Después de nueva adición de 100 g de hidruro de boro y sodio al 12% se sigue agitando a 80°, la mezcla reaccional durante 33 horas. La mezcla reaccional se acidula entonces a 80° lentamente con 1625 cc de H₂SO₄ al 50% y finalmente se extrae con 2000 cc de tolueno. El extracto se lava hasta neutralidad con agua. Por evaporación del disolvente se obtienen 487 g de la correspondiente delta-lactona con 15 átomos de carbono.
- 10.

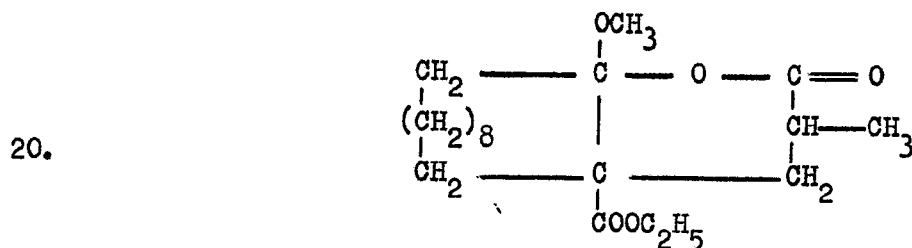
15. A la lactona (487 g) se le adicionan, agitando, 2400 g de ácido polifosfórico calentado a 50°. La mezcla reaccional se calienta a 95-97° durante 1 hora y se agita, después se vierte en 3000 CC de agua helada y se extrae con 500 cc de tolueno. El extracto se lava hasta neutralidad con agua. Por evaporación del disolvente a presión reducida se obtienen 440,5 g de un producto en bruto que se purifica mediante destilación fraccionada. Se obtienen 283 g de biciclo[10.3.0]pentadecen-[1(12)]-ona-(13) que
20. destila a 125-130°/0,03 mm de Hg, que muestra las siguientes cualidades físicas: punto de fusión = 29,5°; $n_D^{20} = 1,5278$; $d_4^{20} = 1,011$.

Ejemplo 20

25. En un matraz de 2 litros de capacidad, provisto de agitador, termómetro y refrigerador a reflujo se introducen 254,4 g (1 mol) de 2-etoxi-carbonil-ciclododecano-na-(1), 800 cc del alcohol metílico y 15 g de metilato



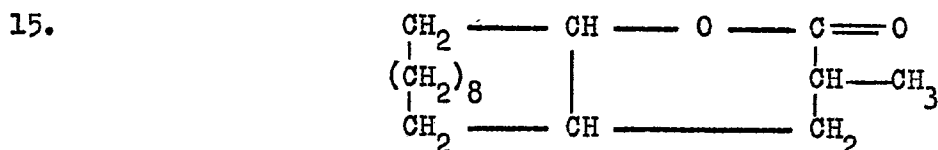
- sódico. Después se adicionan en el transcurso de 19 horas a 60° y agitando, 400 g de éster metílico del ácido metacrílico. La mezcla reaccional se sigue agitando todavía durante 6 horas a 60°, después el alcohol metílico se
5. evapora a presión reducida y el residuo se recoge en tolueno. La solución se diluye con agua, se acidula con 50 cc de ácido acético glacial, después se agita durante 10 minutos y finalmente se decanta. La fase orgánica se lava hasta neutralidad con agua. Por evaporación del
10. disolvente a presión reducida se obtienen así 318 g de un producto en bruto que se somete a una destilación fraccionada. Se obtienen 213 g de una fracción que destila a 116°/0,03 mm de Hg, que al dejarla reposar cristaliza. Por recristalización de esta fracción con 200 g de éter de petróleo se obtienen 100 g del éster que funde a
15. 97-101° de la fórmula



25. En un matraz de 2 litros de capacidad, provisto de agitador, termómetro y refrigerador a reflujo, se introducen los 100 g de éster obtenidos en 800 cc de agua y 100 cc de sosa cáustica al 30%. La mezcla reaccional se calienta a 80°, agitando, durante 4 horas.



- Finalmente a la mezcla reaccional se le adiciona a 80°, 50 g de hidruro de boro y sodio al 12% y se agita a 80° durante 7 horas. Después se añaden de nuevo 50 g de hidruro de boro y sodio y la mezcla reaccional se agita durante 14 horas a 80°. Después de otra adición de 50 g de hidruro de boro y sodio se sigue agitando la mezcla reaccional durante 34 horas a 80°. Después la mezcla reaccional se acidula a 80°, lentamente con 400 cc de ácido sulfúrico al 50% y se extrae con tolueno. La fase orgánica se lava hasta neutralidad con agua y finalmente se destila el disolvente a presión reducida. Se obtienen 77 g de lactona con el punto de fusión de 85-86° de la fórmula



20. 480 g de ácido polifosfórico se calientan a 50°, se añade la lactona (77 g) y la mezcla reaccional, agitando ocasionalmente se calienta durante 1 hora a unos 100°. Después la mezcla reaccional se vierte en 800 cc de agua helada y se extrae con 300 cc de tolueno. El extracto se lava hasta neutralidad con agua. Por destilación del disolvente a presión reducida se obtienen 69 g de un producto
25. en bruto, que purifica por destilación fraccionada. De esta forma se obtienen 48,5 g de 14-metilbicyclo[10.3.0]pen-



tadecen-[1(12)]-ona-(13) que destila a 109-112/0,03 mm de Hg, que muestra las siguientes propiedades físicas: punto de ebullición 110-112°/0,03 mm de Hg; $n_D^{20} = 1,5118$; $d_4^{20} = 0,9910$.

5.

Ejemplo 21

10.

58 g de metilato sódico se calientan a 60° con 1 litro de tercibutanol y agitando fuertemente en una atmósfera de nitrógeno se mezcla con una solución de 160 g de éster del ácido metilsuccínico y 111,5 g de ciclododecagona en el transcurso de media hora. Con ello se observa un incremento de temperatura de hasta 70°. Después de calentar durante 5 horas a reflujo, la solución enfriada se mezcla con ácido clorhídrico al 20% hasta reacción ácida y el disolvente se elimina en un evaporador rotativo.

15.

Se recoge el residuo en un disolvente adecuado, tal como éter, la fase orgánica se sacude con agua hasta que queda libre de cloruro y el producto reaccional se libera del disolvente. De esta forma se obtienen 124 g de un producto de condensación. Este semiéster, sin ulterior

20.

purificación, se calienta durante 2 horas agitando fuertemente con 500 cc de ácido polifosfórico a 80-90°, para lo cual el compuesto orgánico se adiciona al ácido en porciones durante 1 hora. El producto reaccional obtenido se vierte en 2 litros de agua helada de forma que la temperatura no sobrepase los 50° y se extrae con 500 cc de

25.

éter. De esta manera se obtienen 78 g de un producto de ciclización que se calienta, y que se enfría a reflujo duran-



- te 2 horas con 500 cc de una potasa cáustica acuosa al 15%. Después de acidular con ácido clorhídrico al 20% se obtiene tras extraer con éter y destilar el producto reaccional liberado del disolvente, 60 g de 14-metilbicyclo[10.3.0]pentadecen-[1(12)]-ona-(13). Punto de ebullición 121-124°/0,05 mm de Hg; $n_D^{20} = 1,5062$; $d_4^{20} = 0,9583$; espectro infrarrojo: 1693 cm^{-1} (grupo carbonílico conjugado), 1635 cm^{-1} (doble enlace conjugado).
- 5.

Ejemplo 22

10. 220,3 g (1 mol) de bicyclo[10.3.0]pentadecen-[1(12)]-ona-(13) se disuelven en 240 g (2,03 moles) de éster dietílico del ácido carbónico y se instilan gota a gota, agitando a 50-55° durante 2 horas, en una mezcla de 720 g (6,01 moles) de éster dietílico del ácido carbónico y 108 g de metilato sódico (2 moles). A un débil vacío de 80 mm de Hg se destila primero lentamente el metanol que surge y después el éster dietílico del ácido carbónico sobrante. Finalmente se diluye el producto reaccional líquido con tolueno y se agita durante 3 días a temperatura ambiente con 142 g (1 mol) de yoduro metílico. El producto reaccional en bruto liberado del disolvente se saponifica con sosa cáustica al 10%, se acidula con tolueno, se extrae la capa orgánica que precipita. Después de evaporar el disolvente, el producto reaccional en bruto se purifica por una destilación al vacío.
- 15.
- 20.
- 25.

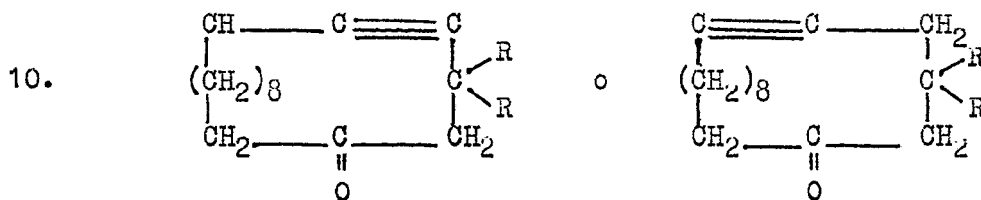
Rendimiento: 80 g de 14-metilbicyclo[10.3.0]pentadecen-[1(12)]-ona-(13). Constante: punto de ebullición 110-112°/0,03 mm de Hg; $n_D^{20} = 1,5118$; $d_4^{20} = 0,9910$.

84 564



o bien 3-metil-cis o trans-ciclopentadecen-(5)-ona-(1) o mezclas de estas cetonas se hidrogenan a presión barométrica o presión elevada bajo utilización de níquel Raney o metales nobles como catalizadores.

- 5. 4.- Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, para la preparación de cetonas cíclicas insaturadas, caracterizado porque compuestos de las fórmulas



- 15. en las que cada uno de los símbolos R significa hidrógeno o el radical metílico, se hidrogenan catalíticamente para obtener las cetonas saturadas correspondientes.

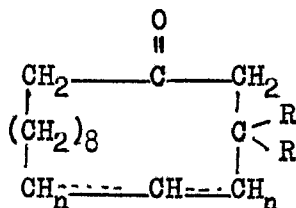
- 5.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque ciclopentadecin-(4)-ona-(1) o bien 3-metil-ciclopentadecin-(4)-ona-(1) se hidrogenan mediante níquel Raney como catalizador.

- 20. 6.- Procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado porque ciclopentadecin-(5)-ona-(1) o bien 3-metil-ciclopentadecin-(5)-ona-(1) se hidrogena mediante níquel Raney como catalizador.

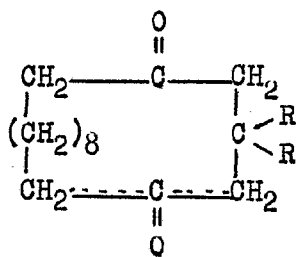
- 7.- Procedimiento, según las reivindicaciones prece-



5. dentes, para la preparación de cetonas insaturadas de la fórmula



10. en la que cada uno de los símbolos R significa hidrógeno o el radical metílico y uno de los símbolos n el número 1 y el otro el número 2, y en la que el doble enlace muestra configuración cis y/o trans, caracterizado porque una bicetona de la fórmula



15. en la que
R posee la significación arriba definida
se reduce parcialmente y el cetoalcohol obtenido se trata con reactivos ácidos desdobladores de agua.

20. 8.- Procedimiento, según la reivindicación 7, caracterizado porque la reducción de la dicetona mediante hidrogenación catalítica con níquel Raney como talalizador se realiza a temperatura ambiente y presión barométrica o presión elevada bajo utilización de un mol de hidrógeno sobre cada mol

25.

3A 952A



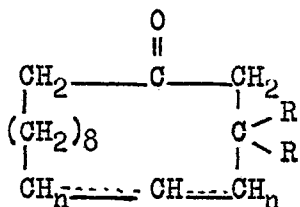
de dicetona y el cetoalcohol obtenido se trata con un reactivo ácido.

9.- Procedimiento, según la reivindicación 8, caracterizado porque la hidrogenación se realiza en medio alcalino.

5. 10.- Procedimiento, según la reivindicación 7, caracterizado porque la reducción de la dicetona mediante hidrogenación catalítica por medio de un metal noble como catalizador se realiza a temperatura ambiente y presión barométrica o presión elevada, eventualmente en medio ácido, bajo utilización de un molde hidrógeno sobre cada mol de dicetona y el cetoalcohol obtenido o bien su emicetal formado como producto intermedio se trata con un reactivo ácido.

15. 11.- Procedimiento, según la reivindicación 8 o 10, caracterizado porque se utiliza como reactivos ácidos, un ácido mineral, como por ejemplo ácido bórico, ácido fosfórico o ácido sulfúrico, o una sal ácida por ejemplo bisulfato potásico o bifosfato potásico o un ácido sulfónico aromático, por ejemplo ácido p-toluensulfónico.

20. 12.- Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, para la preparación de cetonas insaturadas de la fórmula

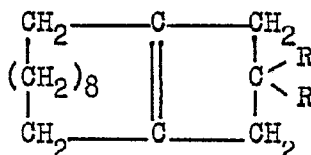


348564



en la que cada uno de los símbolos R significa hidrógeno o el radical metílico y uno de los símbolos X significa un grupo hidroxílico y el otro hidrógeno, caracterizado porque un hidrocarburo bicíclico insaturado de la fórmula

5.



10. en la que cada uno de los símbolos R significa hidrógeno o el radical metílico, se oxida bajo desdoblamiento del doble enlace.

14.- Procedimiento, según la reivindicación 13, caracterizado porque la oxidación del hidrocarburo bicíclico insaturado se realiza mediante ozonización del último y desdoblamiento reductivo del producto de ozonización obtenido.

15.- Procedimiento, según la reivindicación 14, caracterizado porque la ozonización se realiza en alcoholes, por ejemplo metanol y el producto de ozonización se trata con agentes reductores de peróxido de hidrógeno, por ejemplo sulfito sódico.

20. 16.- Procedimiento, según la reivindicación 14, caracterizado porque el desdoblamiento reductivo del producto de ozonización se realiza mediante trifenilfosfina o mediante hidrogenolisis con catalizador de paladio-carbono.



17.- Procedimiento, según la reivindicación 13, caracterizado porque la oxidación del hidrocarburo bicíclico insaturado se realiza mediante permanganato potásico.

5. 18.- Procedimiento, según la reivindicación 13, caracterizado porque la oxidación del hidrocarburo bicíclico insaturado se realiza mediante epoxidación del último, hidrólisis del epóxido y reacción del alfa,beta-glicol bicíclico saturado obtenido con un agente de oxidación desdoblador de alfa,beta-glicol, por ejemplo permanganato potásico, tetraacetato de plomo o ácidos perhalogenados.

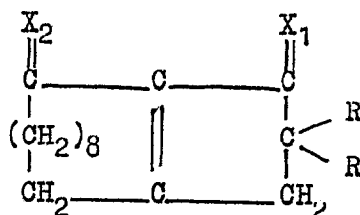
10.

19.- Procedimiento, según la reivindicación 13, caracterizado porque la oxidación del hidrocarburo bicíclico insaturado se realiza mediante autooxidación fotosensibilizada del último mediante oxígeno molecular en presencia de sensibilizadores portadores de oxígeno y tratamiento de la mezcla obtenida de peróxidos de hidrógeno con un ácido Bronstedt- o Lewis-, o con calor, o con un reactivo, que es transformable desde una fase de oxidación interior a una superior, por ejemplo FeSO_4 .

15.

20.- Procedimiento, para la preparación de hidrocarburos bicíclicos insaturados de la fórmula indicada en la reivindicación 13, caracterizado porque una cetona bicíclica insaturada de la fórmula

20.



348564

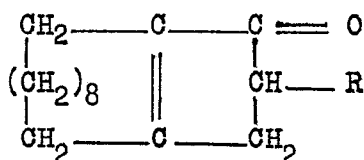


en la que cada uno de los símbolos R significa hidrógeno o el radical metílico y X₁ y X₂ significan oxígeno o dos átomos de hidrógeno,

5. se hidrogena mediante níquel Raney como catalizador, a temperatura ambiente y presión barométrica o presión elevada eventualmente en medio alcalino, bajo utilización de dos moles de oxígeno sobre cada mol de cetona insaturada y el alcohol bicíclico saturado obtenido se trata con un reactivo ácido que ocasiona el desdoblamiento de agua y la isomerización del doble enlace originado.
- 10.

- 21.- Procedimiento, según la reivindicación 20, caracterizado porque como reactivo ácido se utiliza un ácido inorgánico, por ejemplo ácido sulfúrico o ácido fosfórico, o una sal ácida, por ejemplo bisulfato potásico, o un ácido sulfónico aromático, por ejemplo ácido p-toluensulfónico o una mezcla de un ácido inorgánico con un ácido orgánico por ejemplo una mezcla de ácido acético y ácido sulfúrico.
- 15.

- 22.- Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, para la preparación de cetonas bicíclicas insaturadas de la fórmula
- 20.

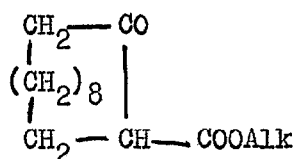


en la que



R significa hidrógeno o el radical metílico, caracterizado porque se hace reaccionar la ciclododecanona con un carbonato dialquílico, el éster de ácido alfa-cetocarboxílico obtenido de la fórmula

5.

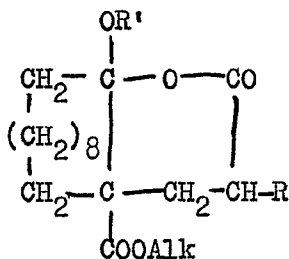


en la que

Alk significa un radical alquílico inferior, se hace reaccionar en medio alcalino con un ácido de la fórmula $\text{CH}_2 = \text{CR} - \text{COOR}'$,

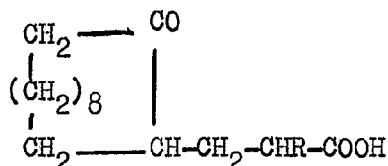
en la que R significa hidrógeno o el radical metílico y R' un radical alquílico inferior, para obtener un éster de la fórmula

15.



20. el éster se saponifica alcalinamente, el ácido cetocarboxílico obtenido de la fórmula

25.

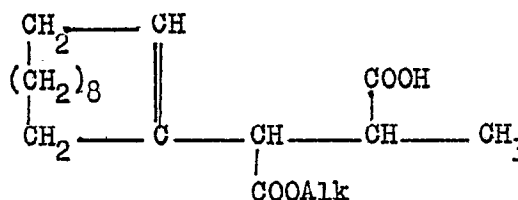




se reduce para formar el ácido hidroxicarboxílico correspondiente, el último se lactoniza y la lactona obtenida se trata con un agente desdoblador de agua.

- 23.- Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, para la preparación de 14-metil-biciclo-[10.3.0]-pentadecen-[1(12)]-ona-(13), caracterizado porque se lleva a reacción en medio alcalino, ciclododecanona con un éster alquílico de ácido metilsuccínico, se cicliza el monoéster de ácido ciccarboxílico obtenido de la fórmula

10.

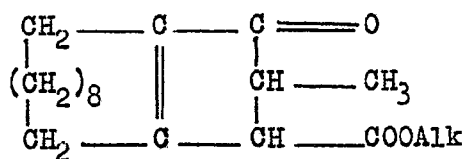


15.

en la que

Alk representa un radical alquílico inferior, y el beta-cetoéster obtenido de la fórmula

20.



se saponifica y descarboxila.

- 24.- Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, para la preparación de 14-metil-biciclo[10.3.0]-pentadecen-[1(12)]-ona-(13), caracterizado porque biciclo[10.3.0]-

34 3564

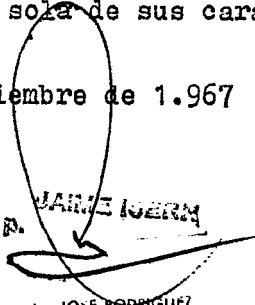


pentadecen-[1(12)]-ona-(13) se transforma mediante reacción con una base orgánica en la enamina correspondiente, esta última se hace reaccionar con un haluro alquílico y a continuación se trata con un agente regenerador del grupo carbonílico.

5. 25.- Procedimiento para la preparación de cetonas cíclicas saturadas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de cuarenta y tres páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

10. Madrid, a 7 de diciembre de 1.967
p. a.

F. R.  J. R. RODRIGUEZ

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ