

RAN 6600/3



Handwritten text: "S.I.S.F." written vertically in a stylized, slanted font.

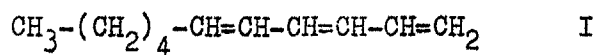
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN HIDROCARBURO UNDECATRIÉNICO" a favor de la firma francesa SOCIÉTÉ ANONYME DES ETABLISSEMENTS ROURE-BERTRAND FILS & JUSTIN DUPONT, residente en GRASSE (Francia), Avenue Pierre Sémard 27.

=.=

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de un hidrocarburo undecatriénico de la fórmula

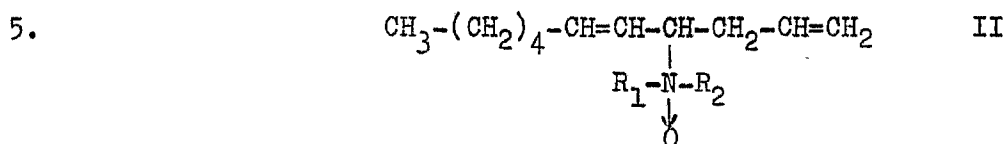


5. y en particular el nuevo isómero di-cis de un undecatrieno de esta índole, es decir, de undecatrieno-1,3(cis),5(cis), que se distingue por propiedades odoríferas particularmente valiosas (olor de gálbano). El invento se refiere además a composiciones perfumadas que contienen dicha isómero di-cis



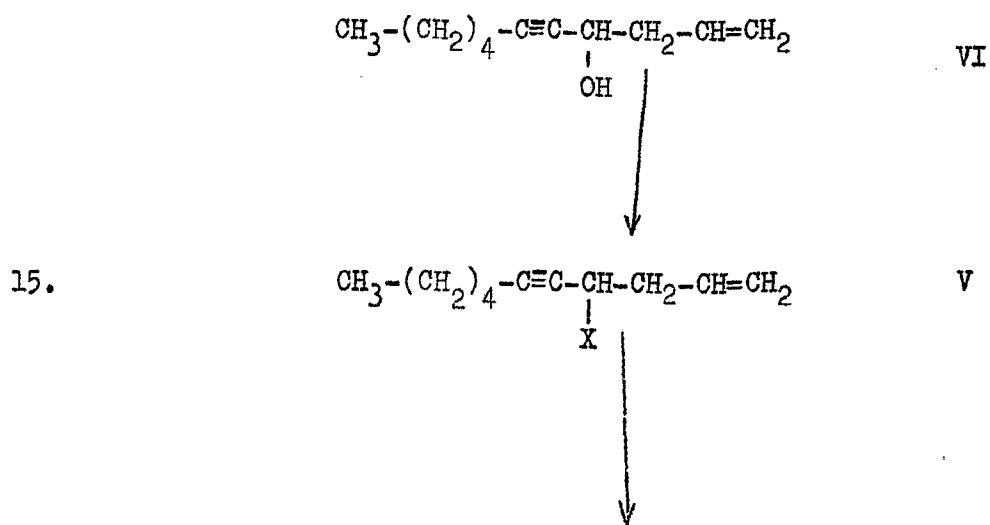
como agente olfatorio.

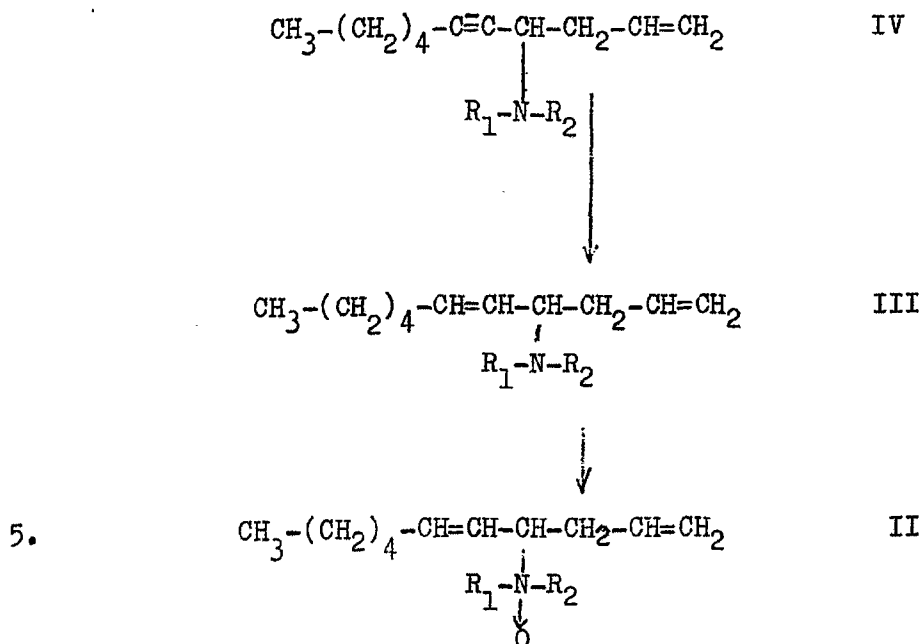
El procedimiento según este invento comprende someter a pirólisis un compuesto de la fórmula general II (de preferencia, el isómero 5-cis respectivo)



donde R_1 y R_2 son cada uno un grupo inferior de alquilo o arilo (en especial, cada uno un grupo de metilo).

10. De preferencia, los compuestos de la fórmula II se producen a partir de un undeceninol de la fórmula VI, según el esquema reaccional siguiente:





En estas fórmulas, R_1 y R_2 tienen el mismo significado que antes. X es un átomo de halógeno (en especial, un átomo de bromo o de cloro) o un grupo hidroxílico esterificado, fácil de aminolizar (por ejemplo, un grupo hidroxílico que esté esterificado por un ácido sulfónico alifático o aromático, como el grupo mesiloxílico o tosiloxílico).

10. La conversión de un compuesto de la fórmula VI en un compuesto de la fórmula II puede efectuarse por métodos ya de sí conocidos.

La sustitución del grupo hidroxílico del alcohol



= 4 =

VI por un átomo de halógeno, para producir un compuesto halogenado V, puede efectuarse de manera convencional, por tratamiento del alcohol VI con un agente halogenante (como, por ejemplo, el tribromuro de fósforo), en presencia de un disolvente

5. (como el benceno) y a temperatura de reflujo.

El cambio del sustituyente X del compuesto V por el grupo amínico NR_1R_2 , para producir la amina terciaria VI, puede realizarse igualmente de manera convencional, por tratamiento del compuesto V con una amina secundaria HNR_1R_2 , en presencia,

10. si se quiere, de un disolvente (como el benceno).

La hidrogenación parcial del enlace acetilénico del compuesto IV, para obtener el dieno III, puede realizarse en presencia de un catalizador de hidrogenación de eficacia selectiva, como el llamado catalizador Lindlar (un catalizador de paladio parcialmente desactivado por plomo, con el que pueden hidrogenarse enlaces triples sin afectar a los enlaces dobles presentes en el compuesto de partida u originados durante la hidrogenación), por ejemplo en presencia de un catalizador

15. de paladio-carbonato cálcico parcialmente desactivado por plomo (véase Helvética Chimica Acta, 1952, 35, 446). Como producto principal de esta hidrogenación catalítica parcial se

20. obtiene un dieno con configuración 5-cis.

La oxidación de la amina III para producir el aminoóxido II puede efectuarse según métodos conocidos, de con-



veniencia por tratamiento de la amina III con exceso de peróxido de hidrógeno acuoso (por ejemplo, al 30%), a temperaturas entre unos 10° y la temperatura ambiente.

- El exceso de peróxido de hidrógeno puede descomponerse una vez terminada la reacción; por ejemplo, añadiendo
5. óxido de platino. Después de separar por filtración el óxido de platino y de concentrar la solución, de conveniencia a temperaturas no superiores a 40°C, el aminoóxido II puede someterse a pirólisis en forma bruta.
10. La pirólisis del aminoóxido II para producir un trieno I puede efectuarse con disolvente o sin él, a temperaturas hasta unos 160°C (por ejemplo, entre unos 100 y 150°C), de conveniencia bajo presión reducida (por ejemplo, a unos 5-25 mm de Hg). En calidad de disolventes pueden usarse, por
15. ejemplo: los alcanoles inferiores, como el metanol; los éteres cíclicos, como el dioxano o el tetrahidrofurano; el sulfóxido de dimetilo; o las mezclas de tales disolventes con agua (por ejemplo, mezclas de agua con tetrahidrofurano o con sulfóxido de dimetilo).
20. Los compuestos de la fórmula I, y en especial el undecatrieno-1,3(cis),5(cis) isómero, pueden usarse en perfumería en virtud del característico olor de gálbano. Con tal fin, los agentes olfatorios pueden incorporarse de manera convencional a composiciones que contengan perfume.



En los ejemplos que siguen, las temperaturas están indicadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1

- a) Se añaden 7 g de piridina a 70,5 g (0,425 moles) de undecen-1-in-5-ol-4 y la mezcla obtenida se agrega en el curso de una hora a una solución de 0,156 moles de tribromuro de fósforo y 0,8 cc de piridina en 425 cc de benceno anhidro y luego se calienta en reflujo. Después de la elaboración final ordinaria, se obtienen 86 g de un producto bruto, del que, por rectificación bajo 1 mm, se obtienen 60 g de 4-bromo-undecen-1-ina-5 (rendimiento, 62 %). Punto de ebullición, 75-78°/1 mm.
- b) Se añaden 60 g (0,26 moles) de 4-bromo-undecen-1-ina-5 a una solución de 35 g (0,78 moles) de dimetilamina en 250 cc de benceno. Se forma en seguida un precipitado. Se deja reposar la mezcla a la temperatura ambiente durante 72 horas, se separa el precipitado formado de bromhidrato de dimetilamina y se lo lava con benceno. Las soluciones benecénicas se lavan varias veces con ácido clorhídrico al 10 % y con agua, para extraer la 4-dimetilamino-undecen-1-ina 5 formada. Las soluciones ácidas, que contienen el clorhidrato de dicha amina, se tratan con un exceso de solución de sosa 10-n y se extraen a fondo con éter dietílico. Después de la



elaboración final ordinaria, se obtienen por último 28 g de 4-dimetilamino-undecen-1-ina-5 (rendimiento 55,8 %).

- c) Se disuelve en éter de petróleo la 4-dimetilamino-undecen-1-ina-5 obtenida y se hidrógena la solución en presencia de catalizador de Lindlar. Se obtiene así, con un rendimiento del 80 % a lo menos, el 4-dimetilamino-undecadieno-1,5(cis).
- 5.

Espectro infrarrojo:

- \vee (C-N) a 1041 cm^{-1}
10. \curvearrowright (C=O) a 1639 cm^{-1}
- Υ (-CH=CH₂) a 910 y 992 cm^{-1}
- Υ (-CH=CH-cis) a 676 cm^{-1}

- d) Agitando y a temperaturas entre 0 y -5°, se añaden en el curso de 30 minutos 0,15 moles de superóxido de hidrógeno (o sea 27 cc de una solución 22-n) a 10,5 g (0,054 moles) de 4-dimetilamino-undecadieno-1,5-(cis). Se deja que la mezcla asuma la temperatura ambiente en el curso de unas 3 horas y luego se la mantiene en agitación constante durante 16 horas. Se obtiene así una solución homogénea. Se descompone el H₂O₂ excedente con la adición de pequeñas cantidades de óxido de platino en el curso de 5 horas y luego se elimina por filtración el óxido de platino. La solución acuosa obtenida se concentra bajo presión reducida, a temperatura no superior a 40°. Se obtienen 12 g de N-óxido bruto
- 15.
- 20.
25. de 4-dimetilamino-undecadieno-1,5(cis).



- e) Se calientan a temperatura de 100 a 150°, bajo presión de 5 mm, 12 g de N-óxido bruto de 4-dimetilamino-undecadieno-1,5(cis). Se obtiene así un destilado de 6,6 g, que se recoge en éter de petróleo. Se lava la solución de éter de petróleo con ácido clorhídrico diluido, con solución de bicarbonato y con agua y luego se la seca. Después de destilar, se obtienen 5,5 g de undecatrieno-1,3,5 bruto. Rendimiento, 82 % (respecto a la 4-dimetilamino-undecen-1-inalbano muy fuerte, está constituido principalmente por el isómero di-cis, o sea el undecatrieno-1,3(cis),5(cis). El producto así obtenido está suficientemente puro para fines de perfumeria.
- 5.
- 10.

- Puede obtenerse un producto analíticamente puro purificando el trieno así: se filtra el trieno obtenido (5,5 g) por una columna de 12 g de gel de sílice y se eluye con éter de petróleo. Por último, el producto eluido se purifica todavía mediante cromatografía gaseosa preparativa.
- 15.

Espectro ultravioleta:

20. $\lambda_{\max} = 267 \text{ m}\mu \quad \epsilon_{\max} = 57400$
- $\lambda_{\max} = 266 \text{ m}\mu \quad \epsilon_{\max} = 77800$
- $\lambda_{\max} = 277 \text{ m}\mu \quad \epsilon_{\max} = 60000$



EJEMPLO 2

Pued. formarse una composición odorífera
que contiene undecatrieno-1,3-(cis),5(cis) combinando:

	Esencia de limón	100 g
5.	Esencia de Petit-Grain	50 g
	Esencia de madera de guayaco	50 g
	Esencia de araucaria	50 g
	Terpenos de la esencia de naranja	50 g
	Esencia de jazmín (absoluta)	50 g
10.	Esencia de rosa (absoluta)	20 g
	Esencia de azahar (absoluta)	50 g
	Hidroxicitronelal	150 g
	Citral	50 g
	Undecatrien-1,3(cis),5(cis)	2 g
15.	Eter enólico de la tetrametilacetil- ciclohexanona	78 g
	Ftalato de dietilo	300 g



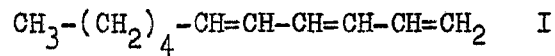
= 10 =

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 3840/67 del 15.3.67.

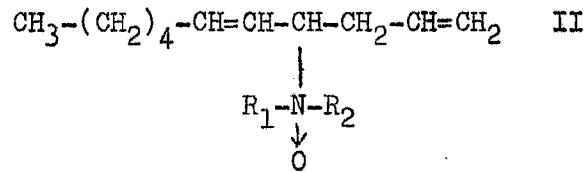
5.

1. Procedimiento para la preparación de un hidrocarburo undecatriénico de la fórmula



caracterizado por someterse a pirólisis un compuesto de la fórmula

10.



donde

15.

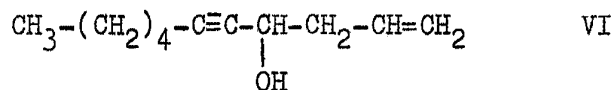
R_1 y R_2 significan cada una un grupo inferior de alquilo o arilo.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse el isómero 5-cis de un compuesto de la fórmula II

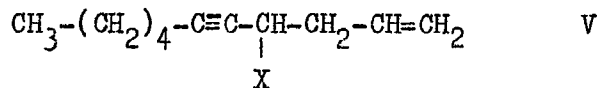


3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que R_1 y R_2 significan cada uno un grupo metílico

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que el compuesto de la fórmula II se prepara haciendo reaccionar un alcohol de la fórmula



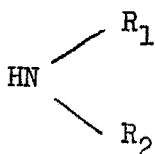
10. con un agente de halogenación o de esterificación, para producir un compuesto de la fórmula



donde

15. X significa un átomo de halógeno o un grupo hidroxílico esterificado, haciendo reaccionar el compuesto obtenido con una amina de la fórmula general

20.

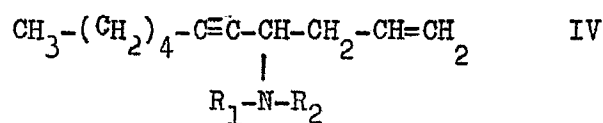


donde



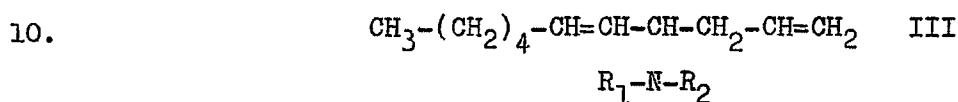
= 12 =

R_1 y R_2 tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes,
para formar una amina de la fórmula general



5. donde

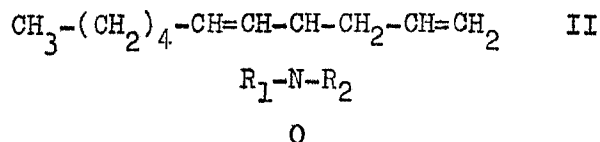
R_1 y R_2 tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes,
hidrogenando catalíticamente dicha amina, para formar un compuesto de la fórmula general



donde

R_1 y R_2 tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes,

15. y oxidando el producto de hidrogenación obtenido, para convertirlo en el respectivo N-óxido de la fórmula



20. donde

R_1 y R_2 tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.



5. Procedimiento para la preparación de un hidrocarburo undecatriénico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 13 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid a 14 de Marzo de 1968

p.a.

JAIME ISEGG

EMISSO: JOSÉ RODRIGUEZ